

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 767 256**

51 Int. Cl.:

**C08F 230/08** (2006.01)

**C09D 143/04** (2006.01)

**C08F 220/14** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **20.11.2015 PCT/EP2015/077213**

87 Fecha y número de publicación internacional: **09.06.2016 WO16087232**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **20.11.2015 E 15798404 (8)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **06.11.2019 EP 3227351**

54 Título: **Copolímero y agente de recubrimiento pigmentado que contiene el copolímero**

30 Prioridad:

**02.12.2014 EP 14195897**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:

**17.06.2020**

73 Titular/es:

**BASF COATINGS GMBH (100.0%)  
Glasuritstrasse 1  
48165 Münster, DE**

72 Inventor/es:

**POPPE, ANDREAS;  
LÖW, NORBERT;  
CORTEN, CATHRIN;  
SCHNIEDERS, BRITTA y  
HU, WEI QIU**

74 Agente/Representante:

**CARVAJAL Y URQUIJO, Isabel**

**ES 2 767 256 T3**

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín Europeo de Patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre Concesión de Patentes Europeas).

## DESCRIPCIÓN

Copolímero y agente de recubrimiento pigmentado que contiene el copolímero

5 La presente invención se refiere a un copolímero especial (A) así como a un agente de recubrimiento pigmentado, a base de disolvente que contiene el copolímero especial (A). El copolímero (A) puede obtenerse mediante copolimerización de una mezcla de monómeros olefinicamente insaturados (a) en al menos un disolvente orgánico y en presencia de al menos un iniciador, conteniendo la mezcla de los monómeros (a) del 10 al 60 % en moles de al menos un monómero especial (a1) con un grupo vinilsilano. La presente invención se refiere además a un procedimiento para la producción de un recubrimiento multicapa con el uso del agente de recubrimiento pigmentado, a base de disolvente, así como a los recubrimientos multicapa así producidos.

10 **Estado de la técnica**

Los agentes de recubrimiento pigmentados, a base de disolvente conocidos, en particular las denominadas pinturas de base conocidas en principio, se emplean por ejemplo en la industria automovilística para la producción de recubrimientos multicapa colorantes y/o de efecto o pinturas. En particular, pinturas multicapa, en los que se aplica una pintura transparente sobre la capa de pintura de base, presentan buenas propiedades técnicas de aplicación.

15 Las exigencias continuamente crecientes del mercado, en particular las exigencias de los fabricantes de automóviles y sus clientes, requieren sin embargo un perfeccionamiento constante del nivel técnico y estético alcanzado hasta el momento.

Además de las exigencias técnicas y estéticas en cuanto a las pinturas, gana importancia hoy en día, no obstante, también el perfil ecológico que cada vez más importante de los agentes de recubrimiento empleados en la producción de pinturas, tales como por ejemplo pinturas de base. Representa un desafío particular, conciliar las propiedades técnicas de aplicación requeridas de las pinturas con una producción respetuosa con el medio ambiente de estas pinturas o los agentes de recubrimiento en los que se basan.

25 Una de las propiedades técnicas de aplicación más relevantes de los agentes de recubrimiento pigmentados, tales como pinturas de base y de recubrimientos producidos a partir de los mismos, es por ejemplo la buena adherencia de capa intermedia del recubrimiento respectivo en la pintura multicapa. En particular se menciona la adherencia de la capa de pintura de base, en concreto, por un lado sobre sustratos o recubrimientos dispuestos por debajo, pero, por otro lado, también a capas de pintura transparente aplicadas sobre la misma. Tanto en la pintura original (OEM) de automóviles como en el contexto de la pintura de reparación de automóviles, alcanzar una adherencia satisfactoria representa un objetivo no siempre fácil de alcanzar. A este respecto, puede ser problemática principalmente la adherencia entre la pintura de base empleada en la pintura de reparación y la pintura original.

30 Es de una importancia igualmente elevada la resistencia a desprendimiento de piedras de una pintura multicapa, es decir, la resistencia de una pintura contra piedras que golpean con alta velocidad sobre la superficie de pintura. Puesto que, en uso, las pinturas de automóvil están muy expuestas precisamente a este desprendimiento de piedras.

35 Una propiedad igualmente relevante de pinturas multicapa, que incluye en particular en su resistencia mecánica, es la dureza de la estructura multicapa. Además de la capa de pintura transparente, en este contexto representa un factor de influencia relevante, por ejemplo, también la capa de pintura de base dispuesta por debajo.

40 De nuevo es más desafiante conseguir un perfil de propiedades equilibrado, es decir, alcanzar al mismo tiempo resultados satisfactorios en cuanto a todas las propiedades requeridas. Entonces, naturalmente, no satisfacer solamente también solo una especificación, significa que la pintura multicapa respectiva no cumple los requisitos en conjunto.

45 En el estado de la técnica se conocen numerosos agentes de recubrimiento pigmentados, en particular pinturas de base, que presentan buenas propiedades técnicas de aplicación. Por regla general, estos agentes de recubrimiento contienen un polímero como aglutinante y un reticulante. Como reticulante se emplean con frecuencia resinas de melamina, por ejemplo resinas de reticulación monoméricas tales como hexa(metoximetil)melamina (HMMM) o melaminas eterificadas mixtas. El empleo de estos reticulantes en cantidades no insignificantes es forzosamente necesario en muchos casos para conseguir buenas propiedades técnicas de aplicación.

50 A este respecto, es problemático que el empleo de tales resinas de melamina, debido al formaldehído contenido en esta resina, conlleve una carga ecológica no insignificante. El perfil ecológico ya mencionado de estos agentes de recubrimiento es, por lo tanto, muy digno de mejora.

Es decir, sería ventajoso un agente de recubrimiento pigmentado, en el que al menos en parte, si no totalmente,

5 puede prescindirse del empleo de resinas de melamina, que, en cambio, a pesar de las propiedades técnicas de aplicación requeridas, presenta en particular una buena adherencia de capa intermedia, resistencia a desprendimiento de rocas y dureza. A este respecto, los posibles componentes de sustitución de resinas de melamina deberían estar diseñados, por un lado, de modo que puedan satisfacer asimismo las propiedades  
 10 ventajas fundamentales de las resinas de melamina. Por otro lado, en cambio, el tipo de tales componentes debería seleccionarse de modo que, además, no resulten influencias negativas sobre otras propiedades de una pintura. Entonces, de manera conocida, componentes variados, en función del tipo y cantidad empleada, pueden llevar, por ejemplo, a incompatibilidades, que pueden conllevar únicamente un perfil de propiedades negativo. De nuevo, sería más ventajoso, si los materiales de partida empleados para la producción de los componentes de  
 15 sustitución se encuentran fácilmente accesibles y pueden obtenerse de forma económica. De esta manera, podrían conseguirse al mismo tiempo fines ecológicos y económicos.

La provisión de un componente de este tipo, que puede emplearse como constituyente de un agente de recubrimiento pigmentado, significaría por lo tanto que el agente de recubrimiento pigmentado correspondiente reúne las propiedades técnicas de aplicación requeridas de las pinturas producidas a partir del mismo con una  
 20 producción más respetuosa con el medio ambiente y más económica de las pinturas.

El documento US 5.886.125 divulga pinturas transparentes, que contienen un copolímero, que se produce con el uso de un monómero que contiene grupos vinilsilano. El copolímero se produce en disolventes orgánicos. En agentes de recubrimiento tales como pinturas transparente, se emplea además de agentes de reticulación tales como resinas de melamina como aglutinante principal.

25 El documento US 2003/0170468 A1 divulga pinturas transparentes, que contienen asimismo un copolímero, que se produce con el uso de un monómero con función vinilsilano en disolventes orgánicos. Las pinturas transparentes contienen el copolímero preferentemente hidroxifuncional como aglutinante principal. Adicionalmente, como reticulante, está contenida en particular una resina de melamina.

Los documentos EP 0419669 A1 y EP 0318880 A1 divulgan un copolímero silanizado y su empleo en agentes de recubrimiento. El agente de recubrimiento se emplea explícitamente para la producción de recubrimientos de cubierta. El agente de recubrimiento contiene el copolímero junto a una resina hidroxifuncional como aglutinante principal.

30 El documento EP 1 092 757 A1 divulga composiciones endurecibles, que contienen un oligómero de acriloxisilano con un peso molecular medio bajo. El oligómero de acriloxisilano se obtiene mediante polimerización de un monómero con función vinilsilano así como de un monómero de (met)acrilato a temperaturas de 100 a 500 °C. El endurecimiento de estas composiciones tiene lugar mediante la humedad del aire o mediante calentamiento hasta temperaturas superiores a 70 °C.

35 El documento EP 0 997 511 A1 divulga composiciones de recubrimiento con alto cuerpo sólido, que contienen un compuesto que contiene carboxilo, un poliepóxido así como un copolímero silanizado. Este copolímero silanizado contiene además un monómero con función vinilsilano así como monómeros de (met)acrilato un monómero adicional en forma de N-metilol(met)acrilamidalquil éter. El empleo del N-metilol(met)acrilamidalquil éter lleva a una adherencia mejorada en el repinte.

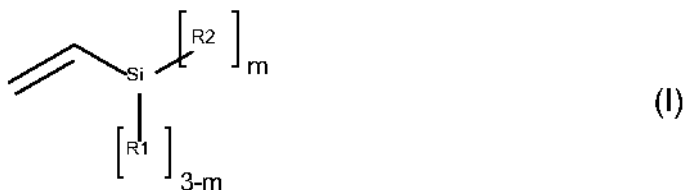
### Objetivo

40 Por consiguiente, la presente invención se basaba en el objetivo de proporcionar un componente mediante cuyo empleo pueda producirse un agente de recubrimiento pigmentado a base de disolvente, en el que puede prescindirse en parte o incluso totalmente del empleo de resinas de melamina. Al mismo tiempo, el empleo del agente de recubrimiento para la producción de pinturas multicapa, llevará en cambio, a excelentes propiedades técnicas de aplicación de la pintura multicapa. En particular se conseguirá al mismo tiempo una excelente  
 45 adherencia de capa intermedia de la capa producida mediante el empleo del agente de recubrimiento, una buena resistencia al desprendimiento de piedras así como una alta dureza de la pintura multicapa. Estas propiedades se conseguirán en particular en el ámbito de la pintura OEM, de manera preferente adicionalmente también en el contexto de la pintura de reparación de automóviles.

### Solución

50 Se descubrió que los objetivos mencionados anteriormente podían conseguirse mediante un copolímero (A) con una temperatura de transición vítrea  $T_g$  de al menos -30 °C, medida de acuerdo con la norma DIN 53765:1994-03, que puede obtenerse mediante copolimerización de una mezcla de monómeros olefínicamente insaturados (a) en al menos un disolvente orgánico y en presencia de al menos un iniciador, en el que la mezcla que va a polimerizarse de los monómeros (a) comprende

(a1) del 10 al 60 % en moles de al menos un monómero de la siguiente fórmula (I)



con

R<sub>1</sub> = alcoxi C<sub>1</sub> a C<sub>4</sub>, R<sub>2</sub> = alquilo C<sub>1</sub> a C<sub>4</sub> y m = 0 a 2,

y

(a2) del 40 al 90 % en moles de al menos un monómero olefínicamente insaturado seleccionado del grupo que consiste en monómeros de fórmulas H<sub>2</sub>C=CH-(C=O)-O-R<sub>x</sub> y H<sub>2</sub>C=C(CH<sub>3</sub>)-(C=O)-O-R<sub>x</sub>, en donde R<sub>x</sub> es un resto alquilo con 1 a 20 átomos de carbono, y en donde

la suma de los porcentajes molares de los monómeros (a1) y (a2), con respecto a la cantidad total molar de monómeros empleados (a), asciende al menos al 90 % en moles,

y en donde la copolimerización se lleva a cabo a una temperatura de 60 a 200 °C y a una presión de al menos 2 bar,

y en donde la mezcla que va a polimerizarse de los monómeros (a) se compone de monómeros (a1) y (a2),

y en donde el copolímero (A) presenta un peso molecular promedio en peso M<sub>w</sub> de 3.000 a 15.000 g/mol, medido tal como se describe en la descripción.

El copolímero (A) mencionado anteriormente se denomina en consecuencia también copolímero de acuerdo con la invención y es por consiguiente objeto de la presente invención. Formas de realización preferidas del copolímero de acuerdo con la invención se desprenden de la descripción que sigue más adelante así como de las reivindicaciones dependientes.

Además, es objeto de la presente invención un agente de recubrimiento pigmentado a base de disolvente y un procedimiento para la producción de una pintura con el uso de este agente de recubrimiento.

En particular, es objeto de la presente invención un procedimiento para la producción de una pintura multicapa, en el que

(1) se aplica al menos una pintura de base sobre un sustrato,

(2) a partir de la pintura de base aplicada en la etapa (1) se forma una película polimérica,

(3) sobre la capa de pintura de base así obtenida se aplica al menos una pintura transparente y a continuación

(4) se endurece la capa de pintura de base junto con la pintura transparente aplicada en la etapa (3),

caracterizado por que como pintura de base se emplea un agente de recubrimiento de acuerdo con la invención.

Además, es objeto de la presente invención una pintura, en particular pintura multicapa, que se produjo mediante el procedimiento de acuerdo con la invención.

Además, un sustrato, que está recubierto con una pintura de acuerdo con la invención, en particular pintura multicapa, es objeto de la presente invención.

No en último lugar, también el uso del copolímero de acuerdo con la invención (A) para la mejora de las propiedades mecánicas de pinturas multicapa, en particular de la adherencia de capa intermedia, de la resistencia a desprendimiento de rocas y dureza de tales pinturas multicapa, es objeto de la presente invención.

Se descubrió que mediante el empleo del copolímero (A) se obtiene un agente de recubrimiento pigmentado, que debido al posible empleo de resinas de melamina y la evitación resultante de ello de emisiones de formaldehído, presenta un perfil ecológico claramente mejorado y, a pesar de ello, en el caso del uso para la producción de pinturas, presenta excelentes propiedades técnicas de aplicación. A esto se añade que los monómeros empleados de fórmula (I) en la producción del copolímero (A) se encuentran claramente más fácilmente accesibles y son más económicos, que otros monómeros olefínicamente insaturados que contienen grupos silano tales como por ejemplo acril- o metacriloxialquilsilanos tal como el 3-metacriloxipropiltrimetoxisilano empleado con frecuencia. De esta manera se combina la calidad técnica de aplicación con ventajas ecológicas y económicas.

## Descripción

A continuación se describen en primer lugar la pintura multicapa de acuerdo con la invención así como el procedimiento para su producción.

Las pinturas multicapa de acuerdo con la invención están formadas preferentemente de modo que sobre un sustrato se ha aplicado en primer lugar una imprimación. Sobre esta se encuentra preferentemente al menos una pintura de relleno de un relleno así como al menos un pintado de base de una pintura de base y sobre ello al menos un pintado transparente de una pintura transparente, representando un pintado transparente o capa de pintura transparente la capa superior de la pintura multicapa. Preferentemente, de los agentes de recubrimiento mencionados, se emplea exactamente uno. Preferentemente, las capas de pintura mencionadas individuales se aplican directamente una sobre otra. Es decir, se prefiere que una capa de imprimación, una capa de relleno, una capa de pintura de base y una capa de pintura transparente se apliquen en cada caso directamente una sobre otra. La pintura de base se produce a este respecto mediante el empleo del agente de recubrimiento de acuerdo con la invención, es decir, en el caso del agente de recubrimiento de acuerdo con la invención se trata preferentemente de una pintura de base. En cambio, es igualmente posible que también la pintura de relleno se produzca mediante el empleo del agente de recubrimiento de acuerdo con la invención; es decir, el agente de recubrimiento de acuerdo con la invención se emplea también como relleno.

En el caso de la estructura de capas mencionada anteriormente se trata de la estructura de capas empleada habitualmente en el ámbito del pintado de automóviles. La pintura multicapa de acuerdo con la invención es por consiguiente preferentemente una pintura multicapa de automóvil.

Los nombres seleccionados de las capas y agentes de recubrimiento individuales son en principio conocidos por el experto en la materia. De este modo se conoce, por ejemplo, que un relleno o una capa de relleno sirve principalmente para la protección frente a sollicitación mecánica tal como por ejemplo desprendimiento de piedras y además para rellenar irregularidades del sustrato. La capa de pintura de base es la principal responsable de la generación de propiedades estéticas tales como el color y/o efectos tales como el flop y está dispuesta, por regla general, sobre la capa de relleno.

Incluso cuando tendencialmente una pintura de relleno y una pintura de base presentan ciertas diferencias técnicas, que se deben a los perfiles de requisitos mencionados, en este sentido, una limitación técnica específica ni es necesaria ni se desea. Por ejemplo es más bien habitual que un relleno tenga un contenido claramente mayor de pigmentos y en particular materiales de relleno así como, consiguientemente, un porcentaje de cuerpo sólido mayor que una pintura de base. En función de la aplicación individual, estas diferencias pueden sin embargo también relativizarse. Es decir, los términos se usan en el contexto de la presente invención únicamente por una mejor claridad. Es decisivo que un agente de recubrimiento denominado por ejemplo pintura de base presente la aptitud fundamental de poder emplearse como pintura de base.

De lo dicho anteriormente se deduce que en el contexto del procedimiento de acuerdo con la invención preferentemente antes de la aplicación de la pintura de base se aplican una imprimación así como un relleno sobre un sustrato. Por consiguiente, el dato de que una pintura de base se aplica sobre un sustrato (sin la especificación "directamente"), no significa obligatoriamente que la pintura de base se aplica directamente sobre el sustrato y por lo tanto tenga que existir un contacto directo entre sustrato y capa de pintura de base. Un contacto directo de este tipo solo se da entonces obligatoriamente cuando la aplicación está especificada como aplicación directa. Los sustratos están dotados habitualmente con una imprimación, en el caso de los sustratos metálicos por ejemplo de una pintura de electroinmersión, en particular de una pintura de electroinmersión catódica. Esta se aplica con los procedimientos habituales tales como pintura de electroinmersión, inmersión, aplicación con rasqueta, pulverización, laminación o similar. Preferentemente, la imprimación se endurece al menos en parte o totalmente, en particular totalmente, antes de aplicarse relleno, pintura de base y pintura transparente. El endurecimiento de la imprimación tiene lugar habitualmente mediante calentamiento hasta una temperatura entre 80 y 170 °C durante un tiempo de 3 a 30 min.

La pintura multicapa de acuerdo con la invención se produce preferentemente sobre sustratos de metal y/o plástico, preferentemente de metal. Estos sustratos pueden estar naturalmente recubiertos por conversión o estar pretratados de otra manera. De este modo, los sustratos metálicos están, por regla general, recubiertos por conversión, en particular fosfatados.

Sobre la imprimación se aplican entonces en particular al menos un relleno, al menos una pintura de base y al menos una pintura transparente, preferentemente en cada caso exactamente uno de los agentes de recubrimiento mencionados.

El relleno, pintura de base y pintura transparente se aplican por medio de procedimientos habituales para la aplicación de agentes de recubrimiento líquidos, tales como por ejemplo inmersión, aplicación con rasqueta, pulverización, laminación o similar, pero en particular por medio de pulverización. Preferentemente se emplean métodos de aplicación por pulverización, tales como por ejemplo pulverización por aire comprimido, pulverización sin aire, alta rotación, aplicación por pulverización electrostática (ESTA), dado el caso junto con aplicación por pulverización en caliente tal como por ejemplo Hot-Air (pulverización en caliente). Es especialmente ventajoso aplicar una pintura de base en una primera aplicación mediante ESTA y una segunda aplicación de manera

neumática.

5 En una primera forma de realización preferida, el relleno se endurece al menos en parte o totalmente, preferentemente totalmente, antes de aplicarse pintura de base y pintura transparente. El endurecimiento del relleno tiene lugar habitualmente mediante calentamiento hasta una temperatura entre 80 y 190 °C durante un tiempo de 2 a 30 min. La pintura de base aplicada entonces se airea preferentemente de forma breve o se seca brevemente, en general a una temperatura entre 15 y menos de 100 °C durante un tiempo de 1 a 15 min. Después se aplica la pintura transparente.

10 La pintura de base aplicada y la pintura transparente aplicada se endurecen térmicamente entonces preferentemente juntas. Siempre que, por ejemplo, la pintura transparente pueda endurecerse también con radiación actínica, tiene lugar también un endurecimiento posterior mediante irradiación con radiación actínica.

15 El endurecimiento puede tener lugar después de un cierto tiempo de reposo. Puede tener una duración de 30 s a 2 h, preferentemente de 1 min a 1 h y en particular de 1 a 45 min. El tiempo de reposo sirve por ejemplo para el avance y para la desgasificación de las capas de pintura o para volatilizar constituyentes volátiles. El tiempo de reposo puede respaldarse y/o acortarse mediante el empleo de temperaturas elevadas hasta 90 °C y/o mediante una humedad del aire reducida inferior a 10 g de agua/kg de aire, siempre que en este sentido no se produzcan daños o cambios de las capas de pintura, por ejemplo una reticulación prematura.

El endurecimiento conjunto tiene lugar habitualmente a una temperatura entre 90 y 160 °C, preferentemente de 100 a 150 °C, durante un tiempo de 5 a 90 min.

Las temperaturas indicadas se entienden en cada caso como temperaturas objeto del sustrato recubierto.

20 Para el secado o acondicionamiento del pintado de base húmedo así como el pintado transparente húmedo se usan preferentemente procedimientos térmicos y/o de convección, empleándose dispositivos habituales y conocidos tales como hornos de paso continuo, radiadores térmicos de NIR e IR, ventiladores y túneles de soplado. Estos dispositivos pueden combinarse también entre sí.

25 En otra forma de realización preferida, también el relleno no se endurece por separado, sino que tras el aireado descrito como anteriormente para la pintura de base o secado breve se repinta con una pintura de base. Entonces siguen a su vez tal como se describe anteriormente, la aplicación de la pintura transparente y, dado el caso después del tiempo de reposo como se describe anteriormente, el endurecimiento final de las tres capas juntas. En esta sistemática conocida como "aplicación en húmedo-en-húmedo-en-húmedo (también "3-Wet", "3-Coats-1-Bake" o "3C1B"), mediante adaptación y ajuste especial de los agentes de recubrimiento entre sí, se prescinde de una etapa de endurecimiento y, de este modo, se realiza un proceso de pintado más económico en conjunto. En esta sistemática, el relleno ahora ya no endurecido por separado, se denomina por los expertos, por una mejor claridad, con frecuencia también capa funcional. También en este proceso, el agente de recubrimiento de acuerdo con la invención puede servir de manera excelente como pintura de base y dado el caso adicionalmente como relleno o como agente de recubrimiento que constituye la capa funcional.

35 En el caso de las pinturas multicapa de acuerdo con la invención, la pintura de base presenta en general un grosor de capa de película seca de preferentemente 3 a 40 micrómetros, de manera especialmente preferente de 5 a 30 micrómetros, y muy preferentemente de 7 a 25 micrómetros. El pintado transparente puede presentar en general un grosor de capa de película seca de preferentemente 10 a 60 micrómetros, entre esto preferentemente hasta 55 micrómetros, en particular hasta 45 micrómetros, de manera muy especialmente preferente hasta 40 micrómetros. Se prefiere preferentemente intervalos de 25 a 55 micrómetros, en particular de 30 a 45 micrómetros y de manera muy especialmente ventajosa de 35 a 40 micrómetros.

45 En el caso de las imprimaciones, rellenos y pinturas transparentes empleados puede tratarse de los agentes de recubrimiento conocidos en este contexto por el experto en la materia, que pueden obtenerse por regla general en el mercado. En el caso de las pinturas transparentes se trata preferentemente de pinturas transparentes a base de disolvente. Pinturas transparentes preferidas se mencionan además más adelante.

50 El empleo del agente de recubrimiento de acuerdo con la invención es adecuado asimismo de manera excelente para la reparación de pinturas multicapa, por ejemplo pinturas originales multicapa de acuerdo con la invención (OEM) de automóviles. Es decir, se trata en particular de una variante del procedimiento de acuerdo con la invención para la producción de pinturas multicapa, en el que como sustrato de la etapa (1) del procedimiento se usa una pintura multicapa, que tiene puntos defectuosos. Como puntos defectuosos o defectos de película se denominan en general trastornos sobre y en el recubrimiento, que generalmente se denominan según su forma o su aspecto.

Si aparecen tales puntos defectuosos en el contexto del pintado de automóviles directamente después de tener lugar el pintado OEM, se mejoran de este modo estos directamente. Se habla por lo tanto también de pintado de

reparación de automóviles OEM. Si solo han de mejorarse pequeños puntos defectuosos, entonces no se repara la carrocería completa (pintado doble), sino solo el denominado "Spot" (punto). Este proceso se denomina "Spot Repair" (reparación de puntos). Además de esta forma de la reparación se abarca en cambio naturalmente también la reparación de pinturas multicapa, que se dañaron en el contexto del uso apropiado de un automóvil.

5 Puntos defectuosos de o sobre la pintura multicapa pueden mejorarse con ayuda del procedimiento descrito anteriormente. Para ello puede rectificarse en primer lugar la superficie que va a mejorarse de la pintura multicapa. A continuación tiene lugar la aplicación del agente de recubrimiento de acuerdo con la invención como pintura de base sobre el punto defectuoso en la pintura original mediante atomización neumática. Después de la aplicación de la pintura de base puede airearse o secarse esta según métodos conocidos. Por ejemplo, la pintura de base puede  
10 secarse a temperatura ambiente durante 1 a 60 minutos y, a continuación, secarse a temperaturas dado el caso ligeramente elevadas de 30 a 80 °C. A continuación se aplica, por regla general, una pintura transparente habitual en el mercado según métodos asimismo habituales. Después de la aplicación de la pintura transparente, esta puede airearse a temperatura ambiente durante por ejemplo 1 a 60 minutos y dado el caso secarse. Entonces se endurece la pintura transparente junto con la pintura de base pigmentada aplicada, en particular de la manera ya descrita anteriormente.  
15

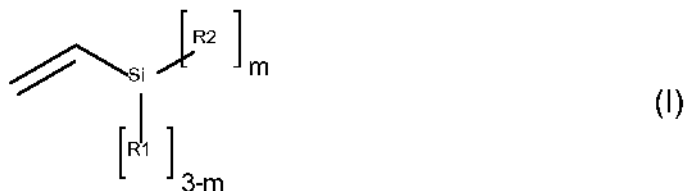
A continuación se describen el copolímero (A) de acuerdo con la invención y el agente de recubrimiento de acuerdo con la invención.

El agente de recubrimiento de acuerdo con la invención comprende al menos un copolímero (A) de acuerdo con la invención. Este copolímero (A) puede obtenerse o se obtiene mediante copolimerización de una mezcla de  
20 monómeros olefínicamente insaturados (a) en al menos un disolvente orgánico.

Los polímeros o copolímeros representan de manera conocida siempre mezclas de moléculas de distinto tamaño, caracterizándose estas moléculas por una sucesión de unidades monoméricas iguales o distintas (como forma reaccionada de monómeros orgánicos). Mientras que a un monómero orgánico determinado puede asociarse una masa molecular discreta, es decir, un polímero es siempre una mezcla de moléculas que se diferencian en su masa molecular. Naturalmente, por lo tanto, un polímero, considerado como mezcla de distintas moléculas, puede  
25 contener siempre también ciertos porcentajes residuales de monómeros sin reaccionar, incluso cuando esto, por motivos mencionados más adelante, es desventajoso por regla general y por lo tanto se intenta, minimizar tales porcentajes residuales.

Copolímeros, que se obtienen mediante copolimerización de monómeros olefínicamente insaturados en disolventes orgánicos, son en principio conocidos. Como ejemplos de monómeros olefínicamente insaturados que pueden emplearse en principio en una copolimerización de este tipo se mencionan los monómeros olefínicamente  
30 monoinsaturados en sí conocidos tales como, en particular, monómeros olefínicamente monoinsaturados a base de (met)acrilato, Monómeros olefínicamente monoinsaturados que contienen grupos alilo y monómeros olefínicamente monoinsaturados que contienen grupos vinilo tales como, por ejemplo, monómeros vinilaromáticos. El término (met)acrilato o (met)acrilato abarca en el contexto de la presente invención tanto metacrilatos como acrilatos. La copolimerización de tales monómeros en disolventes orgánicos típicos tiene lugar regularmente con el uso de iniciadores igualmente conocidos y descritos en detalle más adelante.  
35

La mezcla de monómeros olefínicamente insaturados (a) se compone de al menos un monómero especial (a1) de la siguiente fórmula (I) así como de un monómero adicional (a2).



40 con

R<sub>1</sub> = alcoxi C<sub>1</sub> a C<sub>4</sub>, preferentemente alcoxi C<sub>1</sub> a C<sub>2</sub>, de manera especialmente preferente metoxi (= alcoxi C<sub>1</sub>), R<sub>2</sub> = alquilo C<sub>1</sub> a C<sub>4</sub>, preferentemente alquilo C<sub>1</sub> a C<sub>2</sub>, de manera especialmente preferente metilo (= alquilo C<sub>1</sub>) y m = 0 a 2, preferentemente 0 o 1, de manera especialmente preferente 0.

45 Un monómero especialmente preferido (a1) es por consiguiente, por ejemplo viniltrimetoxisilano (R<sub>1</sub> = metoxi, m = 0).

Los monómeros (a1) comprenden al menos un enlace Si-O-alquilo hidrolizable según mecanismos conocidos en principio por el experto en la materia (enlace Si-R<sub>1</sub>). De esta manera, es por ejemplo posible que un copolímero (A)

esté implicado mediante reacciones de hidrólisis y de condensación correspondientes, en procesos de reticulación que tienen lugar durante el endurecimiento de un agente de recubrimiento, que contiene un copolímero de este tipo. Por lo tanto, puede contribuir a propiedades ventajosas, tales como, en particular la adherencia de capa intermedia, resistencia al desprendimiento de piedras y a la dureza.

- 5 El porcentaje del al menos un monómero (a1), con respecto a la cantidad total de los monómeros empleados para la copolimerización (a), asciende a del 10 al 60 % en moles, preferentemente del 11 al 50 % en moles, de manera especialmente preferente del 12 al 40 % en moles y aún más preferentemente del 13 al 35 % en moles.

10 En el caso de emplear menores cantidades del al menos un monómero (a1) están contenidas evidentemente solo cantidades muy pequeñas de grupos silano tal como se describe anteriormente, de modo que existe una unión solo mínima del copolímero (A) en los procesos de reticulación y por lo tanto no cabe esperar ninguna influencia suficiente sobre las propiedades técnicas de aplicación ya descritas. Si se emplean mayores cantidades del monómero (a1), pueden producirse incompatibilidades con otros componentes dentro del agente de recubrimiento, mediante lo cual pueden generarse finalmente en particular influencias negativas sobre las propiedades estéticas de recubrimientos producidos a partir de los agentes de recubrimiento. A modo de ejemplo se mencionan manchas y/o turbiedades.

15 Los monómeros (a2) se seleccionan del grupo que consiste en monómeros de fórmulas  $H_2C=CH-(C=O)-O-R_x$  y  $H_2C=C(CH_3)-(C=O)-O-R_x$ , en donde  $R_x$  es un resto alquilo con 1 a 20, de manera especialmente preferente de 1 a 10 átomos de carbono.

20 En el caso del resto alquilo  $R_x$  puede tratarse de un resto alquilo lineal, ramificado o cíclico. Naturalmente, un resto alquilo de este tipo puede presentar también porcentajes de estructura lineal y cíclica o lineal y cíclica.

En el caso de los monómeros (a2) puede tratarse de restos alquilo en sí conocidos del ácido (met)acrílico (es decir, el ácido acrílico y/o ácido metacrílico). Por esto se trata de los monómeros de fórmulas  $H_2C=CH-(C=O)-O-R_x$  y  $H_2C=C(CH_3)-(C=O)-O-R_x$  con  $R_x$  como resto alquilo con 1 a 20, de manera especialmente preferente de 1 a 10 átomos de carbono.

25 Como ejemplos de estos restos alquilo del ácido (met)acrílico con un resto alquilo  $R_x$  se mencionan (met)acrilato de metilo, (met)acrilato de etilo, (met)acrilato de propilo, (met)acrilato de isopropilo, (met)acrilato de n-butilo, (met)acrilato de isobutilo, (met)acrilato de *terc*-butilo, (met)acrilato de amilo, (met)acrilato de hexilo, (met)acrilato de etilhexilo, (met)acrilato de 3,3,5-trimetilhexilo, (met)acrilato de estearilo, (met)acrilato de laurilo, (met)acrilatos de cicloalquilo, tales como (met)acrilato de ciclopentilo, (met)acrilato de isobornilo así como (met)acrilato de ciclohexilo.

30 Entre estos, son compuestos preferidos metacrilato de metilo, acrilato de n-butilo y también acrilato de etilhexilo.

Entre los monómeros (a2) se prefieren muy especialmente los ésteres alquílicos del ácido (met)acrílico, es decir, los monómeros de fórmulas  $H_2C=CH-(C=O)-O-R_x$  y  $H_2C=C(CH_3)-(C=O)-O-R_x$  con  $R_x$  como resto alquilo con 1 a 20, de manera especialmente preferente de 1 a 10 átomos de carbono.

35 Una composición muy especialmente preferida de monómeros (a2) se compone por ejemplo del 20 al 80 % en moles de metacrilato de metilo y del 20 al 80 % en moles de acrilato de n-butilo.

El porcentaje del al menos un monómero (a2), con respecto a la cantidad total de los monómeros empleados para la copolimerización (a), asciende a del 40 al 90 % en moles, preferentemente del 50 al 89 % en moles, de manera especialmente preferente del 60 al 88 % en moles y aún más preferentemente del 65 al 87 % en moles.

40 La suma de los porcentajes molares de los monómeros (a1) y (a2), con respecto a la cantidad total molar de monómeros empleados (a), asciende al 100 % en moles. Por consiguiente, se prescinde preferentemente del empleo de monómeros (a3) adicionales.

Puesto que en el contexto de la presente invención se ha mostrado que se obtienen propiedades especialmente buena, cuando no se emplea ningún monómero (a3) distinto de los monómeros (a1) y (a2).

45 De este modo, en el contexto de la presente invención se ha mostrado por ejemplo que el empleo de monómeros (a3), que contienen grupos funcionales, que con los enlaces Si-O-alquilo hidrolizables (enlaces Si- $R_1$ ) de los monómeros (a1) pueden experimentar reacciones de condensación, es desventajoso. Grupos funcionales de este tipo son conocidos por el experto en la materia. Explícita mente, por estos se entienden en particular grupos hidroxilo, grupos ácido dicarboxílico, grupos amino y grupos anhídrido de ácido. En el estado de la técnica se conocen por ejemplo copolímeros, en cuya producción, además de monómeros que contienen grupos vinilsilano se emplean cantidades significativas de monómeros olefinicamente insaturados que contienen grupos hidroxilo o grupos ácido dicarboxílico. En el contexto de la presente invención se prescinde preferentemente, en cambio, precisamente a un empleo de este tipo. De esta manera se minimizan los procesos de condensación entre los

50



grupos silano (o los enlaces Si-R<sub>1</sub> hidrolizables) y los grupos funcionales mencionados, por ejemplo grupos hidroxilo. Esto se cumple tanto para la producción como para el almacenamiento posterior. Mediante la evitación principal de tales monómeros se mejora en particular la estabilidad en almacenamiento de agentes de recubrimiento que contienen copolímeros (A) correspondientes.

- 5 En consecuencia, la mezcla de monómeros (a) no comprende en absoluto ningún monómero (a3) con estos grupos funcionales.

10 En el contexto de la presente invención se ha mostrado además que el empleo de monómeros (a3), que contienen los grupos aromáticos, es desventajoso. En particular, mediante un empleo de este tipo se genera el problema de que en la producción de copolímeros (A) se consigue una conversión no completa de los monómeros empleados, es decir, permanecen cantidades significativas de monómeros residuales. Tales monómeros residuales pueden retirarse en principio, dado el caso, solo en condiciones costosas. Si no se retiran, en los recubrimientos producidos pueden resultar procesos de migración difícilmente controlables e incompatibilidades. También es muy desventajoso el riesgo para la salud mediante monómeros que se producen por ejemplo durante el almacenamiento o endurecimiento.

- 15 En consecuencia, la mezcla de monómeros (a) no comprende en absoluto ningún monómero (a3) con grupos aromáticos.

20 En el contexto de las especificaciones mencionadas anteriormente los monómeros (a1) y (a2) pueden seleccionarse de manera en sí aleatoria. Limitaciones en la elección de los monómeros resultan únicamente solo porque el copolímero de acuerdo con la invención (A) tiene que presentar una temperatura de transición vítrea descrita en detalle más adelante. La elección de los monómeros, en particular de los monómeros (a2), puede tener lugar en este sentido de manera conocida mediante algunos pocos ensayos metódicos y/o teniendo en cuenta valores de la bibliografía explicados tal como a continuación.

25 En la bibliografía se describen con frecuencia temperaturas de transición vítrea de homopolímeros de los más diversos monómeros. Si bien las temperaturas de transición vítrea de tales homopolímeros además de la elección del monómero dependen también ligeramente de parámetros adicionales tales como por ejemplo el peso molecular del homopolímero. A pesar de esto, las temperaturas de transición vítrea de distintos homopolímeros y del mismo monómero se mueven en un intervalo relativamente estrecho, de modo que una derivación sencilla y dirigida de la influencia de la adición de un monómero especial puede tener lugar en una mezcla que va a polimerizarse a la temperatura de transición vítrea del copolímero resultante (véase para ello también la ecuación de Fox conocida, que correlaciona el tipo y la cantidad de los monómeros empleados a lo largo de la temperatura de transición vítrea de los homopolímeros de estos monómeros con la temperatura de transición vítrea del copolímero).

35 A modo de ejemplo se remite a homopolímeros de metacrilato de metilo y acrilato de n-butilo. Mientras que los primeros, independientemente de otros parámetros o del método de medición seleccionado, presentan una temperatura de transición vítrea de, en todo caso, más de 100 °C, para los últimos se describen temperaturas de transición vítrea de aproximadamente -55 °C. Si el experto en la materia tiene un copolímero producido a partir de una mezcla de monómeros olefinicamente insaturados con el uso de al menos un monómero de fórmula (I) y este copolímero tiene una temperatura de transición vítrea de 10 °C (el método de medición que va a emplearse en el contexto de la presente invención se describe más adelante), entonces le queda inmediatamente claro cómo este, a partir de ahí, puede aumentar o reducir la temperatura de transición vítrea. Un aumento del porcentaje de metacrilato de metilo en la mezcla de monómeros olefinicamente insaturados llevaría en todo caso a un copolímero que tiene una temperatura de transición vítrea más alta. El aumento del porcentaje de acrilato de n-butilo daría como resultado de manera correspondiente una reducción de la temperatura de transición vítrea. La temperatura de transición vítrea exacta de un copolímero producido entonces con una mezcla monomérica modificada, puede determinarse entonces de nuevo a través del método de medición descrito más adelante, que va a emplearse en el contexto de la presente invención.

45 Los copolímeros (A) de acuerdo con la invención tienen una temperatura de transición vítrea T<sub>g</sub> de al menos -30 °C, preferentemente de -25 a 50 °C y de manera especialmente preferente de -15 a 30 °C. La temperatura de transición vítrea puede ajustarse tal como se describe anteriormente en particular mediante elección posible dirigida de los monómeros que van a polimerizarse y sus porcentajes y con ello realizarse en el polímero objetivo. Una temperatura de transición vítrea demasiado baja del copolímero sería perjudicial para las propiedades técnicas de aplicación de recubrimientos, que se producen por medio del agente de recubrimiento de acuerdo con la invención. En particular sería posible que ya no se consiga una dureza suficiente del recubrimiento.

55 La temperatura de transición vítrea T<sub>g</sub> se determina en el contexto de la invención experimentalmente siguiendo la norma DIN 51005 "Thermische Analyse (TA) - Begriffe" y DIN 53765 "Thermische Analyse - Dynamische Differenzkalorimetrie (DDK)". A este respecto, se pesa una muestra de 15 mg en un platillo de muestras y se introduce en un aparato de DSC. Se enfría hasta la temperatura inicial y a continuación de esto se lleva a cabo un primer y segundo ciclo de medición con un lavado de gas inerte (N<sub>2</sub>) de 50 ml/min con una tasa de calentamiento de

10 K/min, enfriándose entre los ciclos de medición de nuevo hasta la temperatura inicial. La medición tiene lugar habitualmente en el intervalo de temperatura de aproximadamente 50 °C menos que la temperatura de transición vítrea esperada hasta aproximadamente 50 °C más que la temperatura de transición vítrea. Como temperatura de transición vítrea se denomina en el contexto de la presente invención siguiendo la norma DIN 53765, punto 8.1, aquella temperatura en el segundo ciclo de medición, a la que se alcanza la mitad de la variación de la capacidad térmica específica (0,5 Delta  $c_p$ ). Se determina a partir del diagrama DDK (representación de la corriente térmica frente a la temperatura). Se trata de la temperatura que corresponde al punto de corte de la línea central entre las líneas de base extrapoladas antes y después de la transición vítrea con la curva de medición.

Si en el contexto de la presente invención se remite a la norma como una norma DIN, entonces es la versión válida de la norma que en el momento de la solicitud o, cuando en el momento de la solicitud ya no existe una versión válida, se quiere decir la última versión válida de la norma.

El peso molecular promedio en número  $M_n$  de los copolímeros (A) de acuerdo con la invención se encuentra normalmente en el intervalo de 1000 a 30000 g/mol, preferentemente de 1100 a 15000 g/mol, de manera especialmente preferente de 1200 a 5000 g/mol. El peso molecular promedio en peso  $M_w$  de los copolímeros (A) se encuentra en el intervalo de 3000 a 15000 g/mol.

Los pesos moleculares medios se determinan en el contexto de la presente invención por medio de cromatografía de permeación en gel a 40 °C con una bomba de cromatografía de líquidos de alta presión y un detector de índice de refracción. Como eluyente se usó tetrahidrofurano con una velocidad de elución de 1 ml/min, el material de columna se basa en estireno-divinilbenceno. La calibración se lleva a cabo por medio de patrones de poliestireno.

La producción de los copolímeros (A) de acuerdo con la invención tiene lugar en disolventes orgánicos y puede tener lugar en aparatos conocidos en principio tales como marmitas agitadoras, reactores tubulares, reactores de circulación en bucles o reactores adaptados y con el uso de iniciadores de radicales típicos.

Ejemplos de disolventes orgánicos adecuados son en particular aquellos que son químicamente inertes frente a los monómeros (a) y también, en condiciones de polimerización típicas no reaccionan con este monómero. El experto en la materia conoce disolventes correspondientes. Ejemplos de tales disolventes son hidrocarburos alifáticos y/o aromáticos así como mezclas de disolventes comercialmente disponibles típicos tales como tolueno, xileno, nafta disolvente, Solvesso 100, Hydrosol® (empresa ARAL), Shellsol®, cetonas, tales como acetona, metilacetona o metilacetona, ésteres, tales como acetato de etilo, acetato de butilo, acetato de butilglicol, acetato de pentilo o etoxipropionato de etilo, éteres o mezclas de los disolventes mencionados anteriormente. Preferentemente se emplean solo cantidades mínimas de (menos del 5 % en peso, con respecto a la cantidad total de disolventes), en particular en general ningún disolvente prótico orgánico. De este modo se evitan reacciones secundarias típicas de los disolventes con en particular las funciones Si-R<sub>1</sub> hidrolizables de los monómeros (a1).

La producción de los copolímeros (A) tiene lugar en presencia de un iniciador, es decir, de un compuesto en sí conocido, mediante el que puede iniciarse la copolimerización por radicales de monómeros olefinicamente insaturados. Ejemplos de iniciadores de radicales adecuados son peróxidos de dialquilo, tales como peróxido de di-*tert*-butilo o iniciadores de radicales son peróxidos de dialquilo, tales como peróxido de di-*tert*-butilo o peróxido de dicumilo, hidroperóxidos, tales como hidroperóxido de cumeno o hidroperóxido de *tert*-butilo, perésteres, tales como perbenzoato de *tert*-butilo, perpivalato de *tert*-butilo, per-3,5,5-trimetil-hexanoato de *tert*-butilo o per-2-etilhexanoato de *tert*-butilo, peroxodicarbonatos, peroxodisulfato de potasio, sodio o amonio, iniciadores azo, por ejemplo azodinitrilos tales como azobisisobutironitrilo, iniciadores de escisión de C-C tales como benzpinacolsilil éter, o una combinación de un iniciador no oxidante con peróxido de hidrógeno. Pueden emplearse también combinaciones de los iniciadores descritos anteriormente. La cantidad empleada de los iniciadores se encuentra preferentemente en del 3 al 8 % en moles, con respecto a la cantidad molar de los monómeros empleados (a).

En la copolimerización se trabaja preferentemente con exclusión de oxígeno (atmósfera de gas inerte), preferentemente en corriente de nitrógeno. La copolimerización tiene lugar a una temperatura de 60 a 200 °C, de manera especialmente preferente de 80 a 160 °C.

En particular a estas altas temperaturas es posible que los monómeros empleados, en particular los monómeros (a1), volatilicen a presión normal o la temperatura a presión normal supere su punto de ebullición. Por lo tanto, en el contexto de la presente invención es esencial para la invención que la copolimerización se lleve a cabo a sobrepresión, es decir, a al menos 2 bar. Intervalos preferidos son de 2,0 a 5,0 bar, de manera especialmente preferente de 3,0 a 4,0 bar. De esta manera se garantiza que en particular los monómeros empleados (a1) se incorporen de manera realmente efectiva en el copolímero (A) y por lo tanto exista una integración suficiente en los procesos de reticulación de un agente de recubrimiento, en el que se emplea el copolímero (A). Si en el contexto de la presente invención se indica la presión, entonces se entiende por ello siempre la presión absoluta (presión de manera absoluta).

Es decir, se prefiere que la copolimerización se lleve a cabo a una temperatura de 60 a 200 °C y una presión de 2,0 a 5,0 bar, de manera especialmente preferente a una temperatura de 80 a 160 °C y una presión de 3,0 a 4,0 bar.

5 Preferentemente, en la producción se procede tal como sigue. Se dispone un disolvente orgánico en atmósfera de gas inerte y se calienta hasta la temperatura de copolimerización deseada. Entonces se comienza gota a gota con la alimentación de iniciador, antes de que tras alcanzar una cantidad mínima de iniciador (normalmente al menos el 3 % en moles del iniciador empleado en total) comience la alimentación gota a gota de los monómeros (a) premezclados. Tras la adición completa de los monómeros (a) puede tener lugar una nueva adición de iniciador, para garantizar una conversión lo más completa posible de los monómeros (a). Siempre que en el contexto de la presente invención esté especificada la cantidad empleada de iniciador o un porcentaje de la misma, esto se refiere siempre al iniciador añadido en conjunto, es decir, por ejemplo al iniciador añadido antes, durante y después de la adición completa de los monómeros.

15 Es decir, es ventajoso que los monómeros empleados para la polimerización (a1) y (a2) se empleen totalmente premezclados durante la polimerización, es decir, se ponen en contacto totalmente premezclados a la temperatura de copolimerización deseada (es decir, seleccionada) con el iniciador. En esta forma de realización no se disponen en particular monómeros y entonces se mezclan con los monómeros restantes y el iniciador. De esta manera se evita una desviación sistemática entre las relaciones de los monómeros empleados en principio y las relaciones de los monómeros durante la copolimerización.

20 El contenido de los copolímeros (A) en el agente de recubrimiento de acuerdo con la invención asciende por ejemplo a del 0,02 al 1,5 % en peso, preferentemente del 0,03 al 1,0 % en peso y de nuevo preferentemente del 0,04 al 0,5 % en peso, en cada caso con respecto a la cantidad total del agente de recubrimiento de acuerdo con la invención.

25 En el caso de una especificación posible en cuanto al agente de recubrimiento que contiene copolímeros (A) preferidos en un intervalo de porcentaje determinado se cumple lo siguiente. Los copolímeros (A), que no entran en el grupo preferido, pueden estar contenidos naturalmente además en el agente de recubrimiento. El intervalo de porcentaje determinado se cumple entonces solo para el grupo preferido de copolímeros (A). Se prefiere, no obstante, que para el porcentaje total de copolímeros (A) que se compone de copolímeros del grupo preferido y copolímeros (A), que no entran en el grupo preferido, se cumpla asimismo el intervalo de porcentajes determinados.

30 Si se llevara a cabo una limitación a un intervalo de porcentaje del 0,02 al 1,5 % en peso de un grupo preferido de copolímeros (A), entonces se cumple este intervalo de porcentaje evidentemente en primer lugar solo para el grupo preferido de copolímeros. En cambio, entonces sería preferible que en conjunto, de todos los copolímeros (A) comprendidos originalmente, que se compone de copolímeros (A) del grupo preferido y copolímeros (A), que no entran en el grupo preferido, esté contenido asimismo del 0,02 al 1,5 % en peso. Es decir, si se emplea el 0,4 % en peso de copolímeros (A) del grupo preferido, entonces puede emplearse como máximo el 1,1 % en peso de los copolímeros (A) del grupo no preferido.

35 En el caso de una especificación tal como se describe se prefiere que los copolímeros (A) preferidos en cada caso constituyan al menos el 50 % en moles, preferentemente al menos el 80 % en moles, en particular el 100 % en moles de los copolímeros (A) contenidos en total.

El principio mencionado se cumple en el contexto de la presente invención para todos los componentes mencionados del agente de recubrimiento y sus intervalos de porcentaje, por ejemplo para los pigmentos.

40 El agente de recubrimiento de acuerdo con la invención está pigmentado y contiene por consiguiente al menos un pigmento. Los pigmentos son, de manera conocida, agentes colorantes en forma de polvo y/o plaquitas, que se emplean habitualmente en agentes de recubrimiento.

45 Preferentemente, el pigmento se selecciona del grupo que consiste en pigmentos orgánicos e inorgánicos, preferentemente pigmentos inorgánicos, colorantes, de efecto, colorantes y de efecto, de protección magnética, conductores eléctricos, inhibidores de la corrosión, fluorescentes y fosforescentes. Preferentemente se usan los pigmentos colorantes y/o de efecto.

De manera especialmente preferente, el agente de recubrimiento pigmentado de acuerdo con la invención agente de recubrimiento al menos un pigmento de efecto, preferentemente al menos un pigmento de plaquitas de metal. Además del o de los pigmentos de efecto, el agente de recubrimiento pigmentado de acuerdo con la invención puede contener también aún al menos uno o varios pigmentos adicionales, por ejemplo pigmentos colorantes.

50 Ejemplos de pigmentos de efecto adecuados, que también pueden ser colorantes, son pigmentos de plaquitas de metal, en particular pigmentos de plaquitas de aluminio, tales como bronce de acero fino comercialmente disponibles, en particular bronce de aluminio comercialmente disponibles, así como pigmentos de efecto no metálicos, tales como, por ejemplo, pigmentos de brillo perlado o de interferencia, pigmentos de efecto en forma de plaquitas a base de óxido de hierro o pigmentos de efecto cristalinos líquidos. De manera complementaria, se remite

a Römpp Lexikon Lacke und Druckfarben, página 176, entrada "Effektpigmente" y páginas 380 y 381, entradas "Metalloxid-GlimmerPigmente" a "Metallpigmente".

5 En particular se emplean bronce de aluminio o pigmentos de plaquitas de aluminio, por ejemplo en forma de pastas con disolventes orgánicos. A este respecto se emplean tanto tipos no tratados, que pueden obtenerse en el mercado por ejemplo con el nombre Stapa® Metallux (empresa Eckart), como tipos tratados, en particular tipos silanizados, que se describen por ejemplo en el documento WO 01/81483 y pueden obtenerse en el mercado por ejemplo con el nombre Hydrolan® (empresa Eckart).

10 Preferentemente el pigmento de plaquitas de metal tiene un tamaño de partícula medio de 10 a 70 y en particular de 13 a 35 micrómetros (valor D50, norma ISO 13320-1 según Cilas (aparato 1064)). A este respecto, tales pigmentos de plaquitas de metal presentan un grosor de preferentemente 200 a 2000 nm y en particular 500 a 1500 nm, (medido por medio de microscopio electrónico de barrido). Mediante los dos métodos de análisis se consigue una determinación suficiente de los parámetros geométricos de las partículas, reflejando la medición del tamaño de partícula medio más bien el diámetro de las plaquitas.

15 Pigmentos orgánicos y/o inorgánicos colorantes adecuados son los pigmentos empleados habitualmente en la industria de las pinturas. Ejemplos de pigmentos colorantes inorgánicos adecuados son pigmentos blancos tales como dióxido de titanio, blanco de zinc, sulfuro de zinc o Lithopone; pigmentos negros tales como negro de humo, negro de hierro-manganeso o negro de espinela; pigmentos de color tales como óxido de cromo, verde de hidrato de óxido de cromo, verde de cobalto o azul ultramarino, azul cobalto, azul ultramar o azul manganeso, violeta ultramar o violeta cobalto y manganeso, rojo óxido de hierro, sulfoseleniuro de cadmio, rojo de molibdato o rojo ultramar; marrón óxido de hierro, marrón mixto, fases de espinela y corindón o naranja de cromo; o amarillo de óxido de hierro, amarillo de níquel-titanio, amarillo de cromo-titanio, sulfuro de cadmio, sulfuro de cadmio-zinc, amarillo de cromo o vanadato de bismuto.

25 Ejemplos de pigmentos colorantes orgánicos adecuados son pigmentos monoazo, pigmentos bisazo, pigmentos de antraquinona, pigmentos de benzimidazol, pigmentos de quinacridona, pigmentos de quinoftalona, pigmentos de dicetopirrolpirrol, pigmentos de dioxazina, pigmentos de indantrona, pigmentos de isoindolina, pigmentos de isoindolinona, pigmentos de azometina, pigmentos de tioíndigo, pigmentos de complejos metálicos, pigmentos de perinona, pigmentos de perileno, pigmentos de ftalocianina o negro de anilina.

30 El contenido de los pigmentos puede variar muy ampliamente y depende, en primer lugar, de la profundidad del color y/o de la intensidad del efecto, que se ajustarán, así como de la dispersabilidad de los pigmentos en los agentes de recubrimiento pigmentados de acuerdo con la invención. Preferentemente, el porcentaje de pigmentos es del 0,5 al 50 % en peso, de manera especialmente preferente del 0,5 al 40 % en peso, de manera muy especialmente preferente del 1 al 30 % en peso, de manera especialmente ventajosa del 1,5 al 20 % en peso, en cada caso con respecto al peso total del agente de recubrimiento.

35 El agente de recubrimiento de acuerdo con la invención contiene como agente de recubrimiento a base de disolvente al menos un disolvente orgánico.

40 Como disolvente son adecuados todos los disolventes empleados habitualmente en la industria de las pinturas, por ejemplo alcoholes, glicol éteres, ésteres, eterésteres y cetonas, hidrocarburos alifáticos y/o aromáticos, tales como por ejemplo acetona, metilisobutilcetona, metiletilcetona, acetato de butilo, 3-butoxi-2-propanol, etoxipropionato de etilo, butilglicol, acetato de butilglicol, butanol, dipropilenglicolmetil éter, éster butílico de ácido glicólico, xileno, tolueno, Shellso® T, Pine Oel 90/95, Solventnaphtha®, Shellsol® A, Solvesso, bencina 135/180. Preferentemente se emplean solo cantidades mínimas de (menos del 5 % en peso, con respecto a la cantidad total de disolventes), en particular en general ningún disolvente prótico orgánico. De este modo se evitan reacciones secundarias típicas de los disolventes con en particular las funciones Si-R<sub>1</sub> hidrolizables de los polímeros (A).

45 El contenido de disolventes orgánicos en el agente de recubrimiento de acuerdo con la invención asciende por ejemplo, como máximo, al 80 % en peso. Preferentemente, el porcentaje asciende a del 45 al 80 % en peso, entre esto preferentemente al menos el 50 % en peso, en particular al menos el 55 % en peso, de manera especialmente ventajosa al menos el 60 % en peso, en cada caso con respecto a la cantidad total del agente de recubrimiento pigmentado de acuerdo con la invención. Intervalos especialmente preferidos son del 45 al 80 % en peso, en particular del 50 al 80 % en peso, de manera especialmente preferente del 55 al 80 % en peso y de manera muy especialmente ventajosa del 60 al 80 % en peso, en cada caso con respecto a la cantidad total del agente de recubrimiento pigmentado de acuerdo con la invención. El agente de recubrimiento de acuerdo con la invención es a base de disolvente. Con agentes de recubrimiento a base de disolvente se expresan aquellos que como disolvente contienen al menos un disolvente orgánico y en particular no contienen agua. Esto significa que en la producción del agente de recubrimiento no se añade explícitamente agua, sino que el agua se arrastra por ejemplo únicamente como porcentaje residual o impureza de otros constituyentes presentes en el agente de recubrimiento, por ejemplo por porcentajes residuales de agua en disolventes orgánicos. En particular con a base de disolvente se expresa que el agente de recubrimiento contiene al menos un disolvente orgánico y que el porcentaje de agua asciende a menos del 2 % en peso, preferentemente menos del 1 % en peso, en cada caso con respecto al peso total del agente de

recubrimiento. De manera muy especialmente preferente, el agente de recubrimiento está libre de agua.

El agente de recubrimiento de acuerdo con la invención contiene preferentemente, además del al menos un copolímero (A), al menos un polímero (B) adicional, distinto de los copolímeros (A) como aglutinante.

5 Como aglutinante (B) adicional son adecuados por ejemplo (co)polímeros lineales y/o ramificados y/o de estructura de tipo peine de construcción estadística, alternante y/o de tipo bloque, de monómeros etilénicamente insaturados, o resinas de poliadición y/o resinas de policondensación.

Ejemplos de (co)polímeros adecuados son (co)polímeros de (met)acrilato o poli(ésteres vinílicos) parcialmente saponificados, en particular copolímeros de (met)acrilato.

10 Ejemplos de resinas de poliadición adecuadas y/o resinas de policondensación son poliésteres, alquidos, poliuretanos, polilactonas, policarbonatos, poliéteres, aductos de resina epoxídica-amina, poliureas, poliamidas, poliimididas, poliéster-poliuretanos, poliéter-poliuretanos o poliéster-poliéter-poliuretanos.

Preferentemente, el agente de recubrimiento contiene un polímero hidroxifuncional (B) como aglutinante.

15 Preferentemente, el agente de recubrimiento pigmentado de acuerdo con la invención contiene al menos un polímero de acrilato, polímero de poliuretano y/o un poliéster como aglutinante adicional (B). De manera muy especialmente preferente está contenido un poliéster (B).

20 Preferentemente, los polímeros (B) contienen como aglutinante grupos tio, hidroxilo, N-metilolamino, N-alcoximetilamino, imino, carbamato, alofanato y/o carboxilo, preferentemente grupos hidroxilo o carboxilo. Se prefieren muy especialmente grupos hidroxilo. A través de estos grupos funcionales, en particular los grupos hidroxilo, puede tener lugar entonces por ejemplo una reticulación con componentes que contienen grupos funcionales adicionales tales como preferentemente grupos anhídrido, carboxilo, epoxi, isocianato bloqueados, uretano, siloxano, carbonato, amino, hidroxilo y/o beta-hidroxiálquilamida. En particular es posible que un polímero hidroxifuncional (B) durante el endurecimiento reticule a través de los grupos hidroxilo con las funciones Si-R<sub>1</sub> hidrolizables presentes en el copolímero (A).

25 El agente de recubrimiento de acuerdo con la invención es por lo tanto preferentemente endurecible térmicamente, es decir, mediante reacción química de los grupos funcionales reactivos descritos, puede tener lugar una reticulación (formación de una película de recubrimiento), siendo posible una activación energética de esta reacción química mediante energía térmica. De manera muy especialmente preferente, a este respecto la reticulación ya mencionada del al menos un copolímero (A), tiene lugar a través de las funciones Si-R<sub>1</sub> hidrolizables con grupos hidroxilo del aglutinante (B), es decir, el agente de recubrimiento de acuerdo con la invención es entonces térmicamente endurecible y de reticulación externa.

30 Una reticulación externa tiene lugar entonces cuando un polímero que contiene determinados grupos funcionales reacciona con un denominado agente de reticulación distinto del mismo, dado el caso asimismo polimérico, conteniendo entonces el agente de reticulación grupos funcionales reactivos, que son complementarios a los grupos funcionales reactivos presentes en el polímero orgánico empleado. De este modo, a este respecto, por ejemplo el copolímero (A) puede denominarse agente de reticulación, que reticula a través de las funciones Si-R<sub>1</sub> hidrolizables con el polímero hidroxifuncional (B). Ambos componentes son naturalmente componentes de aglutinante, puesto que pertenecen al porcentaje no volátil del agente de recubrimiento sin pigmentos y materiales de relleno. De manera conocida, en cambio, solo por claridad, normalmente uno de los componentes se denomina agente de reticulación.

35 Naturalmente, pueden estar contenidos también otros componentes adicionales, conocidos por el experto en la materia normalmente como agentes de reticulación. A modo de ejemplo se mencionan poliisocianatos libres y bloqueados así como resinas de melamina. Estos pueden reticular entonces también con los polímeros hidroxifuncionales (B).

40 En cambio, es una ventaja especial de la presente invención que mediante el empleo de los copolímeros (A) de reticulación tal como se explica anteriormente, puede prescindirse en gran parte o incluso totalmente del empleo de agentes de reticulación típicos, en particular resinas de melamina, y, a pesar de ello, resultan propiedades técnicas de aplicación excelentes, en particular una buena adherencia de capa intermedia. Esto es aún más sorprendente ya que en principio el empleo de resinas de melamina que contienen formaldehído en agentes de recubrimiento pigmentados, que se emplearán en particular para la producción de pintura multicapa, es muy relevante, aunque no indispensable. Si bien, también en el contexto de la presente invención puede ofrecerse el empleo adicional de resinas de melamina en determinados casos individuales, que disminuyen en principio posible del porcentaje de resinas de melamina o incluso prescindir por completo de ellas, no son sin más posibles.

En consecuencia, el contenido de resinas de melamina en los agentes de recubrimiento de acuerdo con la invención

es preferentemente inferior al 5 % en peso, preferentemente inferior al 3 % en peso, de manera especialmente preferente inferior al 1,5 % en peso, en cada caso con respecto al peso total del agente de recubrimiento. De manera muy especialmente preferente, los agentes de recubrimiento de acuerdo con la invención están totalmente libres de resinas de melamina.

5 Se prefiere aún más que el contenido de resinas aminoplásticas a base de formaldehído sea en general inferior al 5 % en peso, preferentemente inferior al 3 % en peso, de manera especialmente preferente inferior al 1,5 % en peso, en cada caso con respecto al peso total del agente de recubrimiento. De manera muy especialmente preferente, los agentes de recubrimiento de acuerdo con la invención están totalmente libres de resinas aminoplásticas a base de formaldehído. Las resinas aminoplásticas a base de formaldehído son de manera conocida el grupo de resinas que  
10 pueden obtenerse mediante condensación de formaldehído y compuestos con grupos NH tales como urea o melamina o en cuya producción tiene lugar esta condensación. Es decir, las resinas de melamina son un subgrupo de las resinas aminoplásticas a base de formaldehído.

Se prefiere aún más cuando adicionalmente el porcentaje de reticulantes que contienen isocianato en el agente de recubrimiento de acuerdo con la invención se encuentra asimismo por debajo de los límites mencionados  
15 anteriormente (5 % en peso, 3, % en peso, 1,5 % en peso) o el agente de recubrimiento adicionalmente está totalmente libre de reticulantes que contienen isocianato.

Además del endurecimiento térmico descrito anteriormente con reticulación externa no se descartan naturalmente otros mecanismos de endurecimiento, por ejemplo un endurecimiento físico proporcional (es decir, el endurecimiento de una capa de un agente de recubrimiento mediante formación de película por emisión de disolvente a partir del  
20 agente de recubrimiento, donde la unión dentro del recubrimiento a través de la formación de bucles de las moléculas poliméricas del aglutinante).

Se prefiere en cambio que el agente de recubrimiento sea en todo caso de reticulación externa mediante el empleo de un polímero hidroxifuncional (B) como aglutinante, en particular de un poliéster (B), y al menos un polímero (A).

La funcionalidad de los polímeros (B) con respecto a los grupos funcionales reactivos descritos anteriormente puede variar muy ampliamente y depende en particular de la densidad de reticulación que se desea alcanzar. Por ejemplo, en el caso de los aglutinantes hidroxifuncionales preferidos (B), en particular en el caso de los polímeros de acrilato hidroxifuncionales preferidos, polímeros de poliuretano y/o poliésteres, de manera muy especialmente preferente poliésteres, el índice de OH es preferentemente de 15 a 350, preferentemente de 40 a 325, de manera  
25 especialmente preferente de 50 a 300, de manera muy especialmente preferente de 60 a 290 y en particular de 60 a 150 mg de KOH/g según la norma DIN 53240.  
30

Aglutinantes (B) adecuados, en particular los polímeros de acrilato, polímeros de poliuretano y/o poliésteres, de manera muy especialmente preferente los poliésteres, presentan por ejemplo un peso molecular promedio en número de 500 a 10000 g/mol, pero también puede ser menor o mayor, en particular mayor. El peso molecular promedio en peso se encuentra por ejemplo en el intervalo de 2000 a 20000 g/mol.

35 Puede estar contenido un polímero de acrilato (B). Los polímeros de acrilato se denominan de manera conocida también como (co)polímeros de (met)acrilato. Los polímeros de acrilato adecuados pueden prepararse según los métodos conocidos por el experto en la materia con el uso de los monómeros olefinicamente insaturados conocidos en este contexto con grupos funcionales reactivos (en particular grupos hidroxilo), por regla general, en combinación con monómeros sin grupos funcionales reactivos. En este contexto, se remite también a la producción descrita  
40 anteriormente de los copolímeros (A).

Los polímeros de poliuretano que pueden emplearse asimismo como polímeros (B) se obtienen por ejemplo de manera conocida por el experto en la materia mediante reacción de polioles tales como poliéster- y polieterpolioles con compuesto que contiene grupos funcionales reactivos con isocianato. Los polímeros de poliuretano de este tipo se describen por ejemplo en las solicitudes de patente europea EP 228003 y EP 574417.

45 Asimismo, como resinas de poliuretano (B) son adecuadas las denominadas resinas de poliuretano acriladas, que pueden obtenerse de manera conocida, polimerizándose monómeros etilénicamente insaturados en presencia de una resina de poliuretano. A este respecto es posible emplear resinas de poliuretano sin dobles enlaces y/o resinas de poliuretano con dobles enlaces.

Resinas de poliuretano acriladas adecuadas o polímeros mixtos de injerto correspondientes se describen, por ejemplo, en el documento WO 01/25307 página 5, fila 14, a página 45, fila 4, y el documento EP-B-787 159, página  
50 2, fila 27, a página 7, fila 13.

Los poliésteres asimismo adecuados como polímeros (B) y preferidos en el contexto de la presente invención pueden ser saturados o insaturados, en particular saturados. Tales poliésteres y su producción así como los componentes que pueden emplearse en su producción son conocidos por el experto en la materia y se describen por

ejemplo en el documento EP-B-787 159.

5 Se trata de polímeros, que se preparan con el uso de polioles orgánicos polivalentes y ácidos carboxílicos orgánicos polivalentes. Los polioles y ácidos policarboxílicos se enlazan entre sí a este respecto mediante esterificación, es decir, mediante reacciones de condensación. De manera correspondiente, los poliésteres se asocian por regla general al grupo de las resinas de policondensación. En función del tipo, funcionalidad y porcentajes empleados y relaciones de los componentes de partida, a se obtienen este respecto por ejemplo productos lineales o ramificados. Mientras que los productos lineales se generan principalmente con el empleo de componentes de partida difuncionales (dioles, ácidos dicarboxílicos), por ejemplo mediante el empleo de alcoholes de funcionalidad superior (funcionalidad OH, es decir, número de grupos OH por molécula, superior a 2), se consigue una ramificación. 10 Naturalmente, en la producción es posible también el empleo proporcional de componentes monofuncionales, por ejemplo ácidos monocarboxílicos. Para la producción de poliésteres pueden emplearse de manera conocida también, en lugar de o además de los ácidos carboxílicos orgánicos correspondientes, los anhídridos de los ácidos carboxílicos, en particular los anhídridos de los ácidos dicarboxílicos. Asimismo es posible la producción mediante el empleo de ácidos hidroxicarboxílicos o las lactonas derivadas de los ácidos hidroxicarboxílicos mediante esterificación intramolecular. 15

Dioles adecuados, alcoholes de funcionalidad superior (funcionalidad OH superior a 2) ácidos dicarboxílicos o sus anhídridos o también ácidos hidroxicarboxílicos son conocidos.

Los polímeros (B) preferidos conocidos como aglutinante, es decir, los polímeros de acrilato, polímeros de poliuretano y/o poliésteres, pueden emplearse por sí mismos o también en combinación entre sí en el agente de recubrimiento de acuerdo con la invención. 20

Además del o en lugar de los polímeros de acrilato, polímeros de poliuretano y/o poliésteres (B) pueden emplearse también otros polímeros como aglutinante. Los aglutinantes correspondientes, empleados habitualmente en el ámbito de la industria del automóvil en pinturas pigmentadas, en particular pinturas de base, son conocidos por el experto en la materia y pueden seleccionarse por este sin problemas.

25 A modo de ejemplo se mencionan poli(ésteres vinílicos) parcialmente saponificados, alquidos, polilactonas, policarbonatos, poliéteres, aductos de resina epoxídica-amina, poliureas, poliamidas, poliimididas o también polímeros a base de celulosa tales como acetobutirato de celulosa.

El contenido de aglutinantes (B) adicionales, en particular polímeros de acrilato, polímeros de poliuretano y/o poliésteres, de manera muy especialmente preferente poliésteres, asciende preferentemente a del 6 al 40 % en peso, de manera especialmente preferente del 8 al 35 % en peso, de manera muy especialmente preferente del 10 al 30 % en peso y en una forma de realización especial del 12 al 28 % en peso, en cada caso con respecto a la cantidad total del agente de recubrimiento de acuerdo con la invención. 30

De manera ventajosa, en los agentes de recubrimiento de acuerdo con la invención pueden emplearse también micropartículas poliméricas (M). Micropartículas poliméricas adecuadas se describen por ejemplo en el documento EP-A-480 959, página 3, fila 36, a página 4, fila 35, el documento WO 96/24619, el documento WO 99/42529, el documento EP-B-1 173 491, EP-B-1 185 568, WO 03/089487, WO 03/089477, WO 01/72909 y WO 99/42531. Las micropartículas poliméricas pueden emplearse en particular para controlar el desarrollo, el comportamiento de evaporación y el comportamiento de disolución por la pintura transparente. 35

Las micropartículas poliméricas adecuadas presentan habitualmente un peso molecular promedio en número de 2000 a 100000 g/mol. La determinación del peso molecular tiene lugar por medio de análisis de GPC con THF (+ 0,1 % de ácido acético) como eluyente (1 ml/min) sobre una combinación de columna de estireno-divinilbenceno. La calibración se lleva a cabo con patrones de poliestireno. 40

Las micropartículas poliméricas adecuadas presentan además habitualmente un tamaño de partícula medio de 0,01 a 10 µm, en particular de 0,01 a 5 µm, y de manera muy especialmente preferente de 0,02 a 2 µm, según la norma ISO 13320-1. 45

Las micropartículas poliméricas empleadas especialmente preferidas presentan grupos funcionales reactivos, que pueden reaccionar con los grupos funcionales de agentes de reticulación tales como el copolímero (A). En particular, las micropartículas poliméricas presentan a este respecto grupos hidroxilo. En este sentido, las micropartículas poliméricas presentan preferentemente un índice de hidroxilo de 5 a 150 mg de KOH/g según la norma DIN 53240. 50 Micropartículas poliméricas que contienen grupos hidroxilo se describen por ejemplo en el documento WO 01/72909.

Micropartículas poliméricas reticuladas pueden obtenerse por ejemplo polimerizándose una mezcla de:

(a) un monómero etilénicamente insaturado, que contiene un grupo etilénicamente insaturado por molécula contiene o una mezcla de tales monómeros y

(b) un monómero etilénicamente insaturado, que contiene al menos dos grupos etilénicamente insaturados por molécula o una mezcla de tales monómeros en una fase acuosa dado el caso en presencia de emulsionantes o dado el caso en presencia de una resina portadora, preferentemente un poliéster, y transfiriéndose la dispersión de micropartículas poliméricas acuosa obtenida de esta manera a continuación a un disolvente orgánico o una mezcla de disolventes orgánicos.

5

Se prefieren micropartículas poliméricas, que se han producido con el uso de componentes que contienen grupos iónicos y/o polares, preferentemente grupos hidroxilo y/o grupos carboxilo. Los componentes (a) y (b) contendrán por regla general entre el 1 y el 20 % en peso, preferentemente entre el 3 y el 15 % en peso de grupos iónicos y/o polares.

10 Para obtener micropartículas poliméricas suficientemente reticuladas, es por regla general es suficiente con respecto a un mol del componente (a) emplear de 0,25 a 1,2 moles, preferentemente de 0,3 a 1 moles del componente (b). Las micropartículas poliméricas (M) empleadas en los agentes de recubrimiento pueden producirse también directamente en fase orgánica.

15 Las micropartículas poliméricas empleadas preferentemente pueden obtenerse por ejemplo sometándose una mezcla de:

(c) un monómero etilénicamente insaturado (M1), que contiene al menos un grupo reactivo (G1) por molécula o una mezcla de tales monómeros (M1) y

(d) dado el caso un monómero etilénicamente insaturado (M2), que contiene al menos un grupo reactivo (G2), distinto de (G1), por molécula o una mezcla de tales monómeros (M2) y

20 (e) dado el caso un monómero etilénicamente insaturado adicional (M3) o una mezcla de tales monómeros (M3)

a una polimerización en un disolvente orgánico dado el caso en presencia de una resina portadora, preferentemente un poliéster.

25 Monómeros (M1) adecuados son por ejemplo monómeros, que contiene grupos hidroxilo, grupos carbamato, grupos amino, grupos alcoximetil-amino, grupos alofanato o grupos imino, en particular grupos hidroxilo, como grupos reactivos.

Los monómeros (M1) con los grupos reactivos (G1) pueden producirse a este respecto también mediante reacción de dos compuestos, de los que un primer compuesto presenta un grupo reactivo y al menos un doble enlace etilénicamente insaturado y el otro compuesto presenta un grupo reactivo con los grupos reactivos del primer compuesto y dado el caso un doble enlace etilénicamente insaturado.

30 Monómeros (M2) adecuados son por ejemplo monómeros, que contienen grupos carboxilo.

Monómeros (M3) adecuados son los denominados monómeros neutros, empleados habitualmente, es decir, monómeros etilénicamente insaturados, que no presentan ningún grupo reactivo.

35 De lo anterior se deduce que en el caso de las micropartículas poliméricas se trata también de polímeros que pueden contribuir asimismo a la formación de película, en particular mediante reticulación externa con los copolímeros (A). Por consiguiente, se trata asimismo de componentes de aglutinante. Debido a su carácter de partícula en todo caso presente, en particular los tamaños de partícula medibles tal como se describe anteriormente, se consideran en cambio en el contexto de la presente invención por separado de los aglutinantes (B). Naturalmente, esto no excluye que también los aglutinantes (B), en determinados disolventes, pueden formar partículas agregadas y/o micropartículas.

40 Las micropartículas poliméricas (M) pueden emplearse en los agentes de recubrimiento de acuerdo con la invención por ejemplo en una cantidad del 2 al 30 % en peso, en particular del 3 al 20 % en peso, en cada caso con respecto al peso total del agente de recubrimiento.

45 Además de los componentes descritos anteriormente, el agente de recubrimiento de acuerdo con la invención puede contener sustancias auxiliares y aditivos habituales y conocidos en cantidades habituales, preferentemente del 0,5 al 40 % en peso y de manera especialmente preferente del 0,5 al 30 % en peso, en particular del 0,5 al 15 % en peso, en cada caso con respecto al peso total del agente de recubrimiento respectivo.

50 Ejemplos de sustancias auxiliares y aditivos adecuados son materiales de relleno orgánicos e inorgánicos, por ejemplo talco o ácidos silícicos pirógenos, y/o así como sustancias auxiliares y aditivos habituales adicionales, tal como por ejemplo antioxidantes, desgasificantes, humectantes, catalizadores, agentes de dispersión, emulsionantes, agentes auxiliares de reología tales como agentes de nivelación, espesantes, agentes antidegradantes y agentes tixotrópicos, ceras, aditivos de deslizamiento, diluyentes reactivos, agentes auxiliares de goteo, desecantes, biocidas, aditivos para la mejora de la humectación de sustrato, aditivos para la mejora de la lisura superficial,



agentes de mateado, captadores de radicales, agentes fotoprotectores, preferentemente los absorbedores UV descritos anteriormente con un máximo de absorción bajo 370 nm y/o HALS, inhibidores de la corrosión, agentes protectores contra la llama o inhibidores de la polimerización, tal como se describen en detalle en el libro "Lackadditive" de Johan Bieleman, Wiley-VCH, Weinheim, Nueva York, 1998. Como catalizadores pueden emplearse por ejemplo catalizadores a base de fósforo típicos para la reticulación de grupos silano, tal como por ejemplo los catalizadores descritos en el documento WO 2008/074489 A1, página 6, línea 7 a página 9, línea 24. Sustancias auxiliares y aditivos preferidos son agentes auxiliares de reología, desgasificantes, humectantes, agentes de dispersión, absorbedores UV y captadores de radicales. Sustancias auxiliares y aditivos especialmente preferidos son absorbedores UV y humectantes así como materiales de relleno, entre los que se prefieren ácidos silícicos pirógenos.

El contenido de cuerpo sólido del agente de recubrimiento asciende preferentemente al menos al 20 %, preferentemente del 20 al 55 %, entre esto preferentemente hasta el 50 %, en particular hasta el 45 % y de manera especialmente ventajosa hasta el 40 %. Intervalos especialmente preferidos son del 20 al 55 %, en particular del 20 al 50 %, de manera especialmente preferente del 20 al 45 % y de manera muy especialmente ventajosa del 20 al 40 %. Aún más preferente, el intervalo es del 20 al 30 % en peso.

El contenido en cuerpo sólido se determina en el contexto de la presente invención, siempre que no se indique lo contrario, según la norma DIN EN ISO 3251 con una pesada de 1,0 g de muestra, por ejemplo 1,0 g del agente de recubrimiento de acuerdo con la invención, con una duración de prueba de 60 min y a una temperatura de 125 °C.

Este método de prueba se emplea asimismo para establecer por ejemplo el porcentaje de distintos componentes del agente de recubrimiento en la composición total. De este modo, puede determinarse de manera correspondiente por ejemplo el cuerpo sólido de una dispersión de aglutinante de un polímero (B), que se añade al agente de recubrimiento, para establecer el porcentaje de este polímero (B) en la composición total.

En las condiciones mencionadas, es decir, en el caso de los contenidos de cuerpo sólido mencionados, los agentes de recubrimiento pigmentados de acuerdo con la invención preferidos a 23 °C presentan una viscosidad de 16 s a 35 s y de manera especialmente preferente de 20 a 28 s de tiempo de derrame en el copa Ford 3. En el contexto de la presente invención, una viscosidad en este intervalo se denomina viscosidad de pulverización (viscosidad de procesamiento). De manera conocida, se aplican agentes de recubrimiento con viscosidad de pulverización, es decir, en las condiciones entonces presentes, tienen una viscosidad que en particular no es suficientemente alta como para permitir una aplicación efectiva. Esto significa que el ajuste de la viscosidad de pulverización es importante para poder aplicar una pintura en general mediante procedimientos de pulverización y para garantizar que pueda formarse sobre el sustrato que va a recubrirse una película de recubrimiento completa, uniforme.

Además del agente de recubrimiento de acuerdo con la invención, en la producción de pinturas multicapa de acuerdo con la invención se emplean agentes de recubrimiento.

Tal como se indica anteriormente, para la producción de la pintura multicapa de acuerdo con la invención, el agente de recubrimiento de acuerdo con la invención se emplea como pintura de base y entonces se aplica sobre la capa de pintura de base, preferentemente sobre la capa de pintura de base aún no endurecida, una pintura transparente (húmedo-en-húmedo). De esta manera se obtiene entonces la pintura multicapa de acuerdo con la invención que comprende al menos una pintura de base y al menos una pintura transparente.

Agentes de recubrimiento transparentes adecuados se describen por ejemplo en el documento WO 03/050194 A1, en el documento US 2008/076868 A1 y en el documento WO 06/063304 A1.

En el caso de los agentes de recubrimiento adicionales que pueden emplearse asimismo para la producción de la pintura multicapa de acuerdo con la invención, en particular imprimaciones y relleno, se trata de los agentes de recubrimiento conocidos por el experto en la materia en este contexto, que pueden obtenerse por ejemplo en el mercado.

## 45 Ejemplos

### 1. Producción de copolímeros (A) y pinturas de base

Se produjeron tal como sigue pinturas de base de acuerdo con la invención y pinturas de base comparativas así como componentes contenidos en las mismas, por ejemplo un copolímero (A).

#### 1.1 Producción de un poliéster (B) como aglutinante

50 En un matraz de cuatro bocas de 2 l con agitador, calefacción por resistencia eléctrica, termómetro, columna de cuerpo de relleno cargada con anillos de Pall, equipada con termómetro de cabeza, puentes de destilación,

refrigerador de condensado y recipiente se pesan 81,0 partes en peso de 1,6-hexanodiol, 108,0 partes en peso de neopentilglicol, 28,0 partes en peso de glicerol, 38,0 partes en peso de trimetilolpropano, 99,0 partes en peso de ácido adípico, 157,0 partes en peso de anhídrido de ácido ftálico y 125,0 partes en peso de ácido isoftálico. La mezcla de reacción se calienta con agitación rápidamente hasta 160 °C y se mantiene durante 30 min a 160 °C.

- 5 Desde 160 °C, la temperatura se aumenta en el plazo de 1,5 horas hasta 190 °C de modo que la temperatura de cabeza de la columna no supera 103 °C. Entonces se enfría hasta 150 °C y se añaden 63,0 partes en peso de Cardura E 10 P y 7,0 partes en peso de xileno y a continuación se calienta y se mantiene una hora a 165 °C. Entonces se calienta hasta 230 °C y se mantiene a 230 °C, hasta que el índice de acidez queda por debajo de un valor de 10 mg de KOH/g (medido según la norma DIN EN ISO 2114:2002-06). El poliéster modificado con epoxi se  
10 enfría adicionalmente y se disuelve con una mezcla de 238,0 partes en peso de nafta disolvente 155/185, 24,0 partes en peso de acetato de 1-metoxipropilo y 35,0 partes en peso de etoxipropionato de etilo.

Resulta una solución de aglutinante al 65 % (contenido en cuerpo sólido). El poliéster modificado con epoxi así obtenido presenta un índice de acidez de 10 mg de KOH/g y un índice de OH de 106 mg de KOH/g, en cada caso con respecto al cuerpo sólido. El peso molecular promedio en peso asciende a 8600 g/mol.

### 15 1.2 Producción de micropartículas poliméricas

En primer lugar tiene lugar la producción de una resina portadora: En un reactor se disponen 5,762 partes en peso de xileno, 5,762 partes en peso de tolueno, 0,179 partes en peso de ácido metanosulfónico y se calienta hasta 104 °C. A continuación se añaden 80,615 partes en peso de ácido 12-hidroxiesteárico al reactor y se cuece a 171 °C en reflujo con extracción del agua de reacción. La reacción ha finalizado al alcanzar un índice de acidez de 35.  
20 Después de enfriar se ajusta el cuerpo sólido con nafta disolvente a 80 partes en peso.

- Entonces se producen las verdaderas micropartículas poliméricas: en un reactor se disponen 43,2 partes en peso de nafta disolvente, 0,08 partes en peso de N,N-dimetilcocosamina y 1,0 partes en peso de acetato de etilo y se calienta a 104 °C. El reactor se pone bajo presión de 0,69 bar y se mezcla en el plazo de 2 h simultáneamente con una mezcla monomérica que se compone de 27,6 partes en peso de metacrilato de metilo, 3,8 partes en peso de metacrilato de 2-hidroxipropilo, 0,8 partes en peso de metacrilato de glicidilo, 12,8 partes en peso de la resina portadora descrita anteriormente, 1,5 partes en peso de ácido metacrílico y 1,5 partes en peso de octilmercaptano y una mezcla de iniciador que se compone de 2,3 partes en peso de per-oxi-2-etilhexanoato de *terc*-butilo y 5,1 partes en peso de nafta disolvente. A continuación se mantiene durante 3 h a la temperatura y presión mencionada anteriormente, antes de enfriarse y ajustarse con nafta disolvente a un cuerpo sólido del 31,0 %.

### 30 1.3 Producción de una dispersión de cera

6,00 partes en peso de la cera de polietileno EVA 1 de BASF AG (= cera de polietileno comercialmente disponible a base de un copolímero de etileno/acetato de vinilo con un punto de fusión de 87-92 °C, un punto de goteo según Ubbelohde de aproximadamente 95 °C y un peso molecular promedio en masa (por viscosímetro) de aproximadamente 6500 g/mol) y 40,00 partes en peso de xileno se disuelven con agitación lenta a 100 °C. Con  
35 agitación adicional se deja enfriar la solución hasta 70 °C y se añaden lentamente 54,00 partes en peso de acetato de butilo (técnicamente, aproximadamente al 85 %), comenzando una precipitación de cera deseada. Con agitación adicional puede enfriarse la dispersión adicionalmente hasta 35 °C.

### 1.4 Producción de una solución de acetobutirato de celulosa (CAB)

- En un recipiente se mezclan 85,0 partes en peso de acetato de butilo con 15,0 partes en peso de CAB 551-0.2 (acetobutirato de celulosa comercialmente disponible de la empresa Eastman) durante 30 min.

### 1.5 Producción de un copolímero de acuerdo con la invención (A)

- En un reactor se disponen 515,5 partes en peso de Shellsol A y se calientan hasta 145 °C. El reactor se pone bajo presión (3,5 bar). Después se dosifica al mismo tiempo a lo largo de un periodo de tiempo de 4,75 h una solución de iniciador (96 partes en peso de peróxido de di-*terc*-butilo en 98,7 partes en peso de Shellsol A) y a lo largo de un periodo de tiempo de 4,25 h una mezcla monomérica que se compone de 899,0 partes en peso de metacrilato de metilo, 899,0 partes en peso de acrilato de n-butilo y 449,4 partes en peso de Geniosil XL 10 (empresa Wacker) (viniltrimetoxisilano) con agitación. A este respecto se comienza con la alimentación de la solución de iniciador 0,25 h antes de la alimentación de la mezcla monomérica. Después de completarse la adición de la solución de iniciador (0,25 h tras concluir la adición de la mezcla monomérica) se agita adicionalmente durante 10 min a la temperatura indicada y presión indicada, antes de que se añada entonces de nuevo una solución que se compone de 17,1 partes en peso de peróxido de di-*terc*-butilo en 25,3 partes en peso de Shellsol A al mismo tiempo en el plazo de 20 min. A continuación se mantiene durante 3 h más a la temperatura indicada y la presión indicada. Después se enfría la mezcla de reacción a 60 °C y se ajusta a presión normal. El cuerpo sólido de la solución así obtenida de un copolímero (A) asciende al 76,5 %. El copolímero (A) tiene un peso molecular promedio en número

de 1781 g/mol y un peso molecular promedio en peso de 5530 g/mol. La temperatura de transición vítrea del copolímero (A) asciende a -4 °C.

5 Para la producción de una pintura de base de acuerdo con la invención 1 (E-1) y de las pinturas de base comparativas V-1 y V-2 se mezclaron los componentes expuestos en la Tabla 1 en las cantidades indicadas (partes en peso) y se homogeneizó la mezcla resultante. Para el ajuste de la viscosidad de aplicación (viscosidad de pulverización) tuvo lugar en cada caso una nueva adición de acetato de butilo. La Tabla 1 muestra además los contenidos de cuerpo sólido (FK), el contenido de pigmento (PG), el contenido de disolventes orgánicos (LM) y el contenido de aglutinante (BM) de los componentes empleados así como el contenido en cuerpo sólido y la viscosidad de las pinturas de base resultantes.

10 Tabla 1: Composiciones y datos característicos de las pinturas de base E-1, V-1 y V-2

	FK (%)	BM (%)	LM (%)	PG (%)	V-1	V-2	E-1
Dispersión de cera (1.3)	6	6	94	0	15,0	15,0	15,0
Micropartículas poliméricas (1.2)	31	31	69	0	10,0	17,0	17,0
Maprenal MF650	55	55	45	0	14,0	0,0	0,0
Solución de copolímero (A) (1.5)	76,5	76,5	23,5	0	0,0	0,0	0,1
Acetato de butilo	0	0	100	0	10,0	10,0	10,0
Poliéster (1.1)	65	65	35	0	15,0	22,0	22,0
CAB (1.4)	15	15	85	0	20,0	20,0	20,0
Acetato de butilo	0	0	100	0	5,0	5,0	5,0
Pigmento de aluminio	70	0	30	70	3,5	3,5	3,5
Acetato de butilo	0	0	100	0	7,5	7,5	7,4
	<b>Total [%]</b>				100,0	100,0	100,0
	<b>Cuerpo sólido [%]</b>				27,1	26,1	26,2
	<b>Viscosidad inicial (copa Ford 3, 23 °C)</b>				34	37	35
	<b>Adición de acetato de butilo</b>				7	10	9
	<b>Cuerpo sólido en la aplicación [%]</b>				26,5	26,1	26,2
	<b>Viscosidad de aplicación (copa Ford 3, 23 °C)</b>				26	26	26
Maprenal MF650: resina de melamina en isobutanol, empresa Ineos pigmento de aluminio: Stapa Metallux 2192, empresa Eckart)							

Todas las pinturas de base tienen un contenido en cuerpo sólido de aproximadamente el 26 % y tienen a este respecto a 23 °C una viscosidad de 26 s de tiempo de derrame en copa Ford 3 (viscosidad de pulverización).

15 Mientras que la pintura de base comparativa V1 contiene aún una resina de melamina a base de formaldehído como reticulante, esta se omite totalmente en la pintura de base comparativa V2. Ambas pinturas de base V-1 y V-2 no contienen ningún copolímero (A). La pintura de base E-1 de acuerdo con la invención contiene, con respecto a la cantidad total del agente de recubrimiento a la viscosidad de aplicación, el 0,07 % en peso del copolímero (A) de acuerdo con la invención y está además totalmente libre de resinas de melamina.

20 Mediante variación del porcentaje del copolímero (A) se produjeron dos pintura de base de acuerdo con la invención adicionales E-2 y E-3. A este respecto se compensó la adición variada del copolímero (A) mediante adición variada de manera correspondiente de acetato de butilo en el caso de la tercera adición de acetato de butilo (en E-1 eran 7,4 partes en peso) (total de 100 partes en peso a la viscosidad inicial). Las pinturas de base se ajustaron mediante adición de, de nuevo, en cada caso 10 partes en peso de acetato de butilo a una viscosidad de aplicación de 26 s (copa Ford 3, 23 °C). Las pinturas de base presentaban a la viscosidad de aplicación un cuerpo sólido del 25,8 %.  
25 Contienen, con respecto a la cantidad total del agente de recubrimiento a la viscosidad de aplicación, el 0,34 % en peso del copolímero (A) o el 0,7 % en peso del copolímero (A) y estaban además totalmente libres de resinas de melamina.

## 2. Producción de pinturas multicapa comparativas y de acuerdo con la invención

30 Para examinar las propiedades técnicas de aplicación se produjeron en primer lugar pinturas multicapa con el uso de las pinturas de base descritas en 1. de manera habitual y conocida en planchas de prueba de las dimensiones 30 x 20 cm.

Para ello se recubrieron chapas de acero recubiertas con KTL con un relleno gris, convencional, comercialmente disponible, a base de poliéster de la empresa BASF Coatings AG, después de lo cual se airearon las capas de

relleno resultantes durante 5 min a 20 °C y una humedad del aire relativa del 65 % y se secaron en horno en un estufa de ventilación forzada durante 5 min a 165 °C de temperatura de objeto.

5 Después de enfriarse las chapas de prueba hasta 20 °C se aplicaron las pinturas de base mediante aplicación automática por pulverización de ESTA, de modo que después del endurecimiento que tiene lugar más tarde resulta un grosor de capa de película seca de 17-19 micrómetros. A continuación se airearon las capas de pinturas de base durante 5 minutos y se recubrieron con una pintura transparente de un componente que contiene disolvente de la empresa BASF Coatings GmbH, de modo que después del endurecimiento resulta un grosor de capa de película seca de 37-39 micrómetros. A continuación se aireó durante un tiempo de reposo de 5 minutos y entonces se secaron en horno las capas de pintura de base y las capas de pintura transparente recubiertas durante 20 minutos a 140 °C de temperatura de objeto. Resultaron pinturas multicapa comparativas y de acuerdo con la invención.

La Tabla 3 da una visión general sobre las pinturas multicapa producidas M y las pinturas de base empleadas en la producción de las pinturas multicapa. Además está indicado el contenido respectivo del copolímero (A), en cada caso con respecto a la cantidad total de la pintura de base respectiva.

Tabla 3:

<b>Pintura multicapa</b>	MV-1	MV-2	ME-1	ME-2	ME-3
<b>Pintura de base</b>	V-1	V-2	E-1	E-2	E-3
<b>Contenido (A) (% en peso)</b>	-	-	0,07	0,34	0,7

15 Además de las pinturas multicapa descritas, para examinar las propiedades tecnológicas de aplicación se produjeron pinturas de reparación diferentes. Par ello se pulieron las pinturas multicapa tal como se describen anteriormente con un papel abrasivo y se aplicaron de nuevo por medio de aplicación automática de pulverización de ESTA las pinturas de base V-1, V-2, E-1 y E-2 de modo que después del endurecimiento que tiene lugar posteriormente resulta un grosor de capa de película seca de 17-19 micrómetros. A continuación se airearon las capas de pinturas de base durante 5 minutos y se recubrieron con una pintura transparente de un componente que contiene disolvente de la empresa BASF Coatings GmbH, de modo que después del endurecimiento resulta un grosor de capa de película seca de 37-39 micrómetros. A continuación se secaron en horno las capas de pintura de base y las capas de pintura transparente durante 20 minutos a 140 °C de temperatura de objeto. Resultaron pinturas multicapa comparativas y de acuerdo con la invención.

25 La Tabla 4 da una visión general sobre las pinturas multicapa de reparación producidas RM y las pinturas de base empleadas en la producción de las pinturas multicapa de reparación. Además está indicado el contenido respectivo del copolímero (A), en cada caso con respecto a la cantidad total de la pintura de base respectiva.

Tabla 4:

<b>Pintura multicapa de reparación</b>	RMV-1	RMV-2	RME-1	RME-2	RME-3
<b>Pintura de base</b>	V-1	V-2	E-1	E-2	E-3
<b>Contenido (A) (% en peso)</b>	-	-	0,07	0,34	0,7

### 3. Ensayo técnico de aplicación

30 La adherencia de capa intermedia de las pinturas multicapa producidas según el procedimiento indicado en la sección 2. y pinturas multicapa de reparación se examinó con el prueba de corte reticular según el método de prueba de Ford BI 106-01. La escala de puntuación para el examen de corte reticular según el método de prueba de Ford BI 106-01 comprende un intervalo de 0-10, indicando una puntuación superior a 2 un problema de adherencia potencial.

35 La resistencia al desprendimiento de piedras de las pinturas multicapa y pinturas multicapa de reparación descritas en la sección 2. se examinó de acuerdo con el método de prueba de Ford BI 157-06. La escala de puntuación para el examen de desprendimiento de piedras según el método de prueba de Ford BI 157-06 comprende un intervalo de 1-10, indicando puntuaciones inferiores a 4 un problema de adherencia potencial.

40 Además, se determinó la dureza Tukon de los recubrimientos multicapa de acuerdo con el método de prueba de Ford BI 112-02. Valores más altos significan una dureza más alta. A partir de un valor de al menos 7,5 puede hablarse de una dureza suficiente para una pintura multicapa.

La Tabla 5 muestra los resultados técnicos de aplicación obtenidos

Tabla 5:

<b>Pintura multicapa</b>	MV-1	MV-2	ME-1	ME-2	ME-3
--------------------------	------	------	------	------	------

(continuación)

<b>Pintura de base</b>	V-1	V-2	E-1	E-2	E-3
<b>Contenido (A) (% en peso)</b>	-	-	0,07	0,34	0,7
<b>Corte reticular</b>	0	2	0	0	0
<b>Desprendimiento de piedras</b>	7	7	8	7	7
<b>Dureza Tukon</b>	11,6	11,2	11,1	10,8	10,9

<b>Pintura multicapa de reparación</b>	RMV-1	RMV-2	RME-1	RME-2	RME-3
<b>Pintura de base</b>	V-1	V-2	E-1	E-2	E-3
<b>Contenido (A) (% en peso)</b>	-	-	0,07	0,34	0,7
<b>Corte reticular</b>	0	3	1	0	0
<b>Desprendimiento de piedras</b>	5	3	7	4	2

5 Aunque los sistemas MV-1 y RMV-1 (que contienen resina de melamina) presentan buenas propiedades técnicas de aplicación, sin embargo mediante la resina de melamina que contiene formaldehído contenida son mejorables bajo puntos de vista ecológicos, las propiedades técnicas de aplicación en los sistemas MV-2 y RMV-2 (ninguna resina de melamina, ningún copolímero (A)) pueden reconocer claras desventajas en las propiedades técnicas de aplicación. Ya la ligera adición de un copolímero (A) lleva, a pesar de prescindir de una resina de melamina, a propiedades técnicas de aplicación mejoradas, de modo que las pinturas pueden cumplir los requisitos en el ámbito de la pintura de OEM, los sistemas preferidos además también en el ámbito de la pintura de reparación.

10 En conjunto, se muestra que mediante el empleo del copolímero de acuerdo con la invención (A) en agentes de recubrimiento pigmentados pueden obtenerse pinturas que, a pesar de prescindir de resinas de melamina, presentan propiedades técnicas de aplicación excelentes, que igualan las propiedades de sistemas que contienen melamina.

#### 4. Producción de copolímeros adicionales y su examen

Se produjeron y examinaron copolímeros adicionales a base de monómeros olefinicamente insaturados (a).

15 La producción de los copolímeros adicionales tuvo lugar de manera análoga a la producción descrita anteriormente en el punto 1.5 de un copolímero de acuerdo con la invención (A), efectuándose sin embargo determinados cambios en el ámbito de la síntesis. La Tabla 6 nombra copolímeros adicionales a base de monómeros olefinicamente insaturados (a) y describe además las variaciones en comparación con el copolímero (A) descrito en el punto 1.5. Se indica además la temperatura de transición vítrea de los copolímeros adicionales.

Tabla 6

	Porcentaje de viniltrimetoxisilano (con respecto a los monómeros (a))	Porcentaje de estireno (con respecto a los monómeros (a))	Temperatura de transición vítrea T <sub>g</sub> en °C
copolímero (A) (de 1.5)	16 % en moles		-4
Copolímero (comparativo 1)	8 % en moles <sup>1</sup>		-9
Copolímero (A.b)	32 % en moles <sup>1</sup>	-	-5
Copolímero (A.c)	48 % en moles <sup>1</sup>	-	-4
Copolímero (A.d)	16 % en moles	5,6 % en moles <sup>2</sup>	-2
Copolímero (comparativo 2)	16 % en moles	22,7 % en moles <sup>2</sup>	-0
Copolímero (comparativo 3)	16 % en moles	45,4 % en moles <sup>2</sup>	-7

<sup>1</sup> El porcentaje variado de viniltrimetoxisilano se compensó aumentando o disminuyendo los porcentajes de los monómeros metacrilato de metilo y acrilato de n-butilo (relación 1:1). Por ejemplo se emplearon en la producción del copolímero (A.a) en comparación con la producción del copolímero (A) el 4 % en moles más de metacrilato de metilo y el 4 % en moles más de acrilato de n-butilo.

<sup>2</sup> La adición de estireno como monómero se compensó mediante disminución correspondiente del porcentaje de metacrilato de metilo.

20 Los copolímeros (A), (comparación 1) así como (A.b) y (A.c) se examinaron con respecto a su compatibilidad con componentes de pinturas de base. Para ello se mezclaron mezclas de estos copolímeros (como soluciones con un

cuerpo sólido del 76,5 %) con el poliéster (B) (véase punto 1.1, contenido en cuerpo sólido del 65 %) en una probeta (relaciones en peso, con respecto a cuerpo sólido, de 1/4 y 1/1). Estas mezclas se dejaron reposar durante 5 días, a continuación se colocaron sobre una plancha de vidrio y se endureció a 140 °C durante 20 min. La valoración visual tuvo lugar según los siguientes criterios:

- 5 (o) = "película clara" (ninguna incompatibilidad)  
 (-) = "película lechosa-turbia" (ligera incompatibilidad)  
 (x) = "manchas, película turbia" (incompatibilidad)

La Tabla 7 muestra los resultados.

Tabla 7

	Mezcla con poliéster (B) (punto 1.1) 1/4	Mezcla con poliéster (B) (punto 1.1) 1/1
copolímero (A) (de 1.5)	(O)	(O)
Copolímero (comparativo 1)	(O)	(O)
Copolímero (A.b)	(O)	(O)
Copolímero (A.c)	(-)	(x)

- 10 Los resultados muestran que los copolímeros de acuerdo con la invención especialmente preferidos, que presentan un porcentaje de como máximo el 35 % en moles de viniltrimetoxisilano, presentan la ventaja adicional de una compatibilidad óptima.

- 15 Los copolímeros mencionados en la Tabla 6 se examinaron además en cuanto a su contenido en monómeros residuales (porcentaje molar de monómero en comparación con la cantidad de monómero empleada originalmente en la producción). El análisis tuvo lugar por cromatografía de gases.

- 20 Para ello se enfrió en primer lugar una muestra de la solución respectiva de un copolímero directamente tras la producción hasta 25 °C y se mezcló con hidroquinonamonometil éter como inhibidor. En la etapa siguiente se disuelve la muestra en tetrahidrofurano, se añade n-pentano y se centrifuga la mezcla. El sobrenadante transparente se examina por cromatografía de gases (25 m de columna capilar de sílice con el 5 % de fase de fenil-, 1 % de vinilmetilpolisiloxano, gas portador hidrógeno, inyector divisor 150 °C, temperatura del horno de 50 a 180 °C, detector de ionización de llama, temperatura de detector 275 °C, patrón interno acrilato de isobutilo). Los resultados se muestran en la Tabla 8.

Tabla 8

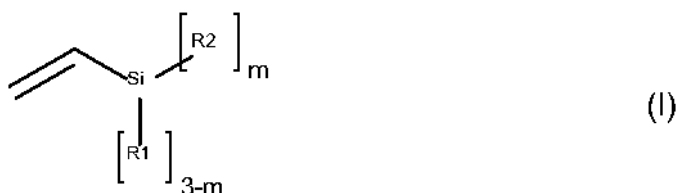
	Porcentaje de monómero residual metacrilato de metilo	Porcentaje de monómero residual acrilato de n-butilo	Porcentaje de monómero residual estireno	Porcentaje de monómero residual viniltrimetoxisilano
copolímero (A) (de 1.5)	n.d. <sup>1</sup>	n.d. <sup>1</sup>	n.a. <sup>2</sup>	0,6 %
Copolímero (comparativo 1)	n.d. <sup>1</sup>	n.d. <sup>1</sup>	n.a. <sup>2</sup>	0,3 %
Copolímero (A.b)	n.d. <sup>1</sup>	n.d. <sup>1</sup>	n.a. <sup>2</sup>	0,4 %
Copolímero (A.c)	n.d. <sup>1</sup>	n.d. <sup>1</sup>	n.a. <sup>2</sup>	0,4 %
Copolímero (A.d)	n.d. <sup>1</sup>	n.d. <sup>1</sup>	n.d. <sup>1</sup>	1,6 %
Copolímero (comparativo 2)	n.d. <sup>1</sup>	n.d. <sup>1</sup>	n.d. <sup>1</sup>	3,2 %
Copolímero (comparativo 3)	n.d. <sup>1</sup>	n.d. <sup>1</sup>	n.d. <sup>1</sup>	4,5 %
<sup>1</sup> no detectable				
<sup>2</sup> no aplicable				

- 25 Los resultados muestran que las realizaciones comparativas 2 y 3, es decir, los copolímeros, que contienen más del 10 % en moles de monómeros (a3) que contienen grupos aromáticos (véase cantidad empelada de estireno), contienen porcentajes significativamente más altos en el monómero residual viniltrimetoxisilano. Las variantes preferidas (A), (A.b) y (A.c) contienen de nuevo menos viniltrimetoxisilano que el monómero residual que el copolímero (A.d). Los copolímeros (A), en particular las realizaciones preferidas, tienen por lo tanto la ventaja adicional de que se minimizan procesos de migración, incompatibilidades y/o peligros para la salud difícilmente controlables mediante por ejemplo monómeros que aparecen durante el almacenamiento o endurecimiento de
- 30 agentes de recubrimiento.

## REIVINDICACIONES

1. Copolímero (A) con una temperatura de transición vítrea  $T_g$  de al menos  $-30\text{ }^\circ\text{C}$ , medida de acuerdo con la norma DIN 53765:1994-03, que puede obtenerse mediante copolimerización de una mezcla de monómeros olefínicamente insaturados (a) en al menos un disolvente orgánico y en presencia de al menos un iniciador, en el que la mezcla que va a polimerizarse de los monómeros (a) comprende

(a1) del 10 al 60 % en moles de al menos un monómero de la siguiente fórmula (I)



con

$\text{R}_1 =$  alcoxi  $\text{C}_1$  a  $\text{C}_4$ ,  $\text{R}_2 =$  alquilo  $\text{C}_1$  a  $\text{C}_4$  y  $m = 0$  a  $2$ ,

y

(a2) del 40 al 90 % en moles de al menos un monómero olefínicamente insaturado seleccionado del grupo que consiste en monómeros de fórmulas  $\text{H}_2\text{C}=\text{CH}-(\text{C}=\text{O})-\text{O}-\text{R}_x$ ,  $\text{H}_2\text{C}=\text{C}(\text{CH}_3)-(\text{C}=\text{O})-\text{O}-\text{R}_x$ , en donde  $\text{R}_x$  es un resto alquilo con 1 a 20 átomos de carbono, y en donde

la suma de los porcentajes molares de los monómeros (a1) y (a2), con respecto a la cantidad total molar de monómeros empleados (a), asciende al 100 % en moles,

y en donde la copolimerización se lleva a cabo a una temperatura de  $60$  a  $200\text{ }^\circ\text{C}$  y a una presión de al menos  $2$  bar,

y en donde la mezcla que va a polimerizarse de los monómeros (a) se compone de monómeros (a1) y (a2),

y en donde el copolímero (A) presenta un peso molecular promedio en peso  $M_w$  de  $3.000$  a  $15.000$  g/mol, medido tal como se describe en la descripción.

2. Copolímero según la reivindicación 1, **caracterizado por que** la copolimerización se lleva a cabo a una presión de  $2$  a  $5$  bar.

3. Copolímero según la reivindicación 2, **caracterizado por que** la copolimerización se lleva a cabo a una presión de  $3$  a  $4$  bar.

4. Copolímero según una de las reivindicaciones 1 a 3, **caracterizado por que** tiene una temperatura de transición vítrea  $T_g$  de  $-25$  a  $50\text{ }^\circ\text{C}$ .

5. Copolímero según una de las reivindicaciones 1 a 4, **caracterizado por que** los monómeros empleados para la copolimerización (a) se emplean totalmente premezclados en la copolimerización.

6. Copolímero según una de las reivindicaciones 1 a 5, **caracterizado por que** en la copolimerización, con respecto a la cantidad total de disolventes orgánicos empleados, se emplea menos del 5 % en peso disolventes orgánicos.

7. agente de recubrimiento pigmentado, a base de disolvente, que contiene al menos un copolímero (A) de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 6.

8. Agente de recubrimiento según la reivindicación 7, **caracterizado por que** contiene (B) al menos un polímero de acrilato, polímero de poliuretano y/o poliéster como aglutinante y el al menos un aglutinante presenta un índice de OH de  $15$  a  $350$  mg de KOH/g.

9. Procedimiento para la producción de una pintura multicapa, en el que

(1) se aplica al menos una pintura de base sobre un sustrato,

(2) a partir de la pintura de base aplicada en la etapa (1) se forma una película polimérica,

(3) sobre la capa de pintura de base así obtenida se aplica al menos una pintura transparente y a continuación

(4) se endurece la capa de pintura de base junto con la pintura transparente aplicada en la etapa (3),

**caracterizado por que** como pintura de base se emplea un agente de recubrimiento según una de las reivindicaciones 7 u 8 y en el que una capa de pintura transparente es la capa superior de la pintura multicapa.

10. Procedimiento según la reivindicación 9, **caracterizado por que** antes de aplicarse la pintura de base en primer lugar se aplican al menos una imprimación y entonces al menos un relleno sobre el sustrato y como sustrato se emplean un sustrato metálico o un sustrato de plástico.

5 11. Procedimiento según la reivindicación 9, **caracterizado por que** en el caso del sustrato de la etapa (1) se trata de una pintura multicapa, que tiene puntos defectuosos.

12. Pintura multicapa, que puede producirse según un procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 9 a 11.

13. Uso de un copolímero (A) según una de las reivindicaciones 1 a 6 para la mejora de las propiedades mecánicas de pinturas multicapa.