

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 779 125**

51 Int. Cl.:

B05D 7/00

(2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **19.11.2014 PCT/EP2014/074975**

87 Fecha y número de publicación internacional: **25.06.2015 WO15090814**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **19.11.2014 E 14800047 (4)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **08.01.2020 EP 3083079**

54 Título: **Procedimiento para la fabricación de un barnizado en varias capas**

30 Prioridad:

18.12.2013 EP 13197973

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

13.08.2020

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**REUTER, HARDY;
STEINMETZ, BERNHARD;
BLOHM, MATTHIAS;
TEICHMANN, CARSTEN y
GÖB, BIANCA**

74 Agente/Representante:

CARVAJAL Y URQUIJO, Isabel

ES 2 779 125 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

Procedimiento para la fabricación de un barnizado en varias capas

5 La presente invención se refiere a un procedimiento para la fabricación de un barnizado en varias capas, en el cual se fabrica una capa de barniz base o varias capas de barniz base directamente consecutivas directamente sobre un sustrato metálico recubierto con un barnizado curado por electroinmersión, directamente sobre la una o la superior de las varias capas de barniz base se fabrica una capa de barniz claro y a continuación se curan conjuntamente la una o las varias capas de barniz base y las capas de barniz claro. Además, la presente invención se refiere a un barnizado en varias capas, que fue fabricado según el procedimiento de acuerdo con la invención.

Estado de la técnica

10 Los barnizados en varias capas sobre sustratos metálicos, por ejemplo barnizados en varias capas en el ámbito de la industria de los automóviles, son conocidos. Por regla general, tales barnizados en varias capas comprenden, considerado desde el sustrato metálico, una capa de barniz por electroinmersión, una capa aplicada directamente sobre la capa de barniz por electroinmersión, denominada usualmente como capa de relleno, por lo menos una capa que contiene pigmento de color y/o pigmento de efecto y que por regla general es denominada como capa de barniz base, así como una capa de barniz claro.

15 Las composiciones y funciones básicas de las capas mencionadas y los agentes de recubrimiento necesarios para la construcción de estas capas, es decir barnices por electroinmersión, denominados rellenos, agentes de recubrimiento y barnices claros que contienen pigmentos de color y/o pigmentos de efecto, conocidos como barnices base, son conocidas. Así, por ejemplo la capa de barniz por electroinmersión aplicada por electroforesis sirve básicamente para proteger al sustrato contra la corrosión. La denominada capa de relleno sirve principalmente para proteger al sustrato ante las tensiones mecánicas como por ejemplo golpes de piedras y además para llenar irregularidades. La última capa, denominada como capa de barniz base es responsable principalmente por la generación de propiedades estéticas como el color y/o efectos como la formación de visos de colores, mientras la capa de barniz claro entonces siguiente sirve en particular para la resistencia a los arañazos así como el brillo del barnizado en varias capas.

20 La fabricación de estos barnizados en varias capas ocurre por regla general de modo que primero se aplica o deposita por electroforesis un barniz por electroinmersión, en particular un barniz catódico por electroinmersión, sobre el sustrato metálico, por ejemplo una carrocería para automóvil. El sustrato metálico puede ser tratado de diferentes formas previamente, antes de la deposición del barniz por electroinmersión, por ejemplo pueden aplicarse recubrimientos conocidos de conversión, como capas de fosfato, en particular capas de fosfato de zinc. El proceso de deposición del barniz por electroinmersión tiene lugar por regla general en tinas correspondientes de barniz por electroinmersión. Después de la aplicación, se retira de la tina el sustrato recubierto, dado el caso se enjuaga y airea y/o se somete a secado intermedio, y finalmente se cura el barniz aplicado por electroinmersión. Al respecto, se pretenden espesores de capa de aproximadamente 15 a 25 micrómetros. A continuación se aplica la denominada capa de relleno, directamente sobre la capa curada de barniz por electroinmersión, dado el caso se airea y/o se somete a secado intermedio y a continuación se cura. Con ello, la capa de recubrimiento curado puede satisfacer los objetivos mencionados anteriormente, se pretenden espesores de capa de por ejemplo 25 a 45 micrómetros. Directamente sobre la capa curada de relleno se aplica a continuación un denominado barniz base que contiene pigmento de color y/o pigmento de efecto, dado el caso se le airea y/o somete a secado intermedio y sobre la capa de barniz base así fabricada, sin curado separado, se aplica directamente un barniz claro. A continuación se curan (procedimiento húmedo en húmedo) conjuntamente la capa de barniz base y la capa de barniz claro, dado el caso asimismo previamente aireada y/o sometida a secado intermedio. Mientras las capa curada de barniz base exhibe básicamente espesores de capa comparativamente bajos, de por ejemplo 10 a 20 micrómetros, para la capa curada de barniz claro se pretenden espesores de capa de por ejemplo 30 a 60 micrómetros, para alcanzar las propiedades tecnológicas de aplicación descritas. La aplicación del relleno, barniz base y barniz claro puede ocurrir por ejemplo mediante los procedimientos de aplicación conocidos por los expertos, de la aplicación por atomización neumática y/o electrostática. El relleno y barniz base son usados ya de manera creciente como materiales acuosos de recubrimiento, por motivos ecológicos.

30 Tales barnizados en varias capas así como procedimientos para su fabricación son descritos por ejemplo en el documento DE 199 48 004 A1, página 17, fila 37, a página 19, fila 22, o también en el documento DE 100 43 405 C1, columna 3, párrafo [0018], y columna 8, párrafo [0052] a columna 9, párrafo [0057], en unión con columna 6, párrafo [0039] a columna 8, párrafo [0050].

35 Aunque los barnizados en varias capas así fabricados pueden satisfacer por regla general los requerimientos impuestos por la industria de los automóviles sobre propiedades de tecnología aplicación y perfil estético, por motivos ecológicos y económicos actualmente la simplificación del proceso de fabricación descrito y comparativamente complejo se mueve actualmente más y más en el foco del fabricante de automóviles.

Así, existen aproximaciones en las cuales se busca renunciar a la etapa separada de curado del agente de recubrimiento aplicado directamente sobre la capa curada de barniz por electroinmersión (el agente de recubrimiento denominado como relleno en el marco del procedimiento estándar descrito anteriormente), dado el caso al respecto también disminuir los espesores de capa de la capa de recubrimiento fabricada a partir de este agente de recubrimiento. Entre los expertos por consiguiente esta capa de recubrimiento no curada por separado es denominada entonces frecuentemente como capa de barniz base (y ya no como capa de relleno) o, con objeto de distinguirla de una segunda capa de barniz base aplicada sobre ella, es denominada como primera capa de barniz base. Incluso se busca parcialmente, renunciar completamente a esta capa de recubrimiento (en lo cual entonces por consiguiente se fabrica solamente una denominada capa de barniz base directamente sobre la capa de barniz por electroinmersión, la cual es recubierta con un barniz claro sin etapa separada de curado, finalmente por consiguiente así mismo se renuncia a una etapa separada de curado). En lugar de la etapa separada de curado y una adicional etapa final de curado, debería ocurrir por consiguiente solamente una etapa final de curado, después de la aplicación de todas las capas de recubrimiento aplicadas sobre la capa de barniz por electroinmersión.

Justamente la renuncia a una etapa separada de curado del agente de recubrimiento aplicado directamente sobre la capa de barniz por electroinmersión, es muy ventajosa desde los puntos de vista ecológico y económico. Entonces esto conduce a ahorro en energía y la totalidad del proceso de fabricación puede transcurrir evidentemente de manera esencial más exigente y expedita.

En lugar de la etapa separada de curado es por consiguiente ventajoso que la capa de recubrimiento fabricada directamente sobre la capa de barniz por electroinmersión sea aireada solamente a temperatura ambiente y/o sometida a secado intermedio a elevadas temperaturas, sin al respecto ejecutar un curado, que como se sabe regularmente requiere elevadas temperaturas de curado y/o largos tiempos de curado.

Sin embargo, es un problema que en esta forma de fabricación, actualmente con frecuencia no pueden obtenerse las propiedades tecnológicas de aplicación y estéticas demandadas.

Así, renunciando al curado separado de la capa de recubrimiento aplicada directamente sobre la capa de barniz por electroinmersión, por ejemplo la primera capa de barniz base, antes de la aplicación de otros agentes de recubrimiento, por ejemplo un segundo barniz base y un barniz claro, pueden surgir indeseadas inclusiones de aire, de solvente y/o de humedad, que pueden hacerse notables en forma de ampollas por debajo de la superficie del barnizado total y pueden romperse en el curado subsiguiente. Las perforaciones que surgen con ello en el barnizado, también denominadas pinchazos de aguja, conducen a un cuadro de apariencia óptica desventajoso. La cantidad de solvente orgánico o de agua que surge por la construcción total de la primera capa de barniz base, segunda capa de barniz base y barniz claro, así como la cantidad de aire incorporada por la aplicación, son tales que la cantidad total puede escapar dentro de una etapa final de curado, sin la generación de defectos del barnizado en varias capas. En el caso de un proceso de fabricación convencional como se describió anteriormente, en el cual la denominada capa de relleno es calcinada separadamente, antes de la fabricación de una capa de barniz base usualmente comparativamente delgada (y con ello que contiene sólo comparativamente poco aire, solvente orgánico y/o agua), la solución de este problema evidentemente es claramente poco ambiciosa.

Pero también en la fabricación de barnizados en varias capas, en la cual se renuncia completamente al uso del agente de recubrimiento denominado como relleno en el proceso estándar, es decir por consiguiente a sistemas en los cuales por consiguiente sólo se aplica un denominado barniz base directamente sobre la capa curada de barniz por electroinmersión, frecuentemente se tropieza con el problema descrito de los pinchazos de aguja. Entonces, dependiendo de la aplicación y uso del barnizado en varias capas que va a fabricarse, a renunciar totalmente al recubrimiento denominado como capa de relleno en el proceso estándar, por regla general se requiere una capa de barniz base más espesa en comparación con la de los sistemas estándar, para obtener las propiedades deseadas. Con ello, también en este caso el espesor de capa total de las capas de recubrimiento, que en la subsiguiente etapa de curado tienen que ser curadas, es esencialmente mayor que en el proceso estándar, de modo que pueden ocurrir los correspondientes problemas con pinchazos de agujas.

Debería añadirse que en estos días es cada vez más importante el reemplazo de agentes de recubrimiento a base de solventes orgánicos, por agentes acuosos de recubrimiento, para atender los crecientes requerimientos por la compatibilidad ambiental.

De acuerdo con ello, era ventajoso un procedimiento para la fabricación de barnizados en varias capas, en el cual pudiese renunciarse a una etapa separada de curado como se describió anteriormente, del agente de recubrimiento aplicado directamente sobre la capa de barniz por electroinmersión, y que a pesar de ello el barnizado fabricado en varias capas exhibiera una sobresaliente estabilidad contra los pinchazos de aguja.

Propósito

En consecuencia, fue objetivo de la presente invención, encontrar un procedimiento para la fabricación de un

barnizado en varias capas sobre sustratos metálicos, en el cual no se cure separadamente el agente de recubrimiento aplicado directamente sobre el barnizado por electroinmersión, sino que en lugar de ello se cure este agente de recubrimiento en una etapa conjunta de curado con otras capas de recubrimiento aplicadas después de ello. A pesar de esta simplificación del procedimiento, los barnizados en varias capas resultantes deberían exhibir una estabilidad sobresaliente contra los pinchazos de aguja, de modo que los barnizados en varias capas satisfagan en particular los requerimientos estéticos del fabricante de automóviles y sus clientes. Además, de esta manera debería ser posible, dependiendo de los requerimientos y ámbito individual de uso, suministrar barnizados en varias capas, en los cuales la una o varias capa(s) de recubrimiento dispuesta(s) entre la capa de barniz por electroinmersión y capa de barniz claro puedan tener espesores variables de capa y en los cuales en particular también a elevados espesores de capa, no ocurran problemas con pinchazos de aguja. Al mismo tiempo, el agente de recubrimiento aplicado sobre el barnizado por electroinmersión curado, pero antes de un barniz claro, debería ser acuoso, para satisfacer los crecientes requerimientos de perfil ecológico de los barnizados.

Solución técnica

Se encontró que los objetivos mencionados podían ser solucionados mediante un procedimiento novedoso para la fabricación de un barnizado en varias capas (M) sobre un sustrato (S) metálico que comprende

(1) fabricación de una capa (E.1) curada de barniz por electroinmersión sobre el sustrato (S) metálico mediante aplicación por electroforesis de un barniz (e.1) por electroinmersión sobre el sustrato (S) y subsiguiente curado del barniz (E.1) por electroinmersión,

(2) fabricación de (2.1) una capa (B.2.1) de barniz base o (2.2) varias capas (B.2.2.x) de barniz base directamente consecutivas, directamente sobre la capa (E.1) curada de barniz por electroinmersión mediante (2.1) aplicación de un barniz (b.2.1) base acuoso directamente sobre la capa (E.1) de barniz por electroinmersión o (2.2) aplicación directamente consecutiva de varios barnices (b.2.2.x) base sobre la capa (E.1) de barniz por electroinmersión,

(3) fabricación de una capa (K) de barniz claro directamente sobre (3.1) la capa (B.2.1) de barniz base o (3.2) la capa (B.2.2.x) superior de barniz base mediante aplicación de un barniz (k) claro directamente sobre (3.1) la capa (B.2.1) de barniz base o (3.2) la capa (B.2.2.x) superior de barniz base,

(4) curado conjunto de la (4.1) capa (B.2.1) de barniz base y la capa (K) de barniz claro o (4.2) las capas (B.2.2.x) de barniz base y la capa (K) de barniz claro,

caracterizado porque

el barniz (b.2.1) base o por lo menos uno de los barnices (b.2.2.x) base comprende por lo menos una dispersión acuosa que contiene por lo menos un polimerizado mixto (MP), en la que el polimerizado mixto (MP) puede ser fabricado mediante

(i) carga de una dispersión acuosa de por lo menos un poliuretano y a continuación

(ii) polimerización de una mezcla de monómeros con insaturación olefínica en presencia del poliuretano de (i),

en la que

(a) se usa un iniciador soluble en agua,

(b) la dosificación de los monómeros con insaturación olefínica ocurre de modo que en la solución de reacción durante la duración total de la reacción, no se supera una concentración de 6,0 % en peso, referida a la totalidad de la cantidad de monómeros con insaturación olefínica usados para la polimerización, y

(c) la mezcla de los monómeros con insaturación olefínica contiene por lo menos un monómero con varias insaturaciones olefínicas.

El procedimiento mencionado anteriormente es denominado en lo sucesivo también como procedimiento de acuerdo con la invención y de acuerdo con ello es objetivo de la presente invención. De la siguiente descripción, así como de las reivindicaciones que siguen, se toman las formas preferidas de realización del procedimiento de acuerdo con la invención.

Además, es objetivo de la presente invención un barnizado en varias capas, que fue fabricado en virtud del procedimiento de acuerdo con la invención.

El procedimiento de acuerdo con la invención permite la fabricación de barnizados en varias capas, renunciando a una etapa separada de curado de la capa de recubrimiento fabricada directamente sobre la capa de barniz por electroinmersión. En gracia de la mejor claridad, en el marco de la presente invención esta capa de recubrimiento es

denominada como capa de barniz base. En lugar del curado separado, esta capa de barniz base es curada junto con, dado el caso, otras capas de barniz base por debajo de la capa de barniz claro y de la capa de barniz claro. A pesar de ello, mediante la aplicación del procedimiento de acuerdo con la invención resultan barnizados en varias capas, que exhiben una notable estabilidad contra los pinchazos de aguja, de modo que pueden construirse también espesores más elevados de capa de las correspondientes capas de barniz base, sin pérdida de calidad estética. Además, es posible construir las correspondientes capas de barniz base con agentes de recubrimiento acuosos, para satisfacer mediante ello también los requerimientos ecológicos.

Descripción detallada

Primero se aclaran algunos conceptos usados en el marco de la presente invención.

La aplicación de un agente de recubrimiento sobre un sustrato o la fabricación de una capa de recubrimiento sobre un sustrato, es entendida como sigue. El respectivo agente de recubrimiento es aplicado de modo que la capa de recubrimiento fabricada a partir de él está dispuesta sobre el sustrato, aunque no necesariamente tiene que estar en contacto directo con el sustrato. Entre la capa de recubrimiento y el sustrato pueden estar dispuestas por ejemplo aún otras capas. Por ejemplo en la etapa (1) se fabrica la capa (E.1) curada de barniz por electroinmersión sobre el sustrato (S) metálico, aunque entre el sustrato y la capa de barniz por electroinmersión puede estar dispuesto aun un recubrimiento de conversión como se describe en detalle abajo, como una fosfatación de zinc.

Ese mismo principio es válido para la aplicación de un agente (b) de recubrimiento sobre una capa (A) de recubrimiento fabricada por medio de otro agente (a) de recubrimiento, o la fabricación de una capa (B) de recubrimiento sobre otra capa (A) de recubrimiento, que está dispuesta por ejemplo sobre el sustrato (S) metálico. La capa (B) de recubrimiento no tiene que estar necesariamente en contacto con la capa (A) de recubrimiento, solamente tiene que estar dispuesta sobre ella, es decir sobre el lado de la capa (A) de recubrimiento que se aleja del sustrato metálico.

A diferencia de ello, la aplicación de un agente de recubrimiento directamente sobre un sustrato o la fabricación de una capa de recubrimiento directamente sobre un sustrato, es entendida como sigue. El respectivo agente de recubrimiento es aplicado de modo que la capa de recubrimiento fabricada a partir de él está dispuesta sobre el sustrato y está en contacto directo con el sustrato. Entre la capa de recubrimiento y el sustrato no está dispuesta por consiguiente en particular ninguna otra capa. Lo mismo es válido evidentemente para la aplicación de un agente (b) de recubrimiento directamente sobre una capa (A) de recubrimiento fabricada mediante otro agente (a) de recubrimiento, o para la fabricación de una capa (B) de recubrimiento directamente sobre otra capa (A) de recubrimiento, que está dispuesta por ejemplo sobre el sustrato (S) metálico. En este caso, las dos capas de recubrimiento están en contacto directo, por consiguiente dispuestas de modo directamente consecutivo. En particular entre las capas (A) y (B) de recubrimiento no se encuentra ninguna otra capa.

El mismo principio es válido evidentemente para una aplicación directamente consecutiva de agentes de recubrimiento o la fabricación de capas de recubrimiento directamente consecutivas.

En el marco de la presente invención, se entiende por aireación, secado intermedio y curado, la connotación familiar conocida por los expertos en relación con procedimientos para la fabricación de barnizados en varias capas.

Con ello, el concepto de aireación es entendido básicamente como la denominación para evaporar o dejar evaporar solventes orgánicos y/o agua de un agente de recubrimiento aplicado en el marco de la fabricación de un barnizado, usualmente a temperatura del entorno (es decir temperatura ambiente), por ejemplo 15 a 35°C por un periodo de por ejemplo 0,5 a 30 min. Por consiguiente, durante la aireación se evaporan solventes y/o agua que están presentes en el agente de recubrimiento aplicado. Puesto que en cada caso directamente después de la aplicación y al inicio de la aireación el agente de recubrimiento es aún fluido, puede transcurrir durante la aireación. Entonces por regla general al menos un agente de recubrimiento aplicado mediante aspersion es aplicado en forma de gotas y en espesor no homogéneo. Sin embargo, por el solvente orgánico y/o agua presentes, es fluido y con ello puede formar mediante el flujo una película de recubrimiento homogénea, lisa. Simultáneamente, el solvente orgánico y/o agua se evapora sucesivamente, de modo que después de la fase de aireación surge una capa de recubrimiento comparativamente lisa que, en comparación con el agente de recubrimiento aplicado, contiene menos agua y/o solvente. sin embargo, después de la aireación, la capa de recubrimiento no está presente aún en el estado listo para uso. Concretamente por ejemplo ya no está fluida, pero incluso es blanda o pegajosa, dado el caso solamente ha comenzado a secarse. En particular, la capa de recubrimiento aún no está curada como se describe en detalle posteriormente.

Con ello, se entiende por secado intermedio asimismo evaporar o dejar evaporar los solventes orgánicos y/o agua de un agente de recubrimiento aplicado en el marco de la fabricación de un barnizado, usualmente a temperatura elevada comparada con la temperatura ambiente, de por ejemplo 40 a 90°C, por una duración de por ejemplo 1 a 60 min. También en el secado intermedio, con ello el agente de recubrimiento aplicado pierde una fracción de solventes orgánicos y/o agua. Referido a un determinado agente de recubrimiento, por regla general es válido que, en

comparación con la aireación, el secado intermedio ocurre a, por ejemplo, temperaturas más elevadas y/o por un período de tiempo más largo, de modo que en comparación con la aireación también escapa de la capa de recubrimiento aplicada una fracción más elevada de solventes orgánicos y/o agua. Pero mediante el secado intermedio tampoco se obtiene una capa de recubrimiento en estado listo para el uso, es decir una capa de recubrimiento curada como se describe en detalle posteriormente. Una secuencia típica de aireación y secado intermedio sería por ejemplo, airear a temperatura ambiente por 5 minutos una capa de recubrimiento aplicada y entonces aplicar secado intermedio a 80°C por 10 minutos. Sin embargo, una distinción concluyente de ambos conceptos no es necesaria ni deseada. Por cuenta de la claridad, estos conceptos se usan para enfatizar que puede tener lugar un acondicionamiento variable y secuencial de una capa de recubrimiento, preliminar al curado descrito posteriormente, en el cual - en función del agente de recubrimiento, la temperatura de evaporación y duración de evaporación - puede evaporarse una fracción más o menos alta del solvente orgánico y/o agua presentes en el agente de recubrimiento. Al respecto, dado el caso incluso ya una fracción de los polímeros presentes como aglutinante en el agente de recubrimiento, puede formar entrecruzamiento o bucles, como se describe posteriormente. Ni en la aireación ni en el secado intermedio se obtiene una capa de recubrimiento lista para el uso, como ocurre en el caso del curado descrito posteriormente. En consecuencia, el curado se diferencia inequívocamente de la aireación y el secado intermedio.

De acuerdo con ello, se entiende por curado de una capa de recubrimiento, la transformación de una capa tal al estado listo para el uso, es decir por consiguiente a un estado en el cual es sustrato dotado con la respectiva capa de recubrimiento, puede ser transportado, almacenado y usado de acuerdo con lo determinado. Por consiguiente, una capa curada de recubrimiento no es blanda o pegajosa, sino que está acondicionada como película sólida de recubrimiento, que también por exposición adicional con condiciones de curado como se describe posteriormente, ya no cambia esencialmente sus propiedades como dureza o adherencia a la base.

Como se sabe, los agentes de recubrimiento pueden ser curados básicamente por vía física y/o química, dependiendo de los componentes presentes como aglutinantes y agentes de entrecruzamiento. En el curado químico entran en consideración el curado térmico-químico y el curado actínico-químico. Un agente de recubrimiento, por ejemplo en tanto sea curable por vía térmica-química, puede generar entrecruzamiento propio y/o externo. Ante la declaración de que un agente de recubrimiento genera entrecruzamiento propio y/o externo, en el marco de la presente invención se entiende que este agente de recubrimiento contiene como aglutinantes y dado el caso agentes de entrecruzamiento, polímeros que de modo correspondiente pueden entrecruzarse mutuamente. Los mecanismos subyacentes así como aglutinantes y agentes de entrecruzamiento utilizables, son descritos en detalle posteriormente.

En el marco de la presente invención "curable por vía física" o el concepto de "curado físico" significa la formación de una capa curada de recubrimiento, por liberación de solvente de soluciones de polímero o dispersiones de polímero, en la cual el curado es alcanzado por una formación de bucles de las cadenas de polímeros.

En el marco de la presente invención, "curable por vía térmica-química" o el concepto de "curado térmico-químico" significa el entrecruzamiento de una capa de barniz, iniciado por reacción química de grupos funcionales reactivos (formación de una capa curada de recubrimiento), en el que la activación energética de esta reacción química es posible por energía térmica. Al respecto, pueden reaccionar mutuamente diferentes grupos funcionales, que son mutuamente complementarios (grupos funcionales complementarios) y/o la formación de la capa curada se basa en la reacción de grupos autorreactivos, es decir por consiguiente grupos funcionales que reaccionan entre ellos con grupos de su clase. Por ejemplo, a partir del documento alemán de patente DE 199 30 665 A1, página 7, fila 28, a página 9, fila 24, se conocen ejemplos adecuados de grupos funcionales reactivos complementarios y grupos funcionales autorreactivos.

Este entrecruzamiento puede ser un entrecruzamiento propio y/o un entrecruzamiento externo. Si por ejemplo los grupos funcionales reactivos complementarios ya están presentes en un polímero orgánico usado como aglutinante, por ejemplo un poliéster, un poliuretano o un poli(met)acrilato, está presente un entrecruzamiento propio. Por ejemplo está presente un entrecruzamiento externo cuando un (primer) polímero orgánico que contiene determinados grupos funcionales, por ejemplo grupos hidroxilo, reacciona con un agente de entrecruzamiento de por sí conocido, por ejemplo un poliisocianato y/o una resina de melamina. El agente de entrecruzamiento contiene por consiguiente grupos funcionales reactivos, que son complementarios respecto a los grupos funcionales reactivos presentes en el (primer) polímero orgánico usado como aglutinante.

En particular en el caso del entrecruzamiento externo entran en consideración los sistemas de por sí conocidos de un componente y de varios componentes, en particular sistemas de dos componentes.

En sistemas de un componente, los componentes que van a ser entrecruzados, por ejemplo polímeros orgánicos como aglutinantes y agentes de entrecruzamiento, están presentes simultáneamente, es decir en un componente. Para ello se requiere que los componentes que van a ser entrecruzados primero reaccionen mutuamente a

5 temperaturas elevadas de, por ejemplo, más de 100°C, es decir que lleguen a reacciones de curado. De otro modo, los componentes que van a ser entrecruzados tendrían que ser almacenados separados unos de otros y ser mezclados mutuamente justo antes de la aplicación sobre un sustrato, para evitar un curado térmico-químico al menos parcial prematuro (comparar sistemas de dos componentes). Como combinación de ejemplo se mencionan poliésteres y/o poliuretanos con grupo funcional hidroxilo, con resinas de melamina y/o poliisocianatos bloqueados, como agentes de entrecruzamiento.

10 En sistemas de dos componentes, los componentes que van a ser entrecruzados, por ejemplo los polímeros orgánicos como aglutinantes y los agentes de entrecruzamiento, están presentes separadamente uno de otro en por lo menos dos componentes, que son combinados justo antes de la aplicación. Esta forma es elegida entonces cuando los componentes que van a ser entrecruzados, reaccionan mutuamente ya a temperaturas ambiente o temperaturas ligeramente elevadas de por ejemplo 40 a 90°C. Como combinación de ejemplo se mencionan poliésteres y/o poliuretanos y/o poli(met)acrilatos con grupos funcionales hidroxilo, con poliisocianatos libres como agentes de entrecruzamiento.

15 Es posible también que un polímero orgánico como agente aglutinante exhiba tanto grupos funcionales de entrecruzamiento propio, como también de entrecruzamiento externo y entonces se combine con agentes de entrecruzamiento.

20 En el marco de la presente invención, se entiende por "curable por vía actínica-química" o el concepto de "curado actínico-químico", el hecho de que es posible el curado usando radiación actínica, es decir radiación electromagnética como infrarrojo cercano (NIR) y radiación UV, en particular radiación UV, así como radiación corpuscular como radiación con electrones para el curado. Usualmente el curado mediante radiación UV es iniciado por fotoiniciadores por radicales o catiónicos. Los grupos funcionales típicos curables por vía actínica son enlaces dobles carbono-carbono, en los cuales para ello por regla general se usan fotoiniciadores por radicales. El curado actínico es la base por consiguiente así mismo de un entrecruzamiento químico.

25 Evidentemente, en el curado de un agente de recubrimiento caracterizado como curable por vía química ocurre siempre también un curado físico, es decir una formación de bucles de las cadenas de polímeros. A pesar de ello, un agente de recubrimiento así es denominado como curable por vía química.

De lo anterior, se desprende que dependiendo del tipo de agente de recubrimiento y de los componentes allí presentes, un curado es causado por diferentes mecanismos, que evidentemente hacen necesarias también diferentes condiciones para el curado, en particular diferentes temperaturas de curado y duraciones de curado.

30 En el caso de un agente de recubrimiento que cura por medio puramente físico, un curado ocurre preferiblemente entre 15 y 90°C en un periodo de tiempo de 2 a 48 horas. En este caso, el curado se diferencia de la aireación y/o secado intermedio por consiguiente, dado el caso, solamente por la duración del acondicionamiento de la capa de recubrimiento. Además, no tiene sentido una diferenciación entre aireación y secado intermedio. Sería posible por ejemplo, airear o someter a secado intermedio una capa de recubrimiento fabricada mediante aplicación de un agente de recubrimiento curable por vía física, primero a 15 a 35°C por un período de por ejemplo 0,5 a 30 minutos y a continuación curar a 50°C por un período de 5 horas.

35 Se prefieren los agentes de recubrimiento que van a ser usados en el marco del procedimiento de acuerdo con la invención, es decir barnices por electroinmersión, barnices base y barnices claros acuosos, pero en cualquier caso curables por vía térmica-química, en particular preferiblemente curables por vía térmica-química y con entrecruzamiento externo.

40 Básicamente y en el marco de la presente invención, al respecto es válido que el curado de sistemas de un componente sea ejecutado preferiblemente a temperaturas de 100 a 250°C, preferiblemente 100 a 180°C por un período de 5 a 60 min, preferiblemente 10 a 45 minutos, puesto que por regla general estas condiciones son necesarias para transformar la capa de recubrimiento, mediante reacciones químicas de entrecruzamiento, en una capa curada de recubrimiento. De acuerdo con ello es válido que una fase de aireación y/o secado intermedio que tiene lugar antes del curado, ocurra a temperaturas más bajas y/o por periodos más cortos. Por ejemplo en un caso tal puede airearse a 15 a 35°C por un período de por ejemplo 0,5 a 30 minutos y/o someterse a secado intermedio a una temperatura de por ejemplo 40 a 90°C por un período de por ejemplo 1 a 60 minutos.

45 Básicamente y en el marco de la presente invención, es válido que el curado de sistemas de dos componentes sea ejecutado a temperaturas de por ejemplo 15 a 90°C, preferiblemente 40 a 90°C por un período de 5 a 80 min, preferiblemente 10 a 50 minutos. De acuerdo con ello es válido que ocurra, a temperaturas menores y/o periodos más cortos, una fase de aireación y/o secado intermedio que tiene lugar antes del curado. Por ejemplo, en un caso así, ya no tiene sentido diferenciar entre los conceptos de evaporación y secado intermedio. Una fase de aireación o de secado intermedio que precede al curado puede transcurrir por ejemplo a 15 a 35°C por un período de por ejemplo 0,5 a 30 minutos, aunque en cualquier caso a temperaturas menores y/o por tiempos menores que el

curado que entonces sigue.

Esto no excluye naturalmente que un sistema de dos componentes sea curado a temperaturas más altas. Por ejemplo en la etapa (4) descrita con exactitud posteriormente del procedimiento de acuerdo con la invención, se cura una capa de barniz base o varias capas de barniz base conjuntamente con una capa de barniz claro. Si entre las capas están presentes tanto sistemas de un componente como también de dos componentes, por ejemplo un barniz base de un componente y un barniz claro de dos componentes, entonces evidentemente el curado conjunto está determinado por las condiciones de curado necesarias para el sistema de un componente.

Todas las temperaturas ilustradas en el marco de la presente invención son entendidas como la temperatura del espacio en el cual se encuentra el sustrato recubierto. Por consiguiente no significa que el sustrato tenga que exhibir en sí mismo la temperatura correspondiente.

Si en el marco de la presente invención se remite a una norma oficial, sin referencia al periodo oficial de validez, con ello es evidentemente la versión vigente de la norma el día de registro o, en caso que en este momento no exista una versión vigente, significa la última versión vigente.

El procedimiento de acuerdo con la invención

En el marco del procedimiento de acuerdo con la invención se construye un barnizado en varias capas sobre un sustrato (S) metálico.

Como sustratos (S) metálicos entran en consideración básicamente sustratos que contienen o consisten en por ejemplo hierro, aluminio, cobre, zinc, magnesio y sus aleaciones, así como acero en las más diversas formas y composiciones. Se prefieren sustratos de hierro y acero, por ejemplo sustratos típicos de hierro y acero como se usan en el ámbito de la industria de los automóviles. Los sustratos pueden tener cualquier forma, es decir puede tratarse por ejemplo de una chapa simple o también de componentes complejos como en particular carrocerías de automóviles y partes de ellas.

Los sustratos (S) metálicos pueden ser tratados previamente antes de la etapa (1) del procedimiento de acuerdo con la invención, de maneras de por sí conocidas, es decir por ejemplo ser limpiados y/o dotados con recubrimientos de conversión conocidos. Una limpieza puede ocurrir de modo mecánico por ejemplo mediante limpieza con trapo, lijado y/o bruñido, y/o de modo químico mediante procedimientos de decapado por corrosión leve en baños ácidos o cáusticos, por ejemplo mediante ácidos clorhídrico o sulfúrico. Naturalmente, también es posible la limpieza con solventes orgánicos o limpiadores acuosos. Así mismo puede tener lugar un tratamiento previo mediante aplicación de recubrimientos de conversión, en particular mediante fosfatación y/o cromatación, preferiblemente fosfatación. En cualquier caso, los sustratos metálicos son sometidos preferiblemente a recubrimiento de conversión, en particular son fosfatados, preferiblemente dotados con una fosfatación de zinc.

En la etapa (1) del procedimiento de acuerdo con la invención, mediante aplicación electroforética de un barniz (e.1) por electroinmersión sobre el sustrato (S) y subsiguiente curado del barniz (e.1) por electroinmersión, se fabrica una capa (E.1) curada de barniz por electroinmersión sobre el sustrato (S) metálico.

El barniz (e.1) por electroinmersión empleado en la etapa (1) del procedimiento de acuerdo con la invención puede ser un barniz por electroinmersión catódica o anódica. Preferiblemente se trata de un barniz por electroinmersión catódica. Los barnices por electroinmersión son conocidos por los expertos desde hace tiempo. Se trata de sustancias para recubrimiento acuoso, que como aglutinante contienen polímeros aniónicos o catiónicos. Estos polímeros contienen grupos funcionales que son potencialmente aniónicos, es decir pueden ser transformados en grupos aniónicos, por ejemplo grupos ácido carboxílico, o grupos funcionales que son potencialmente catiónicos, es decir pueden ser transformados en grupos catiónicos, por ejemplo grupos amino. La transformación de grupos cargados es alcanzada por regla general mediante el uso de correspondientes agentes neutralizantes (aminas orgánicas (aniónicos), ácidos carboxílicos orgánicos como ácido fórmico (catiónicos)), mediante lo cual surgen entonces los polímeros aniónicos o catiónicos. por regla general, los barnices por electroinmersión contienen y con ello preferiblemente adicionalmente pigmentos típicos de protección contra la corrosión. los barnices por electroinmersión catódica preferidos en el marco de la invención contienen como aglutinante preferiblemente polímeros catiónicos, en particular polieteraminas con grupo funcional hidroxilo, que exhiben preferiblemente unidades estructurales aromáticas. Tales polímeros son obtenidos por regla general mediante reacción de las correspondientes resinas de epoxi a base de Bisfenol con aminas como por ejemplo mono- y dialquilaminas, alcanolaminas y/o dialquilaminoalquilaminas. Estos polímeros son usados en particular en combinación con poliisocianatos bloqueados de por sí conocidos. A modo de ejemplo se remite a los barnices por electroinmersión descritos en los documentos WO 9833835 A1, WO 9316139 A1, WO 0102498 A1 y WO 2004018580 A1.

El barniz (E.1) por electroinmersión es por consiguiente preferiblemente un agente de recubrimiento curable en cualquier caso por vía química-térmica, en el que en particular él presenta entrecruzamiento externo.

Preferiblemente, el barniz (E.1) por electroinmersión es un agente de recubrimiento de un componente. Preferiblemente el barniz (E.1) por electroinmersión contiene como aglutinante una resina de epóxido con grupo funcional hidroxilo y como agente de entrecruzamiento un poliisocianato totalmente bloqueado. Preferiblemente, la resina de epóxido es catódica, en la cual contiene en particular grupos amino.

5 También es conocida la aplicación electroforética de un barniz (E.1) tal por electroinmersión, que ocurre en el marco de la etapa (1) del procedimiento de acuerdo con la invención. La aplicación transcurre de modo electroforético. Es decir que la pieza metálica de trabajo que va a ser recubierta es sumergida primero en un baño de inmersión que contiene el barniz y se aplica un campo eléctrico de voltaje de corriente directa entre la pieza metálica de trabajo y un electrodo contrario. La pieza de trabajo actúa por consiguiente como electrodo, los componentes no volátiles del barniz por electroinmersión migran, condicionado por la carga descrita de los polímeros usados como aglutinantes, por el campo eléctrico hasta el sustrato y se depositan sobre el sustrato, mediante lo cual surge una capa de barniz por electroinmersión. Por ejemplo en el caso de un barniz por electroinmersión catódica, se conecta el sustrato como cátodo, los iones hidróxido que allí surgen por la electrólisis del agua neutralizan el aglutinante catiónico, de modo que se deposita sobre el sustrato y se forma una capa de barniz por electroinmersión. Por consiguiente se trata de una aplicación mediante el procedimiento de inmersión electroforética.

Después de la aplicación electrolítica del barniz (E.1) por electroinmersión se retira de la tina el sustrato (S) recubierto, dado el caso se enjuaga por ejemplo con soluciones de enjuague a base de agua, entonces dado el caso se airea y/o se somete a secado intermedio, y finalmente se cura el barniz por electroinmersión aplicado. El barniz (E.1) por electroinmersión aplicado (o la capa de barniz por electroinmersión aplicada, todavía no curada) es aireado por ejemplo a 15 a 35°C por un período de por ejemplo 0,5 a 30 minutos y/o sometido a secado intermedio a una temperatura de preferiblemente 40 a 90°C por un período de por ejemplo 1 a 60 minutos.

El barniz (E.1) por electroinmersión aplicado sobre el sustrato (o la capa de barniz por electroinmersión aplicada, todavía no curada) es curado preferiblemente a temperaturas de 100 a 250°C, preferiblemente 140 a 220°C por un período de 5 a 60 min, preferiblemente 10 a 45 minutos, mediante lo cual se fabrica la capa (E.1) curada de barniz por electroinmersión.

Las condiciones indicadas de aireación, secado intermedio y curado son válidas en particular para el caso preferido en que es el barniz (E.1) por electroinmersión sea un agente de recubrimiento de un componente, curable por vía química-térmica como se describió anteriormente. Sin embargo, esto no excluye que el barniz por electroinmersión sea un agente de recubrimiento curable de otra forma y/o que se usen otras condiciones de aireación, secado intermedio y curado.

El espesor de capa de la capa curada de barniz por electroinmersión es por ejemplo 10 a 40 micrómetros, preferiblemente 15 a 25 micrómetros. Todos los espesores de capa indicados en el marco de la presente invención, son entendidos como espesores de capa seca. Por consiguiente se trata de espesores de capa de la respectiva capa curada. También se indica que un barniz es aplicado en un espesor de capa determinado, de modo que en ese caso se entiende que el barniz es aplicado en modo que después del curado resulta el espesor mencionado de capa.

En la etapa (2) del procedimiento de acuerdo con la invención se fabrica (2.1) una capa (B.2.1) de barniz base o (2.2) se fabrican varias capas (B.2.2.x) de barniz base directamente consecutivas. La fabricación de las capas ocurre mediante aplicación (2.1) de un barniz (b.2.1) base acuoso directamente sobre la capa (E.1) curada de barniz por electroinmersión o (2.2) aplicación directamente consecutiva de varios barnices (b.2.2.x) base sobre la capa (E.1) curada de barniz por electroinmersión.

La aplicación directamente consecutiva de varios barnices (b.2.2.x) base sobre la capa (E.1) curada de barniz por electroinmersión es entendida por consiguiente como que ante todo se aplica un primer barniz base directamente sobre la capa de barniz por electroinmersión y después de ello se aplica un segundo barniz base directamente sobre la capa del primer barniz base. Entonces se aplica un dado el caso tercer barniz base directamente sobre la capa del segundo barniz base. Este procedimiento es repetido entonces de manera análoga para otros barnices base (es decir un cuarto, quinto, etc. barniz base).

La capa (B.2.1) de barniz base o la primera capa (B.2.2.x) de barniz base está dispuesta de acuerdo con la fabricación, por consiguiente directamente sobre la capa (E.1) curada de barniz por electroinmersión.

Los conceptos de barniz base y capa de barniz base en referencia al agente de recubrimiento aplicado y capas de recubrimiento fabricadas en la etapa (2) del procedimiento de acuerdo con la invención, son usados en gracia de la mejor claridad. Las capas de barniz (B.2.1) base y (B.2.2.x) no son curadas separadamente, sino que se curan conjuntamente con el barniz claro. El curado ocurre por consiguiente de manera análoga al curado de los denominados barnices base usados en el procedimiento estándar descrito en la introducción. En particular los agentes de recubrimiento usados en la etapa (2) del procedimiento de acuerdo con la invención, no son curados de

manera separada como los agentes de recubrimiento denominados como relleno en el marco del procedimiento estándar.

5 El barniz (b.2.1) base acuoso usado en la etapa (2.1) es descrito en detalle posteriormente. Sin embargo, preferiblemente en cualquier caso es curable por vía química-térmica, en lo cual al respecto en particular tiene entrecruzamiento externo. Preferiblemente el barniz (b.2.1) base es un agente de recubrimiento de un componente. Preferiblemente el barniz (b.2.1) base contiene como aglutinante una combinación de por lo menos un polímero con grupo funcional hidroxilo, elegido de entre el grupo consistente en poliuretanos, poliésteres, poliacrilatos y polimerizados mixtos de los polímeros mencionados, por ejemplo poliuretano-poliacrilatos, así como por lo menos una resina de melamina como agente de entrecruzamiento.

10 El barniz (b.2.1) base puede ser aplicado mediante los procedimientos conocidos por los expertos, para la aplicación de agentes de recubrimiento líquidos, por ejemplo mediante inmersión, aplicación con rasqueta, aspersión, aplicación con rodillos o similares. Preferiblemente se usan procedimientos de aplicación por aspersión, como por ejemplo aspersión con aire a presión (aplicación neumática), aspersión sin aire, rotación elevada, aplicación por atomización electrostática (ESTA), dado el caso asociada con aplicación por aspersión en caliente como por ejemplo
15 aire caliente (aspersión en caliente). De modo muy particular preferiblemente se aplica el barniz (b.2.1) base mediante la aplicación por aspersión neumática o la aplicación por aspersión electrostática. Mediante la aplicación del barniz (b.2.1) base se fabrica con ello una capa (B.2.1) de barniz base, es decir una capa del barniz (b.2.1) base aplicada directamente sobre la capa (E.1) de barniz por electroinmersión.

20 El barniz (b.2.1) base aplicado o la correspondiente capa (B.2.1) de barniz base aplicada son aireados después de la aplicación, por ejemplo a 15 a 35°C por un período de por ejemplo 0,5 a 30 minutos y/o sometidos a secado intermedio a una temperatura de preferiblemente 40 a 90°C por un período de por ejemplo 1 a 60 minutos. Preferiblemente se airea primero a 15 a 35°C por un período de 0,5 a 30 minutos y a continuación se somete a secado intermedio a 40 a 90°C por un período de por ejemplo 1 a 60 minutos. Las condiciones descritas de
25 aireación y secado intermedio son válidas en particular para el caso preferido en que el barniz (b.2.1) base sea un agente de revestimiento de un componente, curable por vía química-térmica. Esto no excluye que el barniz (b.2.1) base sea un agente de recubrimiento curable de otra forma y/o que se usen otras condiciones de aireación y/o de secado intermedio.

La capa (B.2.1) de barniz base no es curada dentro de la etapa (2) del procedimiento de acuerdo con la invención, es decir preferiblemente no es expuesta a temperaturas por encima de 100°C por un período de más de 1 minuto, en particular preferiblemente no es expuesta en absoluto a temperaturas superiores a 100°C. Esto surge como resultado inequívoca y directamente de la etapa (4) descrita posteriormente, del procedimiento de acuerdo con la invención. puesto que la capa de barniz base es curada justo en la etapa (4), no puede ser curada ya en la etapa (2), entonces el curado no sería posible ya en la etapa (4).

35 También los barnices (b.2.2.x) base acuosos usados en la etapa (2.2) del procedimiento de acuerdo con la invención, son descritos en detalle posteriormente. Por lo menos uno de los barnices (b.2.2.x) base usados en la etapa (2.2), preferiblemente todos los usados en la etapa (2.2), son sin embargo curables preferiblemente en cualquier caso por vía química-térmica, en particular preferiblemente tienen entrecruzamiento externo. Preferiblemente por lo menos un barniz (b.2.2.x) base es un agente de recubrimiento de un componente, preferiblemente esto es válido para todos los barnices (b.2.2.x) base. Preferiblemente por lo menos uno de los
40 barnices (b.2.2.x) base contiene como aglutinante una combinación de por lo menos un polímero que tiene grupo funcional hidroxilo, elegido de entre el grupo consistente en poliuretanos, poliésteres, poliacrilatos y polimerizados mixtos de los polímeros mencionados, por ejemplo poliuretano-poliacrilatos, así como por lo menos una resina de melamina como agente de entrecruzamiento. Preferiblemente esto es válido para todos los barnices (b.2.2.x) base.

45 Los barnices (b.2.2.x) base pueden ser aplicados mediante los procedimientos conocidos por los expertos para la aplicación de agentes de recubrimiento líquidos, por ejemplo mediante inmersión, aplicación con rasqueta, aspersión, aplicación con rodillos o similares. Preferiblemente se usan procedimientos de aplicación por aspersión, como por ejemplo aspersión con aire a presión (aplicación neumática), aspersión sin aire, rotación elevada, aplicación por atomización electrostática (ESTA), dado el caso asociada con aplicación por aspersión en caliente como por ejemplo aire caliente (aspersión en caliente). De modo muy particular preferiblemente se aplican los
50 barnices (b.2.2.x) base mediante la aplicación por aspersión neumática y/o la aplicación por aspersión electrostática.

En el marco de la etapa (2.2) del procedimiento de acuerdo con la invención se ofrece la siguiente designación. Los barnices base y capas de barniz base son caracterizados en general por (b.2.2.x) y (B.2.2.x), mientras para la designación de los barnices base y capas de barniz base individuales concretos, la x puede ser reemplazada por las correspondientes otras letras pertinentes.

55 El primer barniz base y la primera capa de barniz base pueden ser caracterizados con a, el barniz base superior y la capa de barniz base superior pueden caracterizarse con z. Estos dos barnices base o capas de barniz base están

presentes en cualquier caso en la etapa (2.2). Las capas dispuesta dado el caso entre ellas pueden caracterizarse progresivamente con b, c, d y así sucesivamente.

5 Mediante la aplicación del primer barniz (b.2.2.a) base se fabrica con ello una capa (B.2.2.a) de barniz base directamente sobre la capa (E.1) curada de barniz por electroinmersión. La por lo menos otra capa (B.2.2.x) de barniz base es entonces fabricada directamente sobre la capa (B.2.2.a) de barniz base. En tanto se fabriquen varias otras capas (B.2.2.x) de barniz base, estas son fabricadas de manera directamente consecutiva. Por ejemplo puede fabricarse exactamente otra capa (B.2.2.x) de barniz base, en lo cual esta está dispuesta entonces en el barnizado finalmente fabricado en varias capas, directamente por debajo de la capa (K) de barniz claro y con ello puede ser denominado como capa (B.2.2.z) de barniz base (comparar también la ilustración 2). También es posible por ejemplo que se fabriquen otras dos capas (B.2.2.x) de barniz base, en lo cual entonces la capa fabricada directamente sobre la capa (B.2.2.a) de barniz base puede ser denominada como (B.2.2.b) y la capa dispuesta finalmente directamente por debajo de la capa (K) de barniz claro a su vez puede ser denominada como (B.2.2.z) (comparar también la ilustración 3).

15 Los barnices (b.2.2.x) base pueden ser idénticos o diferentes. También es posible fabricar varias capas (B.2.2.x) de barniz base con el mismo barniz base y una o varias otras capas (B.2.2.x) de barniz base con uno o varios otros barnices base.

20 Por regla general, los barnices (b.2.2.x) base aplicados son aireados y/o sometidos a secado intermedio, en forma separada y/o conjuntamente. Preferiblemente son aireados también el marco de la etapa (2.2) a 15 a 35°C por un período de 0,5 a 30 minutos y sometidos a secado intermedio a 40 a 90°C por un período de por ejemplo 1 a 60 minutos. La secuencia de aireación y/o secado intermedio de una o varias capas (B.2.2.x) de barniz base puede ser ajustada al respecto dependiendo de los requerimientos del caso individual. Las condiciones preferidas descritas anteriormente de aireación y secado intermedio son válidas en particular para el caso preferido en que por lo menos un barniz (b.2.2.x) base, preferiblemente todos los barnices (b.2.2.x) base sean agentes de recubrimiento de un componente, curables por vía química-térmica. Esto no excluye que los barnices (b.2.2.x) base sean agentes de recubrimiento curables de otra forma y/o que se usen otras condiciones de aireación y/o secado intermedio.

25 Algunas variantes preferidas de la secuencia de capas de barniz base de los barnices (b.2.2.x) base son ilustradas como sigue.

30 Variante a): Es posible fabricar una primera capa de barniz base mediante aplicación de atomización electrostática (ESTA) de un primer barniz base y, mediante aplicación de aspersion neumática del mismo barniz base fabricar otra capa de barniz base, directamente sobre la primera capa de barniz base. Con ello incluso ambas capas de barniz base se basan en el mismo barniz base, aunque la aplicación ocurre obviamente en dos etapas, de modo que el correspondiente barniz base, en el sentido del procedimiento de acuerdo con la invención, corresponde a un primer barniz (b.2.2.a) base y a otro barniz (b.2.2.z) base. Antes de la aplicación neumática se airea la primera capa de barniz base, preferiblemente brevemente, por ejemplo a 15 a 35°C por 0,5 a 3 min. Después de la aplicación neumática al respecto se airea por ejemplo 15 a 35°C por 0,5 a 30 minutos y entonces se somete a secado intermedio a 40 a 90°C por un período de 1 a 60 minutos. La estructura descrita es denominada frecuentemente también como aplicación uno en dos (una vez ESTA, una vez neumática) de estructura fabricada de capa de barniz base de una capa. Puesto que sin embargo en particular en el barnizado en serie real, debido a la situación técnica de una instalación de barnizado, entre la primera aplicación y la segunda aplicación, siempre transcurre un cierto periodo de tiempo en el cual el sustrato, por ejemplo la carrocería de automóviles, es acondicionada por ejemplo a 15 a 35°C y con ello es aireada, la caracterización de esta estructura como estructura de barniz base de dos capas es formalmente inequívoca. Esta variante de la etapa (2.2) es elegida preferiblemente entonces cuando el barniz (b.2.2.x) base usado (o los dos barnices base (b.2.2.a) y (b.2.2.z) idénticos usados) como se describe posteriormente, contiene pigmentos de efecto. Mientras la aplicación ESTA puede garantizar una buena transferencia de material o una pérdida de barniz sólo pequeña en la aplicación, mediante la aplicación neumática entonces subsiguiente se alcanza una buena alineación de los pigmentos de efecto y con ello buenas propiedades del barnizado total, en particular una elevada formación de visos de colores.

50 Variante b): También es posible fabricar una primera capa de barniz base mediante aplicación por atomización electrostática (ESTA) de un primer barniz base, directamente sobre la capa curada de barniz por electroinmersión, airear y/o someter a secado intermedio ésta como se describió anteriormente, y a continuación mediante aplicación directa de un segundo barniz base diferente del primer barniz base, fabricar una segunda capa de barniz base. El segundo barniz base puede ser aplicado al respecto también como se describió bajo la variante a), primero mediante aplicación por atomización electrostática (ESTA) y entonces mediante aplicación por aspersion neumática, mediante lo cual directamente sobre la primera capa de barniz base se fabrican dos capas de barniz base directamente consecutivas, las dos se basan en el segundo barniz base. Naturalmente, entre y/o después de la aplicación puede airearse y/o someterse a secado intermedio nuevamente. La variante (b) de la etapa (2.2) es elegida preferiblemente cuando primero debiera fabricarse una capa que da color preliminar de barniz base como se describe

posteriormente, directamente sobre la capa de barniz por electroinmersión y entonces a su vez debiera ocurrir una aplicación doble de un barniz base que contiene pigmento de efecto o una aplicación de un barniz base que contiene pigmento coloreado. La primera capa de barniz base se basa entonces en el barniz base que da color preliminar, la segunda y tercera capas de barniz base se basan en el barniz base que contiene pigmento de efecto o la una otra
 5 capa de barniz base se basa en otro barniz base que contiene pigmento coloreado. Variante c): Así mismo, es posible fabricar tres capas de barniz base directamente consecutivas, directamente sobre la capa curada de barniz por electroinmersión, en la cual las capas de barniz base se basan en tres barnices base diferentes. Por ejemplo puede fabricarse una capa de barniz base que da color preliminar, otra capa que se basa en un barniz base que
 10 contiene pigmentos de color y/o de efecto y otra capa que se basa en un segundo barniz base que contiene pigmentos de color y/o de efecto. Entre y/o después de la aplicación individual y/o después de todas las tres aplicaciones, puede a su vez airearse y/o someterse a secado intermedio.

En el marco de la presente invención, las formas preferidas de realización comprenden por consiguiente que en la etapa (2.2) del procedimiento de acuerdo con la invención, se fabriquen dos o tres capas de barniz base, en lo cual bajo ellas se fabriquen preferiblemente dos capas de barniz base directamente consecutivas, usando el mismo
 15 barniz base y al respecto de modo muy particular preferiblemente, la primera de estas dos capas de barniz base sea fabricada mediante aplicación ESTA y la segunda de estas dos capas de barniz base sea fabricada mediante aplicación neumática. Para la fabricación de una estructura de barniz base de tres capas entonces, se prefiere que la capa de barniz base fabricada directamente sobre la capa curada de barniz por electroinmersión se base en un barniz base que da color preliminar. La segunda y la tercera capas se basan en uno y el mismo barniz base, el cual
 20 contiene preferiblemente pigmento de efecto, o en un primer barniz base que contiene pigmento de color y/o de efecto y un segundo barniz base que contiene pigmento de color y/o de efecto, diferente de aquel.

Las capas (B.2.2.x) de barniz base no son curadas dentro de la etapa (2) del procedimiento de acuerdo con la invención, es decir que preferiblemente no son expuestas a temperaturas superiores a 100°C por un período mayor a 1 minuto, preferiblemente no son expuestas en absoluto a temperaturas superiores a 100°C. Esto surge como
 25 resultado inequívoca y directamente de la etapa (4) descrita posteriormente, del procedimiento de acuerdo con la invención. Puesto que las capas de barniz base son curadas justo en la etapa (4), no pueden ser curadas ya en la etapa (2), entonces el curado no sería posible ya en la etapa (4).

La aplicación de los barnices (b.2.1) y (b.2.2.x) base ocurre de modo que la capa (B.2.1) de barniz base y las capas (B.2.2.x) individuales de barniz base exhiben, después del curado ocurrido en la etapa (4), un espesor de capa de
 30 por ejemplo 5 a 40 micrómetros, preferiblemente 6 a 35 micrómetros, en particular preferiblemente 7 a 30 micrómetros. En la etapa (2.1) se fabrican preferiblemente mayores espesores de capa, de 15 a 40 micrómetros, preferiblemente 20 a 35 micrómetros. En la etapa (2.2) las capas individuales de barniz base tienen espesores de capa comparativamente más bien bajos, en las que la estructura total exhibe entonces nuevamente espesores de capa que están en el orden de magnitud de la una capa (B.2.1) de barniz base. Por ejemplo, en el caso de dos
 35 capas de barniz base, la primera capa (B.2.2.a) de barniz base tiene preferiblemente espesores de capa de 5 a 35, en particular 10 a 30 micrómetros, la segunda capa (B.2.2.z) de barniz base tiene preferiblemente espesores de capa de 5 a 30 micrómetros, en particular 10 a 25 micrómetros.

En la etapa (3) del procedimiento de acuerdo con la invención se fabrica una capa (K) de barniz claro directamente sobre (3.1) la capa (B.2.1) de barniz base o (3.2) la capa (B.2.2.z) superior de barniz base. Esta fabricación ocurre
 40 mediante la correspondiente aplicación de un barniz (k) claro.

El barniz (k) claro puede ser un agente transparente de recubrimiento cualquiera, conocido en ese sentido por los expertos. Al respecto, se trata de agentes transparentes de recubrimiento acuosos o que tienen solvente, que pueden ser formulados tanto como agentes de recubrimiento de un componente, como también de dos o varios
 45 componentes. Además, son adecuados también barnices claros de pasta en polvo. Se prefieren barnices claros a base de solvente.

Los barnices (k) claros usados pueden ser curables en particular por vía química-térmica y/o química-actínica. En particular son curables por vía química-térmica y con entrecruzamiento externo. Preferiblemente son barnices claros de dos componentes.

Los agentes transparentes de recubrimiento contiene por consiguiente usualmente y preferiblemente por lo menos un (primer) polímero como aglutinante, con grupos funcionales así como por lo menos un agente de entrecruzamiento con una funcionalidad complementaria a los grupos funcionales del aglutinante. Preferiblemente se
 50 usa al menos un polímero de poli(met)acrilato con grupo funcional hidroxilo como aglutinante, y un poliisocianato como agente de entrecruzamiento.

Los barnices claros adecuados son descritos por ejemplo en los documentos WO 2006042585 A1, WO 2009077182 A1 o también WO 2008074490 A1.

El barniz (k) claro es aplicado mediante los procedimientos conocidos por los expertos, para la aplicación de agentes líquidos de recubrimiento, por ejemplo mediante inmersión, aplicación con rasqueta, aspersión, aplicación con rodillos o similares. Preferiblemente se usan procedimientos de aplicación por aspersión, como por ejemplo aspersión con aire a presión (aplicación neumática), y aplicación con atomización electrostática (ESTA).

- 5 El barniz (k) claro o la correspondiente capa (K) de barniz claro son aireados después de la aplicación, preferiblemente a 15 a 35°C por un período de 0,5 a 30 minutos o sometidos a secado intermedio. Tales condiciones de aireación o de secado intermedio son válidas en particular para el caso preferido en que el barniz (k) claro sea un agente de recubrimiento de dos componentes, curable por vía química-térmica. Sin embargo, esto no excluye que el barniz (k) claro sea un agente de recubrimiento curable de otra forma y/o que se usen otras condiciones de aireación o de secado intermedio.

La aplicación del barniz (k) claro ocurre de modo que la capa de barniz claro, después del curado ocurrido en la etapa (4), exhibe un espesor de capa de por ejemplo 15 a 80 micrómetros, preferiblemente 20 a 65 micrómetros, en particular preferiblemente 25 a 60 micrómetros.

- 15 Evidentemente, en el marco del procedimiento de acuerdo con la invención no se excluye que después de la aplicación del barniz (k) claro se apliquen aún otros agentes de recubrimiento, por ejemplo otros barnices claros, y de esta forma se fabriquen otras capas de recubrimiento, por ejemplo otras capas de barniz claro. Tales otras capas de recubrimiento son curadas entonces así mismo en la etapa (4) descrita a continuación. Preferiblemente sin embargo, se aplica solo el un barniz (k) claro y entonces se cura como se describe en la etapa (4).

- 20 En la etapa (4) del procedimiento de acuerdo con la invención ocurre un curado conjunto de la (4.1) capa (B.2.1) de barniz base y de la capa (K) de barniz claro o (4.2) de las capas (B.2.2.x) de barniz base y de la capa (K) de barniz claro.

- 25 El curado conjunto ocurre preferiblemente a temperaturas de 100 a 250°C, preferiblemente 100 a 180°C por un período de 5 a 60 min, preferiblemente 10 a 45 min. Tales condiciones de curado son válidas en particular para el caso preferido en que la capa (B.2.1) de barniz base o por lo menos una de las capas (B.2.2.x) de barniz base, preferiblemente todas las capas (B.2.2.x) de barniz base se basen en un agente de recubrimiento de un componente, curable por vía química-térmica. Entonces, como se describió anteriormente, por regla general se requieren tales condiciones, para alcanzar un curado como se describió anteriormente, de un agente tal de recubrimiento de un componente. Si el barniz (k) claro por ejemplo es así mismo un agente de recubrimiento de un componente, curable por vía térmica-química, la correspondiente capa (K) de barniz claro es curada evidentemente así mismo a estas condiciones. Lo mismo es válido evidentemente para el caso preferido en que el barniz (k) claro sea un agente de recubrimiento de dos componentes, curable por vía química-térmica.

- 30 Sin embargo, lo dicho anteriormente no excluye que los barnices (b.2.1) y (b.2.2.x) base así como los barnices (k) claros sean agentes de recubrimiento curables de otro modo y/o que se usen otras condiciones de curado.

- 35 Una vez terminada la etapa (4) del procedimiento de acuerdo con la invención se tiene como resultado un barnizado en varias capas de acuerdo con la invención.

Los barnices base que van a ser usados de acuerdo con la invención

El barniz (b.2.1) base que va a ser usado de acuerdo con la invención contiene una dispersión acuosa especial que comprende por lo menos un polimerizado mixto (MP) especial, preferiblemente exactamente un polimerizado mixto (MP).

- 40 En el sentido de la presente invención, un polimerizado mixto denomina polimerizados que están constituidos por diferentes tipos de polímero, por ejemplo un poliuretano y un polimerizado de (met)acrilato. Al respecto, se incluyen expresamente tanto polimerizados que están unidos mutuamente de modo covalente, como también aquellos en los cuales los diferentes polímeros están unidos unos a otros mediante adhesión. En esta definición también están comprendidas combinaciones de los dos tipos de unión. Mediante la denominación "(met)acrilato" se comprenden acrilatos, metacrilatos así como mezclas de ellos. Los conceptos de polímero y polimerizado son idénticos en contenido y con ello intercambiables.

El polimerizado mixto (MP) puede ser fabricado mediante

(i) carga previa de una dispersión acuosa de por lo menos un poliuretano, y a continuación

(ii) polimerización de una mezcla de monómeros con insaturación olefínica en presencia del poliuretano de (i),

- 50 en la que

a. se usa un iniciador soluble en agua,

b. la dosificación de los monómeros con insaturación olefínica ocurre de modo que en la solución de reacción durante la totalidad de la duración de la reacción, no se supera una concentración de 6,0 % en peso, referida a la totalidad de la cantidad de los monómeros con insaturación olefínica usados para la polimerización, y

5 c. la mezcla de los monómeros con insaturación olefínica contiene por lo menos un monómero con varias insaturaciones olefínicas.

En la primera etapa de fabricación se hace una carga previa de una dispersión acuosa de una resina de poliuretano.

Las resinas de poliuretano saturadas o insaturadas adecuadas son descritas por ejemplo en

10 - el documento alemán de patente DE 199 48 004 A1, página 4, fila 19 a página 11 fila 29 (prepolímero B1 de poliuretano)

- el documento europeo de patente EP 0 228 003 A1, página 3, fila 24 a página 5, fila 40,

- el documento europeo de patente EP 0 634 431 A1, página 3, fila 38 a página 8, fila 9, o

- el documento internacional de patente WO 92/15405, página 2, fila 35 a página 10, fila 32.

15 Para la preparación de la resina de poliuretano se usan por un lado preferiblemente los poliisocianatos alifáticos, cicloalifáticos, alifáticos-cicloalifáticos, aromáticos, alifáticos-aromáticos y/o cicloalifáticos-aromáticos conocidos por los expertos. De modo particular se prefieren resinas de poliuretano alifáticas y alifáticas-cicloalifáticas.

20 Como componentes de alcohol para la fabricación de las resinas de poliuretano se usan los polioles saturados e insaturados conocidos por los expertos, así como dado el caso en cantidades menores también monoalcoholes. En particular se usan dioles y dado el caso en cantidades menores trioles, para la introducción de ramificaciones. Son ejemplos de polioles adecuados los poliésterpolioles y/o polieterpolioles saturados o con insaturación olefínica. En particular como polioles se usan poliésterpolioles, en particular aquellos con un promedio aritmético de peso molecular de 400 a 5000 g/mol. En el marco de la presente invención, el promedio aritmético de peso molecular es determinado, en tanto no se indique específicamente de otro modo, mediante ósmosis de presión de vapor. mediante un osmómetro de presión de vapor (modelo 10.00, compañía Knauer) se midió en series de concentración del componente que estaba en investigación en tolueno a 50°C con benzofenona como sustancia de calibración, para la determinación de la constante experimental de calibración del aparato de medición usado (según E. Schröder, G. Müller, K.-F. Arndt, "Leitfaden der Polymercharakterisierung", editorial Akademie, Berlín, pp. 47 - 54, 1982, en la que allí se usó bencilo como sustancia de calibración).

30 Preferiblemente el poliuretano cargado previamente en la dispersión acuosa es un poliuretano estabilizado de modo hidrofílico. Para la estabilización hidrofílica o para la elevación de la capacidad de dispersión en medio acuoso, la resina de poliuretano puede contener determinados grupos iónicos y/o grupos que pueden ser transformados en grupos iónicos (grupos iónicos potenciales). En el marco de la presente invención, tales resinas de poliuretano son denominadas como resinas de poliuretano estabilizadas de modo hidrofílico iónico. Así mismo, pueden estar presentes grupos que modifican de modo hidrofílico no iónico. Sin embargo, se prefieren los poliuretanos estabilizados de modo hidrofílico iónico. Más exactamente, los grupos que modifican son

35 - grupos funcionales, que puede ser transformados en cationes mediante agentes neutralizantes y/o agentes de cuaternización, y/o grupos catiónicos (modificación catiónica)

o

40 - grupos funcionales que pueden ser transformados en aniones mediante agentes neutralizantes, y/o grupos aniónicos (modificación aniónica)

o

- grupos hidrofílicos no iónicos (modificación no iónica)

o

- combinaciones de los grupos mencionados anteriormente.

45 Como sabe el experto, los grupos funcionales para la modificación catiónica son por ejemplo grupos amino primarios, secundarios y/o terciarios, grupos sulfuro secundarios y/o grupos fosfino terciarios, en particular grupos amino terciarios y grupos sulfuros secundarios (grupos funcionales que mediante agentes neutralizantes y/o agentes

de cuaternización en pueden ser transformados en grupos catiónicos). Además, se mencionan los grupos catiónicos preparados a partir de los grupos funcionales mencionados anteriormente, mediante uso de agentes neutralizantes y/o agentes de cuaternización conocidos por los expertos, como grupos amonio primarios, secundarios, terciarios y/o cuaternarios, grupos sulfonio terciarios y/o grupos fosfonio cuaternarios, en particular grupos amonio cuaternarios y sulfonio terciarios.

Los grupos funcionales para la modificación aniónica son, como se sabe, por ejemplo grupos ácido carboxílico, ácido sulfónico y/o ácido fosfónico, en particular grupos ácido carboxílico (grupos funcionales que pueden ser transformados en grupos aniónicos, mediante agentes neutralizantes) así como grupos aniónicos preparados a partir de los grupos funcionales mencionados anteriormente, mediante uso de agentes neutralizantes conocidos por los expertos como grupos carboxilato, sulfonato y/o fosfonato.

Los grupos funcionales para la modificación hidrofílica no iónica son preferiblemente grupos poli(oxialquileno), en particular grupos poli(oxietileno).

Las modificaciones hidrofílicas iónicas pueden ser introducidas en la resina de poliuretano, mediante monómeros que contienen los grupos iónicos o potencialmente iónicos. Las modificaciones no iónicas son introducidas en la molécula de poliuretano, por ejemplo mediante la incorporación de polímeros de óxido de poli(etileno) como grupos laterales o terminales. Las modificaciones hidrofílicas son introducidas por ejemplo mediante compuestos que contienen por lo menos un grupo reactivo frente a los isocianatos, preferiblemente por lo menos un grupo hidroxilo. Para la introducción de la modificación iónica pueden usarse monómeros que, aparte de los grupos que modifican, contienen por lo menos un grupo hidroxilo. Para la introducción de las modificaciones no iónicas se usan preferiblemente polieterdioles y/o alcoxipoli(oxialquilen)alcoholes conocidos por los expertos.

Preferiblemente, a la dispersión colocada previamente de poliuretano se añade por lo menos un solvente orgánico, en la cual preferiblemente el solvente orgánico es miscible en toda relación con agua y en toda relación con la mezcla de monómeros con insaturación olefínica. Son solventes orgánicos adecuados N-metilpirrolidona, N-etilpirrolidona y eteralcoholes como en particular metoxipropanol, en los que es de considerar que por motivos ecológicos, pueda ofrecerse la renuncia a solventes a base de pirrolidona. Sin embargo, la cantidad de solvente orgánico es elegida de modo que se preserve el carácter acuoso de la dispersión.

En la segunda etapa de preparación se ejecuta una polimerización de una mezcla de monómeros con insaturación olefínica, en presencia del poliuretano de acuerdo con los procedimientos de las denominadas polimerizaciones por radicales en emulsión, en presencia de por lo menos un iniciador de polimerización.

El iniciador de polimerización usado tiene que ser un iniciador soluble en agua. Son ejemplos de iniciadores adecuados peroxodisulfatos de potasio, sodio o amonio, así como peróxido de hidrógeno, tert.-butilhidroperóxido, diclorhidrato de 2,2'-azobis(2-amidoisopropano), diclorhidrato de 2,2'-azo- bis-(N,N'-dimetilenisobutiramidina) o ácido 2,2'-azo- bis-(4-ciano)pentanoico). Los iniciadores son usados solos o en mezcla, por ejemplo mezclas de peróxido de hidrógeno y persulfato de sodio.

También pueden usarse como iniciadores de polimerización los sistemas iniciadores redox conocidos. Tales sistemas de iniciador redox contienen por lo menos un compuesto que tiene peróxido, en combinación con un coiniciador, por ejemplo compuestos de azufre que tienen efecto reductor, por ejemplo bisulfitos, sulfitos, tiosulfatos, ditionitos o tetratonatos de metales alcalinos y compuestos de amonio, dihidrato de hidroximetanosulfonato de sodio y/o tiourea. De este modo pueden usarse combinaciones de peroxodisulfatos con hidrogenosulfitos de metales alcalinos o de amonio, por ejemplo peroxodisulfato de amonio y disulfito de amonio. La relación en peso de compuestos que tienen peróxido a los coiniciadores redox es preferiblemente 50 : 1 a 0,05 : 1. En combinación con los iniciadores o los sistemas de iniciador redox pueden usarse adicionalmente catalizadores de metales de transición, como por ejemplo sales de hierro, níquel, cobalto, manganeso, cobre, vanadio o cromo, como sulfato de hierro II, cloruro de cobalto II, sulfato de níquel II, cloruro de cobre I, acetato de manganeso II, acetato de vanadio III, cloruro de manganeso II. Referido a los monómeros, estas sales de metales de transición son usadas comúnmente en cantidades de 0,1 a 1000 ppm. De este modo, pueden usarse combinaciones de peróxido de hidrógeno con sales de hierro II, como por ejemplo 0,5 a 30% de peróxido de hidrógeno y 0,1 a 500 ppm de sal de Mohr.

Los iniciadores son usados preferiblemente en una cantidad de 0,05 a 20 % en peso, preferiblemente 0,05 a 10, de modo particular preferiblemente de 0,1 a 5 % en peso, referida a la totalidad del peso de los monómeros con insaturación olefínica usados para la polimerización. Los conceptos de cantidad total y peso total son sinónimos.

El uso de iniciadores solubles en agua causa que los monómeros con insaturación olefínica, que son añadidos a la dispersión acuosa colocada previamente, puedan reaccionar de inmediato hasta oligómeros. Estos oligómeros tienen una menor tendencia a penetrar en las partículas de poliuretano de la dispersión colocada previamente, comparada con los monómeros más pequeños.

La polimerización es ejecutada convenientemente por ejemplo a una temperatura de más de 0 a 160°C, preferiblemente 60 a 95°C.

Al respecto, preferiblemente se trabaja bajo exclusión de oxígeno, preferiblemente en una corriente de nitrógeno. Por regla general la polimerización es ejecutada a presión normal, aunque también es posible la aplicación de presiones bajas o presiones elevadas, en particular cuando se aplican temperaturas de polimerización que están por encima del punto de ebullición de los monómeros y/o del solvente orgánico.

La preparación de los polimerizados mixtos (MP) que van a ser usados de acuerdo con la invención, ocurre mediante polimerización en emulsión acuosa por radicales, en la que al medio de reacción pueden añadirse tensioactivos o coloides protectores. Por ejemplo en Houben Weil, Methoden der organischen Chemie, volumen XIV/1 Makromolekulare Stoffe, editorial Georg Thieme, Stuttgart 1961, p. 411 y siguientes se encuentra una compilación de emulsificantes y coloides protectores adecuados.

Para la preparación de las dispersiones acuosas que van a ser usadas de acuerdo con la invención, que contienen el polimerizado mixto (MP), es importante el control de las condiciones de la reacción de polimerización de la mezcla de monómeros con insaturación olefínica, en presencia del poliuretano. Esto es ejecutado de modo que se trata de una denominada "polimerización famélica" (también conocida como polimerización "*starve feed*", "*starve fed*" o "*starved feed*").

En el sentido de la presente invención, se entiende como polimerización famélica, una polimerización en emulsión, en la cual el contenido de monómeros residuales en la solución de reacción es minimizado durante la duración de la reacción, es decir que la dosificación de los monómeros con insaturación olefínica ocurre de modo que durante la totalidad de la duración de la reacción, en la solución de reacción no se supera una concentración de 6,0 % en peso, preferiblemente 5,0 % en peso, de modo particular preferiblemente 4,0 % en peso, de modo particular ventajosamente 3,5 % en peso, referida en cada caso a la totalidad de la cantidad de monómeros con insaturación olefínica usados para la polimerización. Bajo ello, una vez más se prefieren intervalos de concentración de los monómeros con insaturación olefínica de 0,01 a 6,0 % en peso, preferiblemente 0,02 a 5,0 % en peso, de modo particular preferiblemente 0,03 a 4,0 % en peso, en particular 0,05 a 3,5 % en peso, referido en cada caso a la totalidad de la cantidad de los monómeros con insaturación olefínica usados para la polimerización. Por ejemplo la fracción (o la concentración) máxima que va a ser detectada durante la reacción, puede estar en 0,5 % en peso, 1,0 % en peso, 1,5 % en peso, 2,0 % en peso, 2,5 % en peso o 3,0 % en peso, mientras todos los otros valores detectados están entonces por debajo de los valores indicados en esta memoria. En este contexto, el concepto de concentración es por consiguiente obviamente sinónimo del concepto de fracción.

La concentración de los monómeros en la solución de reacción, denominados en lo sucesivo como monómeros libres, puede ser controlada de diferentes modos y formas.

Una posibilidad para mantener baja la concentración de los monómeros libres, es elegir una muy baja velocidad de dosificación de la mezcla de los monómeros con insaturación olefínica. Cuando la velocidad de dosificación es tan baja de modo que todos los monómeros pueden reaccionar tan rápido como es posible en tanto estén en la solución de reacción, puede asegurarse que se minimiza la concentración de los monómeros libres.

Aparte de la velocidad de dosificación, es importante que siempre estén presentes suficiente radicales en la solución de reacción, de modo que los monómeros dosificados en cada caso pueden ser llevados a reacción tan rápido como sea posible. Para ello las condiciones de reacción son elegidas preferiblemente de modo que se comienza con la adición de iniciador ya antes del inicio de la dosificación de los monómeros con insaturación olefínica. Preferiblemente se comienza con la dosificación por lo menos 5 minutos antes, de modo particular preferiblemente por lo menos 10 minutos antes. Preferiblemente se añade por lo menos 10 % en peso del iniciador, de modo particular preferiblemente por lo menos 20 % en peso, de modo muy particular preferiblemente por lo menos 30 % en peso del iniciador, referido en cada caso a la totalidad de la cantidad del iniciador, antes del inicio de la dosificación de los monómeros con insaturación olefínica.

La cantidad de iniciador es un factor importante para la suficiente presencia de radicales en la solución de reacción. La cantidad de iniciador es elegida de modo que en todo momento están a disposición suficiente radicales, de modo que los monómeros dosificados pueden reaccionar. Si se eleva la cantidad de iniciador, pueden reaccionar también mayores cantidades de monómeros al mismo tiempo.

Otro factor que puede determinar la velocidad de reacción, es la estructura de los monómeros, es decir en particular sus propiedades estructurales y la reactividad derivada de ellas.

Los controles de la concentración de los monómeros libres pueden ser modulados por consiguiente mediante la interacción de cantidad de iniciador, velocidad de adición del iniciador, velocidad de adición de los monómeros y mediante la elección de los monómeros. Tanto la ralentización de la dosificación, como también la elevación de la

cantidad de iniciador, así como el inicio prematuro de la adición del iniciador, sirven en particular al objetivo de mantener la concentración de monómeros libres por debajo de los límites mencionados anteriormente.

Al respecto, la concentración de los monómeros en la solución de reacción puede ser determinada en todo momento de la reacción, mediante cromatografía de gases. Los parámetros típicos para la determinación por cromatografía de gases son los siguientes: columna capilar de sílice de 50m con fase de polietilenglicol o columna capilar de sílice de 50m con fase de polidimetilsiloxano, helio como gas de soporte, inyector con división a 150°C, temperatura del horno 40 a 220°C, detector de ionización por llama, temperatura del detector 275°C, estándar interno de isobutilacrilato. La determinación de la concentración de los monómeros ocurre en el marco de la presente invención preferiblemente por cromatografía de gases, en particular cumpliendo los parámetros mencionados anteriormente.

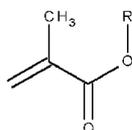
5 Si en este análisis debiera determinarse una concentración de monómeros libres, que está cerca al valor límite de la polimerización familiar, por ejemplo debido a una elevada fracción de monómeros con insaturación olefínica, que poseen una baja reactividad, pueden servir los parámetros mencionados anteriormente para el control de la reacción. En este caso por ejemplo puede disminuirse la velocidad de dosificación de los monómeros y/o elevarse la cantidad de iniciador.

15 Los monómeros con insaturación olefínica adecuados pueden tener una o varias insaturaciones olefínicas. Preferiblemente están presentes por lo menos un monómero con una insaturación olefínica y por lo menos un monómero con varias insaturaciones olefínicas.

Los ejemplos de monómeros con una insaturación olefínica adecuados comprenden monómeros vinílicos con una insaturación olefínica, como en particular monómeros con una insaturación olefínica a base de (met)acrilato y compuestos de alilo. Son ejemplos también los ácidos carboxílicos con insaturación alpha-beta. Preferiblemente se usan de cualquier forma, aunque no de modo obligatoriamente exclusivo, monómeros con una insaturación olefínica a base de (met)acrilato.

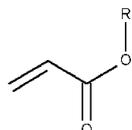
20 Los monómeros con una insaturación olefínica a base de (met)acrilato pueden ser por ejemplo ácido (met)acrílico y ésteres, nitrilos o amidas del ácido (met)acrílico.

25 Se prefieren los ésteres del ácido (met)acrílico, con un radical R, que no tiene insaturación olefínica



o

30



35 El radical R puede ser alifático o aromático. Preferiblemente el radical R es alifático. El radical R puede ser por ejemplo un radical alquilo o contener heteroátomos. Ejemplos de los radicales R, que contienen heteroátomos son los éteres. Preferiblemente se usan de cualquier forma, pero no obligatoriamente de modo exclusivo, monómeros en los cuales el radical R es un radical alquilo.

40 Para el caso en que R sea un radical alquilo, puede tratarse por ejemplo de un radical alquilo lineal, ramificado o cíclico. en todos los tres casos, puede tratarse de radicales alquilo no sustituidos o sustituidos con grupos funcionales. Preferiblemente el radical alquilo tiene 1 a 20, de modo particular preferiblemente 1 a 10 átomos de carbono.

45 Los ésteres del ácido (met)acrílico con insaturación simple con un radical alquilo no sustituido preferidos de modo particular, son metil(met)acrilato, etil(met)acrilato, propil(met)acrilato, isopropil(met)acrilato, n-butil(met)acrilato, isobutil(met)acrilato, tert-butil(met)acrilato, amil(met)acrilato, hexil(met)acrilato, etilhexil(met)acrilato, 3,3,5-trimetilhexil(met)acrilato, estearil(met)acrilato, lauril(met)acrilato, cicloalquil(met)acrilato, como ciclopentil(met)acrilato, isobornil(met)acrilato así como ciclohexil(met)acrilato, en los que se prefieren de modo muy

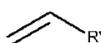
particular n- y tert-butil(met)acrilato y metilmetacrilato.

Los ésteres adecuados del ácido (met)acrílico con insaturación simple con un radical alquilo sustituido pueden estar sustituidos preferiblemente con uno o varios grupos hidroxilo.

5 Los ésteres preferidos de modo particular del ácido (met)acrílico con insaturación simple con un radical alquilo sustituido con uno o varios grupos hidroxilo son 2-hidroxietil(met)acrilato, 2-hidroxipropil(met)acrilato, 3-hidroxipropil(met)acrilato, 3-hidroxibutil(met)acrilato así como 4-hidroxibutil(met)acrilato.

Los otros posibles monómeros vinílicos con una insaturación son monómeros con un radical R' en el grupo vinilo, que no tiene insaturación olefínica.

10



El radical R' puede ser alifático o aromático, en los que se prefieren radicales aromáticos.

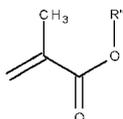
15 El radical R' puede ser un radical hidrocarbilo, o contener heteroátomos. Son ejemplos de radicales R', que contienen heteroátomos, los éteres, ésteres, amidas, nitrilos y heterociclos. Preferiblemente el radical R' es un radical hidrocarbilo. Para el caso en que R' sea un radical hidrocarbilo, este puede estar sustituido con heteroátomos o estar no sustituido, en el que se prefieren los radicales no sustituidos. Preferiblemente el radical R' es un radical hidrocarbilo aromático.

Otros monómeros con insaturación olefínica vinílicos preferidos de modo particular son hidrocarburos vinilaromáticos, en particular viniltolueno, alpha-metilestireno y en particular estireno.

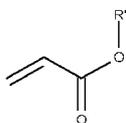
20 Otros monómeros preferidos que contienen heteroátomos son monómeros con insaturación olefínica como acrilonitrilo, metacrilonitrilo, acrilamida, metacrilamida, N-dimetilacrilamida, vinilacetato, vinilpropionato, cloruro de vinilo, N-vinilpirrolidona, N-vinilcaprolactama, N-vinilformamida, N-vinilimidazol y N-vinil-2-metilimidazolina.

Los monómeros con varias insaturaciones olefínicas adecuados comprenden ésteres del ácido (met)acrílico con un radical R'' con insaturación olefínica y aliléter, de alcoholes polivalentes.

25



o



30

El radical R'' puede ser por ejemplo un radical alilo o ser un radical éster de ácido (met)acrílico.

35 Monómeros con varias insaturaciones olefínicas preferidos son etilenglicoldi(met)acrilato, 1,2-propilenglicoldi(met)acrilato, 2,2-propilenglicoldi(met)acrilato, butanodiol-1,4-di(met)acrilato, neopentilglicoldi(met)acrilato, 3-metilpentanodioldi(met)acrilato, dietilenglicoldi(met)acrilato, trietilenglicoldi(met)acrilato, tetraetilenglicoldi(met)acrilato, dipropilenglicoldi(met)acrilato, tripropilenglicoldi(met)acrilato, hexandioldi(met)acrilato y alil(met)acrilato.

40 Los compuestos con varias insaturaciones olefínicas preferidos son también ésteres de ácido acrílico y ácido metacrílico con alcoholes que tienen más de dos grupos OH, como por ejemplo trimetilolpropanotri(met)acrilato o glicerintrí(met)acrilato, pero también trimetilolpropanodi(met)acrilato monoaliléter, trimetilolpropano(met)acrilato dialiléter, pentaeritroltri(met)acrilato monoaliléter, pentaeritrolodi(met)acrilato dialiléter, pentaeritrol(met)acrilato trialiléter, trialilsacarosa, y pentaalilsacarosa.

De modo particular preferiblemente se usa alilmetacrilato como monómero con varias insaturaciones olefínica.

La mezcla de los monómeros con insaturación olefínica contiene por lo menos un monómero con varias insaturaciones olefínicas. Preferiblemente la mezcla de los monómeros con insaturación olefínica contiene además uno o varios ésteres del ácido (met)acrílico con insaturación simple con un radical alquilo no sustituido.

5 Preferiblemente la mezcla de los monómeros con insaturación olefínica contiene de 0,1 a 6,0 % molar, de modo particular preferiblemente 0,1 a 2,0 % molar, de modo muy particular preferiblemente 0,1 a 1,0 % molar de monómeros con varias insaturaciones olefínicas. Preferiblemente el radical de los monómeros con insaturación olefínica tiene insaturación simple.

10 Preferiblemente la mezcla de los monómeros con insaturación olefínica contiene de 0,1 a 6,0 % molar, de modo particular preferiblemente 0,1 a 2,0 % molar, de modo muy particular preferiblemente 0,1 a 2,0 % molar de alilmetacrilato. De modo particular preferiblemente, aparte de alilmetacrilato, en la mezcla no están presentes otros monómeros con varias insaturaciones olefínicas.

15 Preferiblemente la mezcla de monómeros con insaturación olefínica contiene menos de 10,0 % en peso, de modo particular preferiblemente menos de 5,0 % en peso hidrocarburos vinilaromáticos, referido a la totalidad de la cantidad de monómeros con insaturación olefínica usados en la polimerización. De modo muy particular preferiblemente en la mezcla de los monómeros con insaturación olefínica no están presentes hidrocarburos vinilaromáticos. De modo particular se prefiere cuando se usa menos de 10,0 % en peso, de modo particular preferiblemente menos de 5,0 % en peso, referida a la totalidad de la cantidad de monómeros con insaturación olefínica usados en la polimerización, de monómeros con insaturación olefínica con grupos aromáticos. En particular
20 en la mezcla de los monómeros con insaturación olefínica no están presentes monómeros con insaturación olefínica con grupos aromáticos.

De ello, se tiene como consecuencia que sólo dentro del grupo de los monómeros que contienen grupos aromáticos, naturalmente son preferidos los hidrocarburos vinilaromáticos mencionados anteriormente como preferidos, en particular viniltolueno, alpha-metilestireno y estireno. A pesar de ello, en el sentido de la invención es válido que
25 preferiblemente no se usan estos monómeros. Si a pesar de ello, en el caso individual debiera ofrecerse entonces el uso de tales monómeros, preferiblemente se usan los monómeros caracterizados como preferidos, que contienen grupos aromáticos.

En una forma preferida de realización, la mezcla de monómeros con insaturación olefínica contiene:

30 - 98,0 a 99,5 % en peso de uno o varios ésteres con insaturación simple del ácido (met)acrílico con radicales alquilo no sustituidos, en los que los radicales alquilo tienen preferiblemente 1 a 10 átomos de carbono, y

- 0,5 a 2,0 % en peso de uno o varios ésteres del ácido (met)acrílico con varias insaturaciones,

referido en cada caso a la totalidad de la cantidad de monómeros con insaturación olefínica usados para la polimerización.

35 Preferiblemente a la mezcla de monómeros con insaturación olefínica se añade por lo menos un solvente, en la que preferiblemente el solvente es miscible en toda relación con agua y en toda relación con la mezcla de monómeros con insaturación olefínica. son solventes orgánicos adecuados N-metilpirrolidona, N-etilpirrolidona y eteralcoholes como en particular metoxipropanol, en los que es de considerar que por motivos ecológicos, pueda ofrecerse la renuncia a solventes a base de pirrolidona. Sin embargo, la cantidad de solvente orgánico es elegida de modo que se preserva el carácter acuoso de la dispersión obtenida finalmente.

40 Mediante el procedimiento de fabricación descrito, los polimerizados mixtos en la dispersión acuosa de acuerdo con la invención, tienen en particular una estructura de núcleo-concha, que puede ser alcanzada mediante el proceso de fabricación indicado. Al respecto, la estructura de núcleo-concha se caracteriza por un núcleo que contiene por lo menos un poliuretano, y una concha que contiene por lo menos polímero que fue obtenido mediante polimerización de monómeros con insaturación olefínica.

45 La estructura núcleo-concha descrita es alcanzada mediante las condiciones especiales de reacción de la polimerización famélica. Durante la totalidad de la duración de la reacción nunca están presentes grandes cantidades de monómeros con insaturación olefínica en presencia del poliuretano cargado previamente, que pudiesen penetrar en las partículas de poliuretano. Mediante los radicales siempre presentes durante la adición de monómero en fase acuosa, que suministra el iniciador soluble en agua, por la adición se forman de inmediato
50 oligómeros, que ya no pueden penetrar en el poliuretano. Éstos polimerizan entonces sobre la superficie del poliuretano.

En una forma preferida de realización, la relación en peso de núcleo a concha es de 80:20 a 20:80, de modo particular preferiblemente 60:40 a 40:60. Se entiende con ello la relación de las cantidades de componentes usados para la preparación de núcleo (etapa (i), poliuretano) y concha (etapa (ii), mezcla de monómeros con insaturación olefínica).

5 Preferiblemente los polimerizados mixtos (MP) en la dispersión acuosa tienen un tamaño de partícula (promedio aritmético) de 60 a 130, de modo particular preferiblemente de 70 a 115 nm, medido mediante espectroscopía de correlación de fotones con un Malvern Nano S90 (Compañía Malvern Instruments) a 25 ± 1 °C. El aparato, equipado con un láser 4mW de He-Ne para una longitud de onda de 633nm, cubre un intervalo de tamaño de 1 a 3000 nm.

10 Preferiblemente, los polimerizados mixtos (MP) pueden estar entrecruzados. La fracción de gel de la dispersión acuosa de acuerdo con la invención es preferiblemente 40 a 97 % en peso, de modo particular preferiblemente 75 a 90 % en peso, referida en cada caso a los sólidos de la dispersión.

15 La fracción de gel puede ser determinada por gravimetría, en la cual se realiza liofilización a la dispersión, se determina la totalidad de la masa del polímero liofilizado (en el marco de la determinación de la fracción de gel, corresponde a los sólidos de la dispersión) y a continuación se realiza extracción al polímero por 24 horas a 25°C en un exceso de tetrahidrofurano (relación de tetrahidrofurano a polímero liofilizado = 300 : 1). Se separa la fracción insoluble y se seca a 50°C por cuatro horas en el horno de convección. A continuación se pesa la fracción insoluble seca y se forma el cociente con la totalidad de la masa del polímero liofilizado. El valor obtenido corresponde a la fracción de gel.

20 El promedio ponderado de masa molar de los polimerizados mixtos (MP) es preferiblemente de $3 \cdot 10^7$ g/mol a $8,5 \cdot 10^9$ g/mol, en el que el promedio ponderado de masa molar puede ser determinado con dispersión de láser de ángulo pequeño.

25 El número de ácido de los polimerizados mixtos (MP) es preferiblemente de 0 a 220 mg KOH/g de resina sólida, preferiblemente 0 a 40 mg KOH / g de resina sólida, de modo particular preferiblemente 0 a 25 mg KOH/g de resina sólida. El número de OH es preferiblemente menor a 70, preferiblemente menor a 20 mg KOH/g de resina sólida. Los conceptos de resina sólida y sólidos, respecto a un polímero o una dispersión de un polímero, son sinónimos. Por consiguiente se trata en particular de los sólidos o contenido de sólidos de una dispersión de polímero, como se ilustra posteriormente.

30 El número de ácido puede ser determinado siguiendo el documento DIN EN ISO 2114 en solución homogénea de THF /agua (9 partes en volumen de THF y 1 parte en volumen de agua destilada) con solución etanólica de hidróxido de potasio.

35 El número de OH puede ser determinado siguiendo a R.-P. Krüger, R. Gnauck y R. Algeier, Plaste und Kautschuk, 20, 274 (1982), mediante anhídrido acético en presencia de 4-dimetilaminopiridina como catalizador en una solución de tetrahidrofurano (THF) / dimetilformamida (DMF) a temperatura ambiente, en la cual se hidroliza completamente el exceso remanente de anhídrido acético, después de la acetilación y el ácido acético es determinado mediante retrotitulación potenciométrica con solución alcohólica de hidróxido de potasio.

40 Las dispersiones acuosas del por lo menos un polimerizado mixto (MP) exhiben preferiblemente un contenido de sólidos de 15 a 45 % en peso, en particular preferiblemente 25 a 35 % en peso. Tales contenidos de sólidos pueden ser ajustados sin problema mediante el uso de cantidades correspondientes de solventes orgánicos y en particular agua, para la preparación de los polimerizados mixtos y/o mediante dilución correspondiente después de la preparación.

La fracción de los polimerizados mixtos (MP) está preferiblemente en el intervalo de 2,0 a 30,0 % en peso, preferiblemente 3,0 a 20,0 % en peso, de modo particular preferiblemente 4,0 a 15,0 % en peso, referido en cada caso a la totalidad del peso del barniz (b.2.1) acuoso base.

45 El barniz (b.2.1) base que va a ser usado de acuerdo con la invención contiene preferiblemente por lo menos un pigmento. Se entienden por ello pigmentos de por sí conocidos que dan color y/o que dan efecto óptico. De modo particular preferiblemente, contiene un pigmento que da efecto óptico.

50 Tales pigmentos de color y pigmentos de efecto son descritos para los expertos por ejemplo en Römpf-Lexikon Lacke und Druckfarben, editorial Georg Thieme, Stuttgart, Nueva York, 1998, página 176 y 451. Los conceptos de pigmento que da color y pigmento de color son asimismo intercambiables, como los conceptos de pigmento que da efecto óptico y pigmento de efecto.

Los pigmentos de efecto preferidos son por ejemplo pigmentos de efecto metálico en forma de plaquetas como pigmentos de aluminio en forma de hojuelas, bronce dorado, bronce coloreados al fuego y/o pigmentos de

5 aluminio-óxido de hierro, pigmentos de brillo perlino como plata pez, carbonato básico de plomo, cloruro de óxido de bismuto y/o pigmentos de mica-óxido metálico y/u otros pigmentos de efecto como grafito en forma de hojuelas, óxido de hierro en forma de hojuelas, pigmentos de efecto de varias capas de películas de PVD y/o pigmentos de polímero de cristal líquido. De modo particular se prefieren los pigmentos de efecto metálico en forma de plaquetas, en particular pigmentos de aluminio en forma de hojuelas.

10 Como pigmentos típicos de color se mencionan en particular pigmentos inorgánicos que dan color como pigmentos blancos como dióxido de titanio, blanco de zinc, sulfuro de zinc o Lithopone; pigmentos negros como negro de humo, negro de hierro-manganeso o negro espinela; pigmentos coloreados como óxido de cromo, verde de hidrato de óxido de cromo, verde de cobalto o verde ultramarina, azul de cobalto, azul ultramarina o azul de manganeso, violeta ultramarina o violeta de cobalto y manganeso, rojo de óxido de hierro, sulfoselenuro de cadmio, rojo de molibdato o rojo ultramarina; marrón de óxido de hierro, marrón mixto, fases de espinela y corindón, o naranja de cromo; o amarillo de óxido de hierro, amarillo de níquel y titanio, amarillo de cromo y titanio, sulfuro de cadmio, sulfuro de calcio y zinc, amarillo de cromo o vanadato de bismuto.

15 La fracción de los pigmentos está preferiblemente en el intervalo de 1,0 a 40,0 % en peso, preferiblemente 2,0 a 20,0 % en peso, de modo particular preferiblemente 5,0 a 15,0 % en peso, referido en cada caso a la totalidad del peso del barniz (b.2.1) base acuoso.

20 El barniz (b.2.1) base acuoso contiene como aglutinante preferiblemente aún por lo menos un polímero diferente de los polimerizados mixtos (MP), en particular por lo menos un polímero elegido de entre el grupo consistente en poliuretanos, poliésteres, poliácridatos y/o polimerizados mixtos de los polímeros mencionados, en particular poliuretano-poliacrilato. Los poliuretanos preferidos son los poliuretanos ya mencionados anteriormente en la descripción de la etapa (i) de la preparación de los polimerizados mixtos (MP). Los poliésteres preferidos son descritos por ejemplo en el documento DE 4009858 A1 en la columna 6, fila 53 a columna 7, fila 61 y columna 10, fila 24 a columna 13, fila 3. Los polimerizados mixtos de poliuretano-poliacrilato preferidos diferentes de los polimerizados mixtos (MP) (poliuretanos acrilados) y su fabricación son descritos por ejemplo en el documento WO 25 91/15528 A1, página 3, fila 21 a página 20, fila 33 así como en el documento DE 4437535 A1, página 2, fila 27 a página 6, fila 22. Los polímeros descritos como aglutinantes tienen preferiblemente grupos funcionales hidroxilo. Preferiblemente los barnices (b.2.1) base acuosos contienen, aparte del por lo menos un polimerizado mixto (MP), una combinación de por lo menos un poliéster y por lo menos un polimerizado mixto de poliuretano-poliacrilato diferente de los polimerizados mixtos (MP).

30 La fracción de los otros polímeros diferentes al aglutinante, preferiblemente la combinación de por lo menos un poliéster y por lo menos un polimerizado mixto de poliuretano-poliacrilato diferente de los polimerizados mixtos (MP), está preferiblemente en el intervalo de 1,0 a 20,0 % en peso, preferiblemente 1,5 a 15,0 % en peso, de modo particular preferiblemente 2,0 a 10,0 % en peso, referido en cada caso a la totalidad del peso del barniz (b.2.1) base acuoso.

35 Además, el barniz (b.2.1) base contiene preferiblemente por lo menos un agente de entrecruzamiento típico de por sí conocido. Preferiblemente, como agente de entrecruzamiento contiene por lo menos una resina de aminoplasto y/o un poliisocianato bloqueado, preferiblemente una resina de aminoplasto. Entre las resinas de aminoplasto se prefieren en particular resinas de melamina.

40 La fracción del agente de entrecruzamiento, en particular resinas de aminoplasto y/o poliisocianatos bloqueados, de modo particular preferiblemente resinas de aminoplasto, entre ellas preferiblemente resinas de melamina, está preferiblemente en el intervalo de 0,5 a 20,0 % en peso, preferiblemente 1,0 a 15,0 % en peso, de modo particular preferiblemente 1,5 a 10,0 % en peso, referida en cada caso a la totalidad del peso del barniz (b.2.1) base acuoso.

45 Preferiblemente está presente además un agente espesante. Como espesantes son adecuados espesantes inorgánicos del grupo de los silicatos en capas. De modo particular son adecuados silicatos de litio-aluminio-magnesio. Sin embargo, aparte de los espesantes inorgánicos, pueden usarse también uno o varios espesantes inorgánicos. Estos son elegidos preferiblemente de entre el grupo que consiste en espesantes de copolimerizado de ácido (met)acrílico-(met)acrilato, como por ejemplo el producto comercial Rheovis AS S130 (BASF) y espesantes de poliuretano, como por ejemplo el producto comercial Rheovis PU 1250 (BASF). Los espesantes usados son diferentes de los polímeros descritos anteriormente, por ejemplo los aglutinantes preferidos. Se prefieren espesantes 50 inorgánicos del grupo de los silicatos en capas.

La fracción de espesante está preferiblemente en el intervalo de 0,01 a 5,0 % en peso, preferiblemente 0,02 a 4 % en peso, de modo particular preferiblemente 0,05 a 3,0 % en peso, referido en cada caso a la totalidad del peso del barniz (b.2.1) base acuoso.

55 Además, el barniz (b.2.1) base acuoso puede contener aun por lo menos un aditivo. Son ejemplos de tales aditivos las sales que pueden descomponerse sin dejar residuo o sin dejar esencialmente residuo, resinas curables por vía

física, térmica y/o con radiación actínica como aglutinantes diferentes de los polímeros ya mencionados como aglutinantes, otros agentes de entrecruzamiento, solventes orgánicos, diluyentes de reactivos, pigmentos transparentes, materiales de relleno, colorantes solubles dispersomoleculares, nanopartículas, agentes protectores contra la luz, antioxidantes, agentes de desaireación, emulsificantes, aditivos de deslizamiento, inhibidores de polimerización, iniciadores para polimerizaciones por radicales, promotores de adherencia, agentes de fluidez, agentes auxiliares que forman película, agentes de control de Sag (SCAs), agentes ignífugos, inhibidores de corrosión, ceras, agentes desecantes, biocidas y agentes de opacidad.

Los aditivos adecuados de la clase mencionada anteriormente son por ejemplo conocidos a partir de

- el documento alemán de patente DE 199 48 004 A1, página 14, fila 4, a página 17, fila 5,

10 - el documento alemán de patente DE 100 43 405 C1, columna 5, párrafos [0031] a [0033].

Son usados en las cantidades conocidas y comunes. Por ejemplo su fracción puede estar en el intervalo de 1,0 a 40,0 % en peso, referida a la totalidad del peso del barniz (b.2.1) base acuoso.

15 El contenido de sólidos de los barnices base puede variar dependiendo de los requerimientos del caso individual. En primer lugar, el contenido de sólidos está determinado por la viscosidad requerida para la aplicación, en particular aplicación por aspersión, de modo que puede ser ajustado por el experto, sobre la base de su conocimiento general, dado el caso con ayuda de pocos ensayos de orientación.

Preferiblemente, el contenido de sólidos de los barnices (b.2.1) base está en 5 a 70 % en peso, de modo particular preferiblemente en 8 a 60 % en peso y de modo muy particular preferiblemente en 12 a 55 % en peso.

20 Se entiende por contenido de sólidos (fracción no volátil) a la fracción en peso que permanece como residuo bajo las condiciones establecidas de evaporación. En la presente memoria, los sólidos son determinados de acuerdo con el documento DIN EN ISO 3251. Para ello se evapora el barniz base por 60 minutos a 130°C.

25 Este método de ensayo es aplicado así mismo, en tanto no se indique de otro modo, para establecer o determinar por ejemplo la fracción de diferentes componentes del barniz base, por ejemplo una resina de poliuretano, un polimerizado mixto (MP) o un agente de entrecruzamiento, sobre la totalidad del peso del barniz base. Por consiguiente, se determinan los sólidos de una dispersión de una resina de poliuretano, de un polimerizado mixto (MP) o un agente de entrecruzamiento, que deberían ser añadidos al barniz base. Mediante la consideración de los sólidos de la dispersión y de la cantidad de la dispersión usada en el barniz base, puede establecerse o determinarse entonces la fracción del componente en la totalidad de la composición.

30 El barniz (b.2.1) base es acuoso. La expresión "acuoso" es conocida por los expertos en este contexto. significa básicamente un barniz base, que no se fundamenta exclusivamente en solventes orgánicos, es decir que no contiene exclusivamente como solvente aquellos de base orgánica, sino que por el contrario como solvente contiene una fracción significativa de agua. En el marco de la presente invención, preferiblemente se entiende por "acuoso", que el respectivo agente de recubrimiento, en particular el barniz base, exhibe una fracción de por lo menos 40 % en peso, preferiblemente por lo menos 45 % en peso, de modo muy particular preferiblemente por lo menos 50 % en peso de agua, referida en cada caso a la totalidad de la cantidad del solvente presente (es decir agua y solvente orgánico). Bajo ello, preferiblemente la fracción de agua es de 40 a 95 % en peso, en particular 45 a 90 % en peso, de modo muy particular preferiblemente 50 a 85 % en peso, referido en cada caso a la totalidad de la cantidad del solvente presente.

40 Esta misma definición de acuoso es evidentemente válida también para todos los otros sistemas descritos en el marco de la presente invención, por ejemplo para el carácter acuoso de los barnices (e.1) por electroinmersión o el carácter acuoso de las dispersiones acuosas de los polimerizados mixtos (MP).

La fabricación de los barnices (b.2.1) base usados de acuerdo con la invención puede ocurrir mediante uso de los procedimientos de mezcla y agregados de mezcla comunes y conocidos para la fabricación de barnices base.

45 Para los barnices (b.2.2.x) base usados en el marco del procedimiento de acuerdo con la invención es válido que por lo menos uno de estos barnices base exhiba los rasgos esenciales de la invención descritos para el barniz (b.2.1) base. Es decir en particular, que por lo menos uno de los barnices (b.2.2.x) base contenga por lo menos una dispersión acuosa que contiene por lo menos un polimerizado mixto (MP). También todos los rasgos y formas de realización preferidos descritos en el marco de la descripción del barniz (b.2.1) base, son válidos preferiblemente para por lo menos uno de los barnices (b.2.2.x) base.

50 En la variante (a) preferida descrita anteriormente de la etapa (2.2) del procedimiento de acuerdo con la invención, en la cual los dos barnices (b.2.2.x) base usados son idénticos, son válidos con ello evidentemente para ambos barnices (b.2.2.x) base, que exhiben los rasgos esenciales de la invención descritos para el barniz (b.2.1) base. En

esta variante los barnices (b.2.2.x) base contienen preferiblemente pigmentos de efecto como se describió anteriormente, en particular pigmentos de aluminio en forma de hojuelas. Las fracciones preferidas son 2 a 10 % en peso, preferiblemente 3 a 8 % en peso, referido en cada caso a la totalidad del peso del barniz base. Sin embargo puede contener aún otros pigmentos, es decir que contienen en particular pigmentos coloreados.

- 5 En la variante (b) preferida descrita anteriormente de la etapa (2.2) del procedimiento de acuerdo con la invención, preferiblemente se aplica primero un primer barniz (b.2.2.a) base, el cual puede ser denominado también como barniz base que da color preliminar. Sirve también como base para una capa de barniz base entonces subsiguiente, que entonces de modo óptimo puede satisfacer su función de dar color y/o dar efecto.

10 En una primera forma de realización particular de la variante (b) un barniz base tal que da color preliminar está esencialmente libre de pigmentos coloreados y pigmentos de efecto. En particular un barniz (b.2.2.a) base tal contiene menos que 2 % en peso, preferiblemente menos que 1 % en peso de pigmentos coloreados y pigmentos de efecto, referido en cada caso a la totalidad del peso del barniz base acuoso. Preferiblemente está libre de tales pigmentos. En esta forma de realización, el barniz base que da color preliminar contiene preferiblemente pigmentos negros y/o blancos, en particular preferiblemente ambos tipos de estos pigmentos. Preferiblemente contiene de 5 a 15 20 % en peso, preferiblemente 8 a 12 % en peso de pigmento blanco y 0,05 a 1 % en peso, preferiblemente 0,1 a 0,5 % en peso de pigmento negro, referido en cada caso a la totalidad del peso del barniz base. Los colores grises que se surgen de ellos, que pueden ser ajustados mediante la relación de pigmentos blanco y negro en diferentes estados de brillo, representan una base individual ajustable para la estructura de la capa de barniz base entonces subsiguiente, de modo que el aporte de color y/o de efecto de la estructura del barniz base siguiente puede mostrar una ventaja óptima. Los pigmentos son conocidos por los expertos y también fueron descritos anteriormente. Como pigmento blanco se prefiere en esta memoria el dióxido de titanio, como pigmento negro el negro de humo.

25 Para el barniz base para la segunda o la segunda y tercera capas de barniz base, dentro de esta forma de realización de la variante (b), es válido preferiblemente lo dicho para el barniz (b.2.2.x) base descrito bajo la variante (a). En particular contiene preferiblemente pigmentos de efecto. Al respecto, tanto para el barniz (b.2.2.x) base que da color preliminar como también para el segundo barniz (b.2.2.x) base, que contiene preferiblemente pigmentos de efecto, puede ser válido que tengan que satisfacerse los rasgos esenciales de la invención descritos para el barniz (b.2.1) base. Naturalmente, también ambos barnices (b.2.2.x) base pueden satisfacer estos rasgos.

30 En una segunda forma de realización particular de la presente invención, el barniz (b.2.2.a) base que da color preliminar puede contener también pigmentos coloreados. Esta variante es ofrecida en particular entonces cuando el barnizado en varias capas debiera tener un matiz de color altamente cromático, por ejemplo un rojo o amarillo con color muy profundo. Al respecto, entonces el barniz (b.2.2.a) base que da color preliminar contiene por ejemplo una fracción de 2 a 6 % en peso de pigmentos coloreados, en particular pigmentos rojos y/o pigmentos amarillos, preferiblemente en combinación con 3 a 15 % en peso, preferiblemente 4 a 10 % en peso de pigmentos blancos. El por lo menos otro barniz base aplicado a continuación contiene entonces evidentemente así mismo los correspondientes pigmentos coloreados, de modo que el primer barniz (b.2.2.a) base sirve a su vez para dar color preliminar. También, en esta forma de realización individualmente cada uno, varios o todos los barnices (b.2.2.x) base puede ser uno de tales que satisfacen los rasgos esenciales de acuerdo con la invención descritos para los barnices (b.2.1) base.

40 También en la otra variante (c) preferida descrita anteriormente de la etapa (2.2) del procedimiento de acuerdo con la invención, cada uno individualmente, varios o todos los barnices (b.2.2.x) base puede ser uno de aquellos que satisfacen los requisitos esenciales de acuerdo con la invención descritos para el barniz (b.2.1) base.

45 El procedimiento de acuerdo con la invención permite la fabricación de barnizados en varias capas renunciando a una etapa separada de curado. A pesar de ello, mediante la aplicación del procedimiento de acuerdo con la invención resultan barnizados en varias capas, que exhiben una estabilidad sobresaliente contra los pinchazos de aguja, de modo que también pueden construirse mayores espesores de capa de las correspondientes capas de barniz base, sin pérdida de calidad estética.

50 La calidad de la estabilidad contra los pinchazos de aguja puede ser determinada básicamente en virtud del límite de pinchazos de aguja así como del número de pinchazos de aguja. El límite de pinchazos de aguja y su determinación pueden ser descritos como sigue: en la construcción de un barnizado en varias capas se varía el espesor de capa de una capa de barniz base dispuesta debajo de la capa de barniz claro, que además no es calcinada separadamente, sino junto con la capa de barniz claro. Esta capa de recubrimiento puede ser por ejemplo una capa dispuesta directamente sobre la capa de barniz por electroinmersión y/o una capa dispuesta directamente por debajo de la capa de barniz claro. a partir de lo citado en la introducción, se tiene como consecuencia que la tendencia a la formación de pinchazos de aguja tiene que aumentar con el aumento del espesor de capa de esta capa, puesto que de manera correspondiente tienen que escapar de la capa cantidades elevadas de aire, solventes orgánicos y/o agua. El espesor de capa de esta capa, desde el cual se reconocen pinchazos de aguja, es

denominado como límite de pinchazos de aguja. Cuanto más elevado es el límite de pinchazos de aguja, tanto mejor es obviamente la calidad de la estabilidad contra los pinchazos de aguja. También el número de pinchazos de aguja, para un espesor de capa preestablecido, es evidentemente expresión de la calidad de la estabilidad contra los pinchazos de aguja.

- 5 El procedimiento descrito puede ser usado básicamente también para la fabricación de barnizados en varias capas sobre sustratos no metálicos, por ejemplo sustratos plásticos. Al respecto, se aplica entonces el barniz (b.2.1) base o el primer barniz (b.2.2.a) base sobre un sustrato plástico dado el caso tratado previamente, preferiblemente directamente sobre un sustrato plástico dado el caso tratado previamente.

A continuación se ilustra la presente invención mediante ejemplos.

10 **Ejemplos**

1. Fabricación de un barniz 1 en base acuosa no de acuerdo con la invención

Se agitaron conjuntamente los componentes citados en la tabla A bajo "fase acuosa" en el orden indicado, hasta dar una mezcla acuosa. Entonces se agitó por 10 minutos y con ayuda de agua desionizada y dimetiletanolamina se ajustó a un valor de pH de 8 y una viscosidad de aspersión de 58 mPas para una carga de cizallamiento de 1000 s⁻¹, medida con un viscosímetro de rotación (aparato Rheomat RM 180 de la compañía Mettler-Toledo) a 23°C.

15

Tabla A: Barniz 1 en base acuosa

Componente	Partes en peso
Fase acuosa	
Solución de silicato de Na-Mg en capas al 3%	14
Agua desionizada	16
Butilglicol	1,4
Poliéster; preparado de acuerdo con el ejemplo D, columna 16, fila 37-59 del documento DE-A-4009858	2,3
Solución acuosa al 3 % de Rheovis® AS S130; agente de reología, obtenible de BASF, en agua	6
TMDD (BASF)	1,6
Resina de melamina y formaldehído (Cymel® 1133 de la compañía Allnex)	5,9
Dimetiletanolamina al 10% en agua	0,4
Dispersión de poliuretano-preparada de acuerdo con WO 92/15405 (página 14, fila 13 a página 15, fila 13)	20
2-Etilhexanol	3,5
Triisobutilfosfato	2,5
Nacure® 2500 de la compañía King Industries	0,6
Pasta blanca	24
Pasta de negro de humo	1,8

Fabricación de la pasta de negro de humo:

La pasta de negro de humo fue fabricada a partir de 25 partes en peso de una dispersión de poliuretano acrilado preparada de acuerdo con el documento internacional de patente WO 91/15528 dispersión A de aglutinante, 10 partes en peso de negro de humo, 0,1 parte en peso de metilisobutilcetona, 1,36 partes en peso de dimetiletanolamina (al 10% en agua totalmente desionizada), 2 partes en peso de un poliéter común en el mercado (Pluriol® P900 de la compañía BASF SE) y 61,45 partes en peso de agua desionizada.

Fabricación de la pasta blanca:

La pasta blanca fue fabricada a partir de 43 partes en peso de una dispersión de poliuretano acrilado preparada de acuerdo con el documento internacional de patente WO 91/15528 dispersión A de aglutinante, 50 partes en peso de rutilo de titanio 2310, 3 partes en peso de 1-propoxi-2-propanol y 4 partes en peso de agua desionizada.

2. Fabricación de un barniz 2 en base acuosa no de acuerdo con la invención

Se agitaron conjuntamente los componentes citados en la tabla B bajo "Fase acuosa", en el orden indicado hasta dar una mezcla acuosa. En la siguiente etapa, a partir de los componentes citados bajo "fase orgánica" se preparó una mezcla orgánica. Se añadió la mezcla orgánica a la mezcla acuosa. Entonces se agitó por 10 minutos y con ayuda de agua desionizada y dimetiletanolamina se ajustó a un valor de pH de 8 y una viscosidad de aspersión de 58 mPas para una carga de cizallamiento de 1000 s⁻¹, medida con un viscosímetro de rotación (aparato Rheomat RM 180 de la compañía Mettler-Toledo) a 23°C.

Tabla B: Barniz 2 en base acuosa

Componente	Partes en peso
Fase acuosa	
Solución de silicato de Na-Mg en capas al 3%	22
Agua desionizada	21,2
Butilglicol	0,8
Poliacrilato modificado con poliuretano; preparado de acuerdo con p. 7, fila 55 a p.8, fila 23 del documento DE 4437535 A1	3
Solución al 50% en peso de Rheovis® PU 1250 (BASF) agente de reología	0,2
Solución acuosa al 3 % en peso de Rheovis® AS S130; agente de reología, obtenible de BASF, en agua	3
TMDD (BASF)	1,7
Resina de melamina y formaldehído (Luwipal 052 de la compañía BASF SE)	5,7
Dimetiletanolamina al 10% en agua	1,1
Polimerizado mixto injerto a base de poliuretano; fabricado de manera análoga al documento DE 19948004 - B4 (página 27, ejemplo 2), contenido de sólidos ajustado con agua al 32,5 % en peso	22
Isopar® L de la compañía Exxon Mobile	2
Pluriol® P 900 de la compañía BASF SE	0,8
Tinuvin® 384-2 de la compañía BASF SE	0,8

Componente	Partes en peso
Fase acuosa	
Tinuvin 123 de la compañía BASF SE	0,4
Pasta azul	0,1
Fase orgánica	
Pigmento de aluminio, obtenible de la compañía Altana-Eckart	5,6
Butilglicol	6,6
Poliéster; preparado de acuerdo con el ejemplo D, columna 16, filas 37-59 el documento DE-A-4009858	3

Fabricación de pasta azul:

5 La pasta azul fue fabricada a partir de 69,8 partes en peso de una dispersión de poliuretano acrilado preparada de acuerdo con el documento internacional de patente WO 91/15528 dispersión A de aglutinante, 12,5 partes en peso de Paliogen® Blau L 6482, 1,5 partes en peso de dimetiletanolamina (al 10% en agua totalmente desionizada), 1,2 partes en peso de un poliéter común en el mercado (Pluriol® P900 de la compañía BASF SE) y 15 partes en peso de agua desionizada.

2.1 Fabricación de un barniz E1 en base acuosa de acuerdo con la invención

10 El barniz E1 en base acuosa fue fabricado de manera análoga a la tabla B, en la que sin embargo en lugar del polimerizado mixto injerto a base de poliuretano; preparado de manera análoga a DE 19948004 - B4 (página 27, ejemplo 2), se usó un polimerizado mixto (MP).

El polimerizado mixto (MP) o una dispersión acuosa que contiene este polimerizado fue preparado como sigue.

15 a) Se preparó una dispersión de poliuretano que contiene alpha-metilestirilo, siguiendo el documento DE 19948004 B4, página 27, ejemplo 1, "Herstellung eines erfindungsgemäßen Polyurethans (B)", en la que adicionalmente se usó trimetilolpropano y la fracción de sólidos de la dispersión resultante fue de sólo 29 en lugar de 35,1 % en peso. Siguiendo al producto de adición (B2) mencionado en el documento DE 19948004 B4, ejemplo 1 de preparación, se preparó un producto de adición con monoetanolamina en lugar de dietanolamina:

20 Para ello, primero se colocaron previamente bajo nitrógeno en un recipiente de reacción, equipado con agitador, termómetro interior, enfriador de reflujo y calentamiento eléctrico, 200,0 partes en peso de metiletilcetona, 800,0 partes en peso de N-metilpirrolidona y 221,3 partes en peso de monoetanolamina (compañía BASF SE) a 20°C. A esta mezcla se añadieron gota a gota durante una hora y media 778,7 partes en peso de 1-(1-isocianato-1-metiletil)-3-(1-metiletenil)-benceno (TMI® (META) Unsaturated Aliphatic Isocyanate, compañía Cytec) con un contenido de isocianato de 20,4 % en peso de isocianato, de modo que la temperatura de reacción no superó 40°C. Se agitó la mezcla de reacción resultante por el tiempo necesario hasta que no fuesen detectables ya grupos isocianato libres.

25 Después de ello se estabilizó la mezcla de reacción con 200 ppm de hidroquinona.

El contenido teórico de sólidos de la solución así preparada del producto de adición descrito estuvo en 50 % en peso.

30 Ahora, en otro recipiente de reacción equipado con agitador, termómetro interior, enfriador de reflujo y calentamiento eléctrico, bajo nitrógeno se disolvieron 431,7 partes en peso de un poliésterpoliol lineal y 69,7 partes en peso de ácido dimetilolpropiónico (Compañía GEO Speciality Chemicals) en 355,8 partes en peso de metiletilcetona y 61,6 partes en peso de N-metilpirrolidona. El poliésterpoliol lineal fue preparado previamente a partir de ácido graso dimerizado (Pripol® 1012, compañía Uniqema), ácido isoftálico (compañía BP Chemicals) y hexano-1,6-diol (compañía BASF SE) (relación en peso de las sustancias de partida: ácido graso dimérico a ácido isoftálico a hexano-1,6-diol = 54,00 : 30,02 : 15,98) y exhibía un número de hidroxilo de 73 mg KOH / g de fracción de sólidos y un promedio aritmético de masa molar de 1379 g/mol. A la solución resultante se añadieron a 45°C 288,6 partes en peso de isoforondiisocianato (Basonat® I, compañía BASF SE) con un contenido de isocianato de 37,75 % en peso.

35

Una vez decayó la reacción exotérmica, se calentó la mezcla de reacción bajo agitación lenta a 80°C. Se agitó adicionalmente a esta temperatura, hasta que el contenido de isocianato de la solución fue 3,2 % en peso y se mantuvo constante. Después de ello se enfrió la mezcla de reacción a 65°C y se agregaron 85,2 partes en peso del producto de adición descrito anteriormente junto con 21,8 partes en peso de trimetilolpropano (compañía BASF SE).

5 Se agitó la mezcla de reacción resultante a 65°C por el tiempo necesario para que el contenido de isocianato de la solución bajara a 1,0 % en peso. Ahora se agregó 22,2 % en peso de dietanolamina (compañía BASF SE) y se hizo seguimiento al contenido de grupos isocianato, hasta que ya no eran detectables grupos isocianato libres. Al poliuretano disuelto resultante se añadieron 139,7 partes en peso de metoxipropanol y 43,3 partes en peso de trietilamina (compañía BASF SE). 30 minutos después de la adición de la amina se disminuyó la temperatura de la solución a 60°C, después de lo cual en un periodo de 30 minutos se añadieron 1981 partes en peso de agua desionizada, bajo agitación. La metiletilcetona fue separada de la dispersión resultante por destilación a 60°C bajo vacío. Después de esto se compensaron eventuales pérdidas de solvente y agua.

15 La dispersión así obtenida de un poliuretano que tiene alpha-metilestirilo exhibía un contenido de sólidos de 29,0 % en peso, el número de ácido estuvo en 34,0 mg KOH / g de contenido de sólidos y el valor de pH estuvo en 7,0 (medido a 23°C).

b) Para la preparación de la dispersión acuosa primaria del polimerizado mixto (MP) de acuerdo con la invención se diluyeron bajo atmósfera de nitrógeno 1961,2 partes en peso de la dispersión de poliuretano que tiene alpha-metilestirilo de acuerdo con a) con 40,0 partes en peso de metoxipropanol (0,07% en poliuretano) y 686,5 partes en peso de agua desionizada y se calentó a 80°C. Después de atemperar el contenido del reactor a 80°C, se añadieron al reactor 0,6 partes en peso de peroxodisulfato de amonio disueltos en 35,7 partes en peso de agua desionizada, bajo presión normal. A continuación se añadieron de manera uniforme bajo agitación constante una mezcla de 301,6 partes en peso de metilmetacrilato, 261,6 partes en peso de n-butilacrilato, 5,6 partes en peso de alilmetacrilato (0,87 % molar referido a la totalidad de monómero de vinilo) y 134,9 partes en peso de N-metilpirrolidona durante cinco horas. Con el inicio de la adición de la mezcla de monómeros, se añadió una solución de 1,1 partes en peso de peroxodisulfato de amonio en 71,3 partes en peso de agua desionizada así mismo en un periodo de cinco horas.

30 Durante la polimerización por radicales se determinó en intervalos de 30 minutos el contenido de monómeros libres, mediante cromatografía de gases (GC) (GC: una vez en columna capilar de sílice de 50m con fase de polietilenglicol y una vez con columna capilar de sílice de 50m con fase de polidimetilsiloxano, helio como gas de soporte, inyector de división a 150°C, temperatura del horno 40 - 220°C, detector de ionización por llama, temperatura del detector 275°C, estándar interno de isobutilacrilato), en la que después de 30 minutos se determinó un contenido máximo total de monómero de 0,5 % en peso respecto a la dispersión (3,1 % en peso referido a la totalidad de la cantidad de los monómeros con insaturación olefínica usados para la polimerización).

Después de terminar simultáneamente la dosificación de monómero y de iniciador, se agitó la mezcla resultante de reacción, a 80°C por otra hora y a continuación se enfrió a temperatura ambiente.

35 La dispersión primaria resultante de polimerizado mixto exhibía una muy buena estabilidad al almacenamiento. Su contenido de sólidos estuvo en 32,5 % en peso, el número de ácido estuvo en 18,8 mg KOH / g de contenido de sólidos y su valor de pH estuvo en 7,0. El tamaño de partícula (promedio aritmético) por medio de espectroscopía de correlación de fotones fue de 96 nm. Mediante cromatografía de gases (GC: una vez con columna capilar de sílice de 50m con fase de polietilenglicol y una vez con columna capilar de sílice de 50m con fase de polidimetilsiloxano, helio como gas de soporte, inyector de división a 250°C, temperatura del horno 40 - 220°C, detector de ionización por llama, temperatura del detector 275°C, estándar interno de n-propilglicol) se determinó un contenido de 2,7 % en peso de metoxipropanol y 5,7 % en peso de N-metilpirrolidona.

45 Se encontró que la fracción de gel determinada gravimétricamente después de la extracción con tetrahidrofurano del polímero liofilizado, era de 80,3 % en peso. Para ello se liofilizó la dispersión, se determinó la masa del polímero liofilizado, para realizar la extracción del polímero a continuación por 24 horas a 25°C en un exceso de tetrahidrofurano (relación de tetrahidrofurano polimerizado mixto liofilizado = 300 : 1). Se aisló la fracción insoluble (fracción de gel), se secó por 4 horas a 50°C en el horno de convección, y a continuación se pesó nuevamente.

Comparación entre los barnices 2 en base acuosa y E1

50 Para la determinación del límite de pinchazos de aguja y el número de pinchazos de aguja se fabricaron los barnizados en varias capas de acuerdo con el siguiente instructivo general:

Se colocó una cinta adhesiva en un borde longitudinal de una chapa de acero de las dimensiones 30 x 50 cm recubierta con un KTL, para poder determinar las diferencias de espesores de capa después del recubrimiento. El barniz 1 en base acuosa fue aplicado de modo electrostático en un espesor de capa de 16-18 micrómetros. A continuación se aireó esta estructura por 4 minutos a temperatura ambiente.

ES 2 779 125 T3

Los barnices 2 en base acuosa (WBL) o E1 fueron aplicados en cada caso de modo electrostático en forma de cuña, sea airearon por 4 minutos a temperatura ambiente y a continuación se sometieron a secado intermedio por 10 minutos en el horno de convección a 70°C. Sobre la capa seca de barniz en base acuosa se aplicó de modo electrostático un barniz claro corriente de dos componentes con un espesor de capa de 35-40 micrómetros. La capa resultante de barniz claro fue aireada durante 20 minutos a temperatura ambiente. A continuación se curaron la capa de barniz en base acuosa y la capa de barniz claro en un horno de convección durante 20 minutos a 140°C. Después de la evaluación visual de los pinchazos de aguja en el barnizado resultante en forma de cuña en varias capas, se determinó el espesor de capa del límite de pinchazos de aguja. En la tabla 1 se encuentran los resultados, se indican en particular los espesores de capa de los barnices 2 en base acuosa y E1, desde los cuales se detectan pinchazos de aguja.

Tabla 1: Límite de pinchazos de aguja y número de pinchazos de aguja de los barnices 2 en base acuosa y E1 sobre el barniz 1 en base acuosa

WBL	Límite de pinchazos de aguja (micrómetros)	Número de pinchazos de aguja
2	13	27
E1	Hasta 23	Ninguno

Los resultados corroboran que el uso de un polimerizado mixto (MP) eleva claramente el límite de pinchazos de aguja, en comparación con el barniz 2 en base acuosa, y simultáneamente disminuye el número de pinchazos de aguja o incluso impide completamente la ocurrencia de pinchazos de aguja hasta el espesor máximo de capa de la cuña obtenida.

3. Fabricación de un barniz 3 en base acuosa no de acuerdo con la invención

Se agitaron conjuntamente en el orden indicado los componentes citados en la tabla C bajo "Fase acuosa", hasta dar una mezcla acuosa. Entonces se agitó por 10 minutos y con ayuda de agua desionizada y dimetiletanolamina se ajustó a un valor de pH de 8 y una viscosidad de aspersión de 58 mPas para una carga de cizallamiento de 1000 s⁻¹, medida con un viscosímetro de rotación (aparato Rheomat RM 180 de la compañía Mettler-Toledo) a 23°C.

Tabla C: Barniz 3 en base acuosa

Componente	Partes en peso
Fase acuosa	
Solución al 3% de silicato en capas de Na-Mg	14
Agua desionizada	16
Butilglicol	1,4
Poliéster; preparado de acuerdo con el ejemplo D, columna 16, fila 37-59 del documento DE-A-4009858	2,3
Solución acuosa al 3% en peso de Rheovis® AS S130; agente de reología, obtenible de BASF, en agua	6
TMDD (BASF)	1,6
Resina de melamina y formaldehído (Cymel® 1133 de la compañía Allnex)	5,9
Dimetiletanolamina al 10% en agua	0,4
Polimerizado mixto injerto a base de poliuretano; fabricado de manera análoga al documento DE	20

Componente	Partes en peso
Fase acuosa	
19948004 - B4 (página 27, ejemplo 2), Contenido de sólidos ajustado con agua a 32,5 % en peso	
2-etilhexanol	3,5
Triisobutilfosfato	2,5
Nacure® 2500 de la compañía King Industries	0,6
Pasta blanca	24
Pasta de negro de humo	1,8

Fabricación de la pasta de negro de humo:

La pasta de negro de humo fue fabricada a partir de 25 partes en peso de una dispersión de poliuretano acrilado preparada de acuerdo con el documento internacional de patente WO 91/15528 dispersión A de aglutinante, 10 partes en peso de negro de humo, 0,1 parte en peso de metilisobutilcetona, 1,36 partes en peso de dimetiletanolamina (al 10% en agua totalmente desionizada), 2 partes en peso de poliéter común en el mercado (Pluriol® P900 de la compañía BASF SE) y 61,45 partes en peso de agua desionizada.

Fabricación de la pasta blanca:

La pasta blanca fue fabricada a partir de 43 partes en peso de una dispersión de poliuretano acrilado preparada de acuerdo con el documento internacional de patente WO 91/15528 dispersión A de aglutinante, 50 partes en peso de rutilo de titanio 2310, 3 partes en peso de 1-propoxi-2-propanol y 4 partes en peso de agua desionizada.

3.1 Fabricación de un barniz E2 en base acuosa de acuerdo con la invención

El barniz E2 en base acuosa fue fabricado de manera análoga a la tabla C, en la que sin embargo en lugar del polimerizado mixto injerto a base de poliuretano; fabricado de manera análoga al documento DE 19948004 - B4 (página 27, ejemplo 2), se usó el polimerizado mixto (MP) de acuerdo con el ejemplo 2.1.

Comparación entre los barnices 3 en base acuosa y E2

Para la determinación del límite de pinchazos de aguja y el número de pinchazos de aguja se fabricaron los barnizados en varias capas de acuerdo con el siguiente instructivo general:

Se colocó una cinta adhesiva en un borde longitudinal de una chapa de acero de las dimensiones 30 x 50 cm recubierta con un KTL, para poder determinar las diferencias de espesores de capa después del recubrimiento. El barniz 3 en base acuosa o E2 fue aplicado de modo electrostático como cuña. A continuación se aireó esta estructura por 4 minutos a temperatura ambiente.

El barniz 2 en base acuosa fue aplicado de modo electrostático en un espesor de capa de 15-18 micrómetros, aireado por 4 minutos a temperatura ambiente y a continuación sometido a secado intermedio durante 10 minutos en el horno de convección a 70°C. Sobre la capa seca de barniz en base acuosa se aplicó de modo electrostático barniz claro corriente de dos componentes, en un espesor de capa de 35-40 micrómetros. La capa de barniz claro resultante fue aireada durante 20 minutos a temperatura ambiente. A continuación se curaron la capa de barniz en base acuosa y la capa de barniz claro, en un horno de convección durante 20 minutos a 140°C. Después de la evaluación visual de los pinchazos de aguja en el barnizado resultante en varias capas en forma de cuña, se determinó el límite de pinchazos de aguja. En la tabla 2 se encuentran los resultados, se indican sólo los espesores de capa de los barnices 3 en base acuosa y E2, desde los cuales se detectan los pinchazos de aguja.

Tabla 2: Límite de pinchazos de aguja y número de pinchazos de aguja de los barnices 3 en base acuosa y E2 bajo el barniz 2 en base acuosa

ES 2 779 125 T3

WBL	Límite de pinchazos de aguja (micrómetros)	Número de pinchazos de aguja
3	19	12
E2	26	3

Los resultados corroboran que el uso de un polimerizado mixto (MP) eleva claramente el límite de pinchazos de aguja, en comparación con el barniz 3 en base acuosa y simultáneamente disminuye el número de pinchazos de aguja.

5 4. Fabricación de un barniz 4 en base acuosa no de acuerdo con la invención

10 Se agitaron conjuntamente los componentes citados en la tabla A bajo "Fase acuosa" en el orden indicado, hasta dar una mezcla acuosa. En la siguiente etapa se preparó una mezcla orgánica a partir de los componentes citados bajo "fase orgánica". La mezcla orgánica fue añadida a la mezcla acuosa. Entonces se agitó por 10 minutos y con ayuda de agua desionizada y dimetiletanolamina se ajustó a un valor de pH de 8 y una viscosidad de aspersión de 58 mPas para una carga de cizallamiento de 1000 s^{-1} , medida con un viscosímetro de rotación (aparato Rheomat RM 180 de la compañía Mettler-Toledo) a 23°C .

Tabla D: Barniz 4 en base acuosa

Componente	Partes en peso
Fase acuosa	
Solución al 3% de silicato de Na-Mg en capas	27
Agua desionizada	15,9
Butilglicol	3,5
Poliacrilato modificado con poliuretano; preparado de acuerdo con p. 7, fila 55 a p. 8, fila 23 del documento DE 4437535 A1	2,4
Solución al 50% en peso de Rheovis® PU 1250 (BASF) agente de reología	0,2
Poliéster; preparado de acuerdo con el ejemplo D, columna 16, fila 37-59 del documento DE-A-4009858	2,2
TMDD (BASF)	1,2
Resina de melamina y formaldehído (Luwipal 052 de la compañía BASF SE)	4,7
Dimetiletanolamina al 10% en agua	0,5
Polimerizado mixto injerto a base de poliuretanos; preparado de modo análogo al documento DE 19948004 - B4 (página 27, ejemplo 2), contenido de sólidos ajustado con agua a 32,5 % en peso	19,9
Isopropanol	1,4
Byk-347® de la compañía Altana	0,5
Pluriol® P 900 de la compañía BASF SE	0,3
Tinuvin® 384-2 de la compañía BASF SE	0,6

Componente	Partes en peso
Fase acuosa	
Tinuvin 123 de la compañía BASF SE	0,3
Pasta de negro de humo	4,3
Pasta azul	11,4
Pasta líquida de mica	2,8
Fase orgánica	
Pigmento de aluminio, obtenible de la compañía Altana-Eckart	0,3
Butilglicol	0,3
Poliéster; preparado de acuerdo con el ejemplo D, columna 16, fila 37-59 del documento DE-A-4009858	0,3

Fabricación de la pasta azul:

5 La pasta azul fue fabricada a partir de 69,8 partes en peso de una dispersión de poliuretano acrilado preparada de acuerdo con el documento internacional de patente WO 91/15528 dispersión A de aglutinante, 12,5 partes en peso de Paliogen® Blau L 6482, 1,5 partes en peso de dimetiletanolamina (al 10% en agua totalmente desionizada), 1,2 partes en peso de un poliéster común en el mercado (Pluriol® P900 de la compañía BASF SE) y 15 partes en peso de agua desionizada.

Fabricación de la pasta de negro de humo:

10 La pasta de negro de humo fue fabricada a partir de 25 partes en peso de una dispersión de poliuretano acrilado preparada de acuerdo con el documento internacional de patente WO 91/15528 dispersión A de aglutinante, 10 partes en peso de negro de humo, 0,1 parte en peso de metilisobutilcetona, 1,36 partes en peso de dimetiletanolamina (al 10% en agua totalmente desionizada), 2 partes en peso de un poliéster común en el mercado (Pluriol® P900 de la compañía BASF SE) y 61,45 partes en peso de agua desionizada.

Fabricación de la pasta líquida de mica:

15 La pasta líquida de mica fue obtenida mediante mezcla usando un agitador, de 1,5 partes en peso de butilglicol, 1,5 partes en peso de poliéster; preparado de acuerdo con el ejemplo D, columna 16, fila 37-59 del documento DE-A-4009858 y 1,3 partes en peso de la mica común el mercado Mearlin Ext. Fine Violet 539V de la compañía Merck.

4.1 Fabricación de un barniz E3 en base acuosa de acuerdo con la invención

20 El barniz E3 en base acuosa fue fabricado de manera análoga a la tabla D, en la que sin embargo en lugar del polimerizado mixto injerto a base de poliuretanos; fabricado de manera análoga al documento DE 19948004 - B4 (página 27, ejemplo 2), se usó el polimerizado mixto (MP) de acuerdo con el ejemplo 2.1.

Comparación entre los barnices 4 en base acuosa y el barniz E3 en base acuosa

Para la determinación del límite de pinchazos de aguja y el número de pinchazos de aguja se fabricaron los barnizados en varias capas de acuerdo con el siguiente instructivo general:

25 Se colocó una cinta adhesiva en un borde longitudinal de una chapa de acero de las dimensiones 30 x 50 cm recubierta con un KTL, para poder determinar las diferencias de espesores de capa después del recubrimiento. El barniz en base acuosa fue aplicado de modo electrostático como cuña. La capa resultante de barniz en base acuosa fue aireada durante 4 minutos a temperatura ambiente y a continuación sometida a secado intermedio por 10 minutos en el horno de convección a 70°C. Sobre la capa seca de barniz en base acuosa se aplicó de modo
30 electrostático un barniz claro corriente de dos componentes con un espesor de capa de 35-40 micrómetros. La capa

resultante de barniz claro fue aireada durante 20 minutos a temperatura ambiente. A continuación se curaron la capa de barniz en base acuosa y la capa de barniz claro en horno de convección durante 20 minutos a 140°C. Después de la evaluación visual de los pinchazos de aguja en el barnizado resultante en varias capas en forma de cuña, se determinó el espesor de capa del límite de pinchazos de aguja. En la tabla 3 se encuentran los resultados.

5 Tabla 3: Límite de pinchazos de aguja y número de pinchazos de aguja de los barnices 4 en base acuosa y del barniz E3 en base acuosa

WBL	Límite de pinchazos de aguja (micrómetros)	Número de pinchazos de aguja
4	17	14
E3	29	1

10 Los resultados corroboran nuevamente que el uso de un polimerizado mixto (MP) eleva claramente el límite de pinchazos de aguja en comparación con el barniz 3 en base acuosa y simultáneamente disminuye el número de pinchazos de aguja.

Breve descripción de las ilustraciones

Ilustración 1:

15 Estructura esquemática de un barnizado (M) en varias capas de acuerdo con la invención dispuesto sobre un sustrato (S) metálico, que comprende una capa (E.1) curada de barniz por electroinmersión así como una capa (B.2.1) de barniz base y una capa (K) de barniz claro, que fueron curadas conjuntamente.

Ilustración 2:

20 Estructura esquemática de un barnizado (M) en varias capas de acuerdo con la invención dispuesto sobre un sustrato (S) metálico, que comprende una capa (E.1) curada de barniz por electroinmersión, dos capas (B.2.2.x) de barniz base, es decir una primera capa (B.2.2.a) de barniz base y una capa (B.2.2.z) superior de barniz base dispuesta sobre ella, así como una capa (K) de barniz claro, que fueron curadas conjuntamente.

Ilustración 3:

25 Estructura esquemática de un barnizado (M) en varias capas de acuerdo con la invención, dispuesto sobre un sustrato (S) metálico, que comprende una capa (E.1) curada de barniz por electroinmersión, tres capas (B.2.2.x) de barniz base, es decir una primera capa (B.2.2.a) de barniz base, una capa (B.2.2.b) de barniz base dispuesta sobre ella y una capa (B.2.2.z) superior de barniz base, así como una capa (K) de barniz claro, que fueron curadas conjuntamente.

REIVINDICACIONES

1. Procedimiento para la fabricación de un barnizado (M) en varias capas sobre un sustrato (S) metálico, que comprende
- 5 (1) Fabricación de una capa (E.1) curada de barniz por electroinmersión sobre el sustrato (S) metálico mediante aplicación por electroforesis de un barniz (e.1) por electroinmersión sobre el sustrato (S) y subsiguiente curado del barniz (E.1) por electroinmersión,
- (2) Fabricación de (2.1) una capa (B.2.1) de barniz base o (2.2) varias capas (B.2.2.x) de barniz base directamente consecutivas, directamente sobre la capa (E.1) curada de barniz por electroinmersión mediante (2.1) aplicación de un barniz (b.2.1) base acuoso directamente sobre la capa (E.1) de barniz por electroinmersión o (2.2) aplicación directamente consecutiva de varios barnices (b.2.2.x) base sobre la capa (E.1) de barniz por electroinmersión,
- 10 (3) Fabricación de una capa (K) de barniz claro directamente sobre (3.1) la capa (B.2.1) de barniz base o (3.2) una capa (B.2.2.x) superior de barniz base mediante aplicación de un barniz (k) claro directamente sobre (3.1) la capa (B.2.1) de barniz base o (3.2) la capa (B.2.2.x) superior de barniz base,
- (4) curado conjunto de la (4.1) capa (B.2.1) de barniz base y la capa (K) de barniz claro o (4.2) las capas (B.2.2.x) de barniz base y la capa (K) de barniz claro,
- 15 caracterizado porque
- el barniz (b.2.1) base o por lo menos uno de los barnices (b.2.2.x) base comprende por lo menos una dispersión acuosa que contiene por lo menos un polimerizado mixto (MP), en la que el polimerizado mixto (MP) puede ser fabricado mediante
- 20 (i) carga de una dispersión acuosa de por lo menos un poliuretano y a continuación
- (ii) polimerización de una mezcla de monómeros con insaturación olefínica en presencia del poliuretano de (i),
- en la que
- (a) se usa un iniciador soluble en agua,
- (b) la dosificación de los monómeros con insaturación olefínica ocurre de modo que en la solución de reacción durante la duración total de la reacción, no se supera una concentración de 6,0 % en peso, referida a la totalidad de la cantidad de monómeros con insaturación olefínica usados para la polimerización, y
- 25 (c) la mezcla de los monómeros con insaturación olefínica contiene por lo menos un monómero con varias insaturaciones olefínicas.
2. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, **caracterizado porque** la dosificación de los monómeros con insaturación olefínica ocurre de modo que en la solución de reacción, durante la totalidad de la duración de la reacción, no se supera una concentración de 5,0 % en peso, referida a la totalidad de la cantidad de monómeros con insaturación olefínica usados para la polimerización.
- 30 3. Procedimiento de acuerdo con las reivindicaciones 1 o 2, **caracterizado porque** la mezcla de los monómeros con insaturación olefínica contiene de 0,1 a 6,0 % molar de monómeros con varias insaturaciones olefínicas.
- 35 4. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 3, **caracterizado porque** la mezcla de los monómeros con insaturación olefínica contiene alilmetacrilato y no contiene otros monómeros con varias insaturaciones olefínicas.
- 40 5. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 4, **caracterizado porque** la mezcla de monómeros con insaturación olefínica contiene menos que 10,0 % en peso de monómeros vinilaromáticos, referida a la totalidad de la cantidad de monómeros con insaturación olefínica usados para la polimerización.
6. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 5, **caracterizado porque** el barniz (b.2.1) base o por lo menos uno de los barnices (b.2.2.x) base, preferiblemente todos los barnices (b.2.2.x) base contienen además como aglutinante por lo menos un polímero con grupo funcional hidroxilo, elegido de entre el grupo consistente en poliuretanos, poliésteres, poliacrilatos y polimerizados mixtos de estos polímeros.
- 45 7. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 6, **caracterizado porque** el barniz (b.2.1) base o por lo menos uno de los barnices (b.2.2.x) base, preferiblemente todos los barnices (b.2.2.x) base contienen como agente de entrecruzamiento además una resina de melamina.

8. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 7, **caracterizado porque** el barniz (b.2.1) base o por lo menos uno de los barnices (b.2.2.x) base, preferiblemente todos los barnices (b.2.2.x) base contienen por lo menos un pigmento de color y/o pigmento de efecto.
- 5 9. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 8, **caracterizado porque** el barniz (b.2.1) base o por lo menos uno de los barnices (b.2.2.x) base contiene pigmento de efecto metálico, preferiblemente un pigmento de aluminio en forma de hojuelas.
- 10 10. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 9, **caracterizado porque** el barniz (b.2.1) base o por lo menos uno de los barnices (b.2.2.x) base, preferiblemente todos los barnices (b.2.2.x) base son agentes de recubrimiento de un componente.
- 10 11. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 10, **caracterizado porque** el curado conjunto (4) es ejecutado a temperaturas de 100 a 250°C por un período de 5 a 60 minutos.
12. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 11, **caracterizado porque** (2.2) se fabrican dos capas de barniz (b.2.2.a) base y (B.2.2.z), en las que los barnices base (b.2.2.a) y (b.2.2.z) acuosos usados para ello son idénticos y contienen pigmentos de efecto.
- 15 13. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 12, **caracterizado porque** el barniz (b.2.2.a) base es aplicado mediante aplicación por aspersion electrostática y el barniz (b.2.2.z) base es aplicado mediante aplicación neumática.
- 20 14. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 11, **caracterizado porque** (2.2) se fabrican por lo menos dos capas de barniz base, en las que la primera capa (B.2.2.a) de barniz base contiene pigmentos blancos y pigmentos negros directamente sobre la capa (E.1) de barniz por electroinmersión y las otras capas (B.2.2.x) de barniz base contienen pigmentos de efecto.
15. Barnizado (M) en varias capas, que fue fabricado según el procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 14.

Ilustración 1:

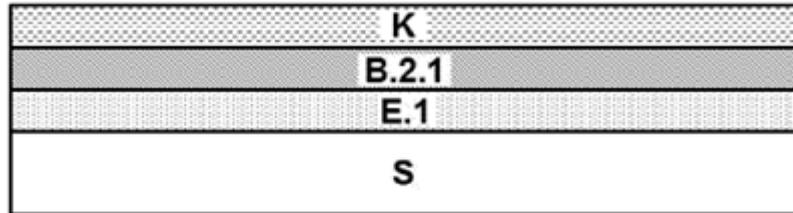


Ilustración 2:

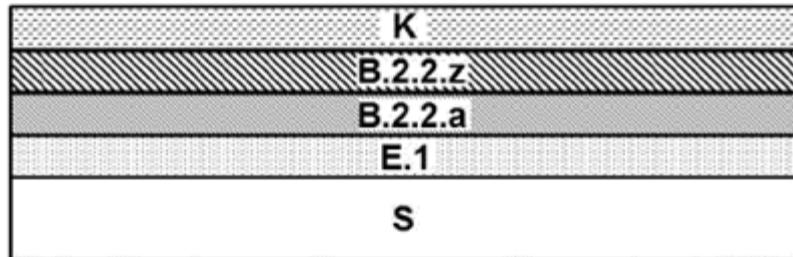


Ilustración 3:

