



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

(11) Número de publicación: **2 308 564**

(51) Int. Cl.:

B05D 7/16 (2006.01)

B05D 7/00 (2006.01)

(12)

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

(96) Número de solicitud europea: **05798884 .2**

(96) Fecha de presentación : **27.09.2005**

(97) Número de publicación de la solicitud: **1682285**

(97) Fecha de publicación de la solicitud: **26.07.2006**

(54) Título: **Proceso de producción de recubrimientos multicapa en tonos de color metálico vivaz.**

(30) Prioridad: **27.09.2004 US 950616 P**

(73) Titular/es: **E.I. du Pont de Nemours and Company
1007 Market Street
Wilmington, Delaware 19898, US**

(45) Fecha de publicación de la mención BOPI:
01.12.2008

(72) Inventor/es: **Chilla, Marc;
Georgiadis, Michael;
Kegel, Volker y
Richter, Gunter**

(45) Fecha de la publicación del folleto de la patente:
01.12.2008

(74) Agente: **Torner Lasalle, Elisabet**

ES 2 308 564 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

Proceso de producción de recubrimientos multicapa en tonos de color metálico vivaz.

5 Ámbito de la invención

La invención se refiere a un proceso de producción de recubrimientos multicapa en tonos de color metálico vivaz (matices metálicos lustrosos) que son perfectamente conocidos en el campo de los recubrimientos que se aplican en la industria del automóvil. Los tonos de color metálico vivaz presentan un llamado “reflejo lateral de lustre” y, en dependencia de la composición del contenido pigmentario, pueden presentar asimismo un reflejo lateral de color. “Reflejo lateral” significa el comportamiento en virtud del cual varía el lustre o el color en dependencia del ángulo de observación.

15 Descripción del estado de la técnica

Los recubrimientos del automóvil constan por regla general de una primera capa de recubrimiento por electrodeposición (EDC) que es estufada por separado, una capa de aparejo de imprimación (capa de aparejo) que se aplica a la anterior y es estufada por separado y una capa final que se aplica a ello y comprende una capa base de recubrimiento que es aplicada sobre la anterior antes del secado de ésta e imparte color y/o efectos especiales, y una capa protectora de recubrimiento transparente que imparte brillo. El espesor total de la capa de aparejo de imprimación más la capa base de recubrimiento es general de 30 a 60 μm , estando más en particular situado dentro de la gama inferior de valores que va desde 30 hasta 45 μm para los tonos de color metálico.

Son conocidos por los documentos WO 97/47401, U.S. 5.976.343, U.S. 5.709.909 y U.S. 5.968.655 procesos de producción de recubrimientos multicapa decorativos, cuyos procesos permiten la eliminación de la aplicación y del estufado por separado de una capa de aparejo de imprimación, lo cual como es natural reduce el consumo de material de recubrimiento y el espesor de capa total. Estos procesos tienen en común el hecho de que una estructura de recubrimiento multicapa, que comprende una primera capa base de recubrimiento modificada soportada en agua, una segunda capa base de recubrimiento no modificada soportada en agua y una capa transparente, es aplicada mediante un proceso en el que las sucesivas capas son aplicadas antes del secado de la capa anterior, comprendiendo dicho proceso el curado conjunto de estas tres capas de recubrimiento que son aplicadas a una primera capa de recubrimiento por electrodeposición estufada. En la práctica, en estos procesos se usan dos capas base de recubrimiento que permiten obtener espesores de capa totales marcadamente inferiores, con una diferencia de aproximadamente 15 a 25 μm , en comparación con el de un aparejo de imprimación y una capa base convencionales. La capa base soportada en agua y modificada es producida en estos procesos a partir de una capa base soportada en agua y no modificada mediante mezcla con un componente de mezcla, y está destinada a sustituir la función de un aparejo de imprimación convencional. El documento WO 97/47401 recomienda como componente de mezcla la adición de agente reticulante de poliisocianato, mientras que el documento U.S. 5.976.343 describe la adición de resina de poliuretano, y los documentos U.S. 5.709.909 y U.S. 5.968.655 describen la adición de una pasta (extensora) de carga. El documento US 6291564 da a conocer un proceso de recubrimiento multicapa que comprende los pasos de (columna 17 y 18) aplicar una capa base de recubrimiento de 10 a 15 μm (de 0,4 a 0,6 milésimas de pulgada) a un sustrato prerrevestido, y aplicar una capa de recubrimiento transparente a la capa base de recubrimiento, explicándose el curado de las capas en la columna 11, líneas 19-23. La capa base es aplicada utilizando una pintura de base metálica soportada en agua con pigmentos de aluminio pasivados por cromado. Dado el hecho de que la pasta pigmentaria que se usa (STAPA® HYDROLUX 600) es una pasta que contiene un 65% de pigmento y de que la dispersión de poliuretano (WITCOBOND® W-242) es una dispersión al 35%, la relación total de pigmento a resina es de 0,24:1.

Un punto débil de los procesos que se dan a conocer en las patentes anteriormente mencionadas es el de que no es fácilmente posible la producción de recubrimientos multicapa en tonos de color metálico vivaz, y en particular en tonos de color plata. La razón de ello es la de que la luz ultravioleta (la radiación ultravioleta), como constituyente de la luz diurna natural, atraviesa las capas de recubrimiento aplicadas a la primera capa de EDC llegando a la superficie de la primera capa de EDC en grado notable en ausencia de una capa de aparejo de imprimación y ocasiona la degradación de la primera capa de EDC.

Desde el punto de vista del observador, la estructura del recubrimiento multicapa parece ser un recubrimiento opaco. Sin embargo, puede suceder que una cantidad inadmisiblemente grande de luz ultravioleta (UV) atraviese la estructura multicapa que consta de la capa transparente, la capa base soportada en agua y no modificada y la capa base soportada en agua y modificada, llegando a la superficie de la primera capa de EDC y ocasionando a largo plazo un daño a la capa de EDC. Por ejemplo, la luz ultravioleta puede penetrar a través de la estructura de recubrimiento multicapa hasta un punto que sobrepase el nivel de transmisión ultravioleta especificado, alcanzando la capa de EDC. Las especificaciones de los fabricantes de coches, indican, por ejemplo, que la transmisión ultravioleta a través de la capa base de recubrimiento en todo el acabado exterior de la carrocería del vehículo deberá ascender a menos de un 0,1% dentro de la gama de longitudes de onda de 290 a 380 nm y a menos de un 0,5% dentro de la gama de longitudes de onda de 380 a 400 nm. Las posibles consecuencias no deseadas a largo plazo de un inadmisible nivel de penetración de la luz ultravioleta hasta la capa de EDC son la desintegración en polvo de la capa de EDC y la exfoliación del recubrimiento multicapa a lo largo de la vida activa de los sustratos recubiertos.

ES 2 308 564 T3

El uso de absorbedores ultravioleta en las capas transparentes o en las capas base es conocido, por ejemplo, por los documentos U.S. 5.574.166 y WO 94/18278, y es una solución al problema de la exfoliación. Sin embargo, los absorbedores ultravioleta no pueden ser usados en muy gran medida en las capas base de recubrimiento y/o en la capa de recubrimiento transparente debido a la tendencia a la migración de los absorbedores ultravioleta y debido a la gradual degradación de los absorbedores ultravioleta, así como por razones relativas a los costes.

Son conocidas por los documentos EP 0 576 943, U.S. 6.368.719, U.S. 2003/0054193 A1 y U.S. 2003/0098238 A1 otras soluciones que abordan el problema de la exfoliación desde el lado del recubrimiento por electrodepositación. Estos documentos dan a conocer el uso de composiciones de recubrimiento por electrodepositación que son resistentes a la acción de la luz ultravioleta debido a aglutinantes especialmente seleccionados o debido a la adición de adecuados aditivos. Esto inevitablemente restringe la composición del recubrimiento por electrodepositación, de tal manera que puede que tengan que hacerse concesiones en relación con otras propiedades tecnológicas tales como la protección contra la corrosión, por ejemplo.

Como alternativa, la capa base soportada en agua y modificada y/o no modificada podría ser aplicada en un mayor espesor de capa total que fuese suficiente para impedir en adecuada medida el acceso de la luz ultravioleta a la primera capa de EDC. Sin embargo, esto representaría desde el punto de vista tecnológico un paso atrás hacia un alto espesor de película total.

Si se desea incrementar el poder cubriente y/o reducir la transmisión ultravioleta, sin hacer que aumente el espesor de capa de la capa base, puede incrementarse el contenido pigmentario con respecto al contenido de sólidos de resina en la capa base metálica soportada en agua. El contenido pigmentario de las capas base soportadas en agua con tonos de color metálico vivaz consta en una alta proporción de, por ejemplo, un 60 a un 100% en peso, y frecuentemente de un porcentaje situado dentro de la gama de valores que va desde un 90 hasta un 100% en peso, de pigmentos de aluminio no peliculantes. Si se incrementa el contenido pigmentario, serán alcanzados estos altos contenidos de pigmentos de aluminio no peliculantes referidos al contenido de sólidos de resina.

Breve exposición de la invención

Se ha descubierto ahora que es posible evitar la debilitación de las propiedades tecnológicas (como p. ej. la resistencia al impacto de gravilla y la resistencia a la humedad) de los recubrimientos multicapa producidos con el uso de tales capas base soportadas en agua. La debilitación va asociada a los altos contenidos de pigmentos de aluminio no peliculantes, si se usan determinados pigmentos de aluminio no peliculantes en una adecuada proporción cuantitativa en las capas base soportadas en agua. En otras palabras, pueden producirse recubrimientos multicapa tecnológicamente aceptables en tonos de color metálico vivaz usando capas base soportadas en agua con altos contenidos pigmentarios si en las capas base soportadas en agua se usa una suficiente proporción cuantitativa de determinados pigmentos de aluminio no peliculantes.

La invención está dirigida a un proceso de producción de recubrimientos multicapa en tonos de color metálico vivaz que comprende los siguientes pasos sucesivos:

- (1) aplicar una capa base de recubrimiento de 5 a 20 μm de espesor a un sustrato prerrevestido,
- (2) aplicar una capa de recubrimiento transparente sobre la capa base de recubrimiento,
- (3) efectuar juntamente el curado de la capa base de recubrimiento y la capa de recubrimiento transparente,

donde la capa base de recubrimiento es aplicada a base de un recubrimiento base metálico soportado en agua y no modificado que tiene una relación en peso de contenido pigmentario a contenido de sólidos de resina de 0,3:1 a 0,45:1, y preferiblemente de 0,3:1 a 0,4:1, donde el contenido pigmentario consta en un porcentaje de un 60 a un 100% en peso, y en particular de un 90 a un 100% en peso, de al menos un pigmento de aluminio no peliculante con un espesor de laminilla de más de 100 a 500 nm, y en un porcentaje de un 0 a un 40% en peso, y en particular de un 0 a un 10% en peso, de al menos un pigmento distinto de los pigmentos de aluminio, donde el (los) pigmento(s) que es (son) distinto(s) de los pigmentos de aluminio es (son) seleccionado(s) en cuanto a su naturaleza y a la cantidad de forma tal que el recubrimiento multicapa que es obtenido al concluir el paso (3) del proceso presenta un lustre L* (según CIEL*a*b*, DIN 6174), medido a un ángulo de iluminación de 45 grados con la perpendicular (la normal a la superficie) y a un ángulo de observación de 15 grados con la especular (la reflexión especular), de al menos 80 unidades, y donde al menos el (los) de un 50% en peso, y preferiblemente al menos el (los) de al menos un 70% en peso del (de los) pigmento(s) de aluminio no peliculante(s) es (son) seleccionado(s) de entre los miembros del grupo que consta de pigmentos de aluminio no peliculantes pasivados por cromado, pigmentos de aluminio no peliculantes recubiertos con una red de silicio-oxígeno (matriz de silicio-oxígeno) y combinaciones de los mismos.

Descripción detallada de las realizaciones

Al leer la siguiente descripción detallada los expertos en la materia entenderán más fácilmente las características y ventajas de la presente invención. Debe entenderse que ciertas características de la invención que en aras de la claridad han sido descritas anteriormente y serán descritas de aquí en adelante en el contexto de distintas realizaciones pueden también preverse en combinación en una única realización. A la inversa, varias características de la invención que en

ES 2 308 564 T3

aras de la brevedad se describen en el contexto de una única realización pueden también preverse por separado o en cualquier subcombinación. Por añadidura, las referencias que se hagan en singular pueden también incluir el plural (por ejemplo, “un” y “una” pueden hacer referencia a un o una o a uno o varios o una o varias), a no ser que el contexto indique específicamente otra cosa.

5 En una realización particular del proceso según la invención pueden mantenerse las ventajas de los procesos según los documentos WO 97/47401, U.S. 5.976.343, U.S. 5.709.909 y U.S. 5.968.655 (omisión de la aplicación del aparejo de imprimación y bajo espesor de película total), y sin embargo puede impedirse adecuadamente un destructivo acceso a largo plazo de la luz ultravioleta a la primera capa de EDC. La transmisión ultravioleta a través de la capa base de recubrimiento hecha a base de una capa base metálica soportada en agua y modificada y una capa base metálica soportada en agua y no modificada puede ser entonces ajustada a menos de un 0,1% en la gama de longitudes de onda que va desde 290 hasta 380 nm y a menos de un 0,5% en la gama de longitudes de onda que va desde 380 hasta 400 nm, con lo cual pueden cumplirse por ejemplo las correspondientes especificaciones de los fabricantes de coches.

10 15 La realización particular de la invención es un proceso de producción de recubrimientos multicapa en tonos de color metálico vivaz que comprende los siguientes pasos sucesivos:

15 20 (1) aplicar una capa base de recubrimiento de 10 a 30 μm de espesor a un sustrato provisto de una primera capa de EDC,

25 (2) aplicar una capa de recubrimiento transparente sobre la capa base de recubrimiento,

30 (3) efectuar juntamente el curado de la capa base de recubrimiento y la capa de recubrimiento transparente,

35 40 45 donde la capa base de recubrimiento es aplicada en una primera capa y una segunda capa; la primera capa comprende una capa base metálica soportada en agua y modificada producida a base de mezclar una capa base metálica soportada en agua y no modificada con un componente de mezcla y la segunda capa comprende la capa base metálica soportada en agua y no modificada, donde la capa base metálica soportada en agua y no modificada tiene una relación en peso de contenido pigmentario a contenido de sólidos de resina de 0,3:1 a 0,45:1, y preferiblemente de 0,3:1 a 0,4:1, donde el contenido pigmentario consta en un porcentaje de un 60 a un 100% en peso, y en particular de un 90 a un 100% en peso, de al menos un pigmento de aluminio no peliculante con un espesor de laminilla de más de 100 a 500 nm, y en un porcentaje de un 0 a un 40% en peso, y en particular de un 0 a un 10% en peso, de al menos un pigmento distinto de los pigmentos de aluminio, donde el (los) pigmento(s) que es (son) distinto(s) de los pigmentos de aluminio es (son) seleccionado(s) en cuanto a su naturaleza y a la cantidad de forma tal que el recubrimiento multicapa que es obtenido al concluir el paso (3) del proceso presenta un lustre L^* (según CIEL $^*a^*b^*$, DIN 6174), medido a un ángulo de iluminación de 45 grados con la perpendicular y a un ángulo de observación de 15 grados con la especular, de al menos 80 unidades, y donde al menos el (los) de un 50% en peso, y preferiblemente al menos el (los) de al menos un 70% en peso del (de los) pigmento(s) de aluminio no peliculante(s) es (son) seleccionado(s) de entre los miembros del grupo que consta de pigmentos de aluminio no peliculantes pasivados por cromado, pigmentos de aluminio no peliculantes recubiertos con una red de silicio-oxígeno y combinaciones de los mismos.

50 La expresión “contenido pigmentario” significa la suma de todos los pigmentos contenidos en una composición de recubrimiento sin cargas (extensores). En el sentido en el que se le utiliza en la presente, el vocablo “pigmentos” tiene el mismo significado como en la norma DIN 55944 y engloba, además de los pigmentos de efectos especiales, a los pigmentos inorgánicos blancos, de color y negros y a los pigmentos orgánicos de color y negros. Al mismo tiempo, por consiguiente, la norma DIN 55944 estable una distinción entre pigmentos y cargas.

55 Los sustratos a recubrir en el proceso según la invención son sustratos prerrrecubiertos, y en particular sustratos prerrrecubiertos con una primera capa de EDC convencional y una capa de aparejo de imprimación convencional, y en particular carrocerías o piezas de carrocería de automóvil correspondientemente prerrrecubiertas.

De aquí en adelante la descripción se refiere en particular a la realización particular del proceso según la invención. A no ser que esté obviamente limitada a la realización particular, dicha descripción sin embargo también se refiere como es natural al proceso según la invención en su forma general.

55 En la realización particular del proceso según la invención se recubren sustratos convencionales provistos de una primera capa de EDC. En particular, los sustratos son carrocerías o piezas de carrocería de automóvil provistas de una primera capa de EDC, y en particular de un recubrimiento por electrodeposición catódica (CED). La producción de sustratos provistos de una primera capa de EDC es conocida para el experto en la materia. No hay restricciones con respecto a la selección de la primera capa de EDC; siendo en particular también adecuadas primeras capas de EDC que se verían dañadas por la exposición a la luz ultravioleta durante largos períodos de tiempo.

60 En la realización particular del proceso según la invención, a los sustratos que tienen una primera capa de EDC les es ante todo aplicada una capa base de recubrimiento de 10 a 30 μm de espesor. La capa base de recubrimiento es aplicada en dos capas, es decir que se aplica una primera capa de por ejemplo 5 a 20 μm de espesor hecha a base de una capa base metálica soportada en agua y modificada que es producida a base de mezclar una capa base metálica soportada en agua y no modificada con un componente de mezcla, y luego se aplica una segunda capa subsiguiente de por ejemplo 2 a 10 μm de espesor hecha a base de la capa base metálica soportada en agua y no modificada. El espesor

ES 2 308 564 T3

- de película total de la capa base de recubrimiento es dependiente, *inter alia*, del tono de color; estando las exigencias de los fabricantes de coches para el espesor de película de la capa base expresadas en el llamado espesor de película de proceso (el espesor de película de promedio que se desea en toda la carrocería en el proceso de recubrimiento original de los automóviles), lo cual está dirigido hacia el espesor de película para cada tono de color de la capa base que se requiere para lograr el deseado tono de color sobre el sustrato y para alcanzar las propiedades tecnológicas (como p. ej. la resistencia al impacto de gravilla) y hacia una aplicación económica de la correspondiente capa base soportada en agua, es decir en un espesor de película lo menor posible. El espesor de película total de la capa base va desde 10 hasta 30 μm y es la suma de, por ejemplo, 5 a 20 μm de la capa base metálica soportada en agua y modificada más, por ejemplo, 2 a 10 μm de la capa base metálica soportada en agua y no modificada. Tales espesores de película para las capas base satisfacen las exigencias para el recubrimiento de los correspondientes sustratos, como por ejemplo carrocerías de automóvil. En particular, esto significa que un valor específico situado dentro de esta gama de valores que va desde 10 hasta 30 μm representa el espesor de película del proceso para una determinada capa base metálica soportada en agua individual.
- Los espesores de película que se indican en la presente descripción y en las reivindicaciones para las capas de recubrimiento se refieren en cada caso a espesores de película en seco.
- En la descripción y en las reivindicaciones se establece una distinción entre las capas base metálicas soportadas en agua y no modificadas y modificadas.
- Las capas base metálicas soportadas en agua y no modificadas, a partir de las cuales pueden producirse las capas base metálicas soportadas en agua y modificadas mediante mezcla con un componente de mezcla, como se explica más detalladamente más adelante, son composiciones de recubrimiento acuosas que tienen una relación en peso de contenido pigmentario a contenido de sólidos de resina de 0,3:1 a 0,45:1, y preferiblemente de 0,3:1 a 0,4:1. Además de agua, un contenido de sólidos de resina que comprende aglutinante(s), opcionalmente resina(s) en pasta, opcionalmente diluyente(s) reactivo(s) y opcionalmente agente(s) reticulante(s), los pigmentos que constituyen el contenido pigmentario, opcionalmente carga(s) y opcionalmente disolvente(s) orgánico(s), las capas base metálicas soportadas en agua y no modificadas contienen en general también aditivo(s) de recubrimiento convencional(es).
- Las capas base metálicas soportadas en agua y no modificadas contienen sistemas aglutinantes estabilizados iónicamente y/o no iónicamente. Éstos están preferiblemente estabilizados aníonicamente y/o no iónicamente. La estabilización aniónica se logra preferiblemente mediante grupos carboxilo al menos parcialmente neutralizados en el aglutinante, mientras que la estabilización no iónica se logra preferiblemente mediante unidades de óxido de polietileno laterales o terminales en el aglutinante. Las capas base metálicas soportadas en agua y no modificadas pueden ser de secado físico o reticulables mediante la formación de enlaces covalentes. Las capas base metálicas soportadas en agua y no modificadas y reticulables que forman enlaces covalentes pueden ser sistemas autorreticulables o reticulables externamente.
- Las capas base metálicas soportadas en agua y no modificadas contienen uno o varios aglutinantes películígenos convencionales. Dichas capas base pueden opcionalmente también contener agentes reticulantes si los aglutinantes no son autorreticulables o de secado físico. Son ejemplos de aglutinantes películígenos que pueden ser usados resinas convencionales de poliéster, poliuretano o copolímero (met)acrílico y/o aglutinantes híbridos derivados de estas clases de aglutinante. La selección de los agentes reticulantes opcionalmente contenidos depende, de una manera con la que está familiarizada el experto en la materia, de la funcionalidad de los aglutinantes, es decir que los agentes reticulantes son seleccionados de forma tal que presenten una funcionalidad reactiva complementaria de la funcionalidad de los aglutinantes. Son ejemplos de tales funcionalidades complementarias entre el aglutinante y el agente reticulante los siguientes: carboxilo/epoxi, hidroxilo/metilol éter y/o metilol (metilol éter y/o metilol preferiblemente como grupos reticulables de aminorresinas, y en particular de resinas de melamina).
- El contenido pigmentario de las capas base metálicas soportadas en agua y no modificadas consta en un porcentaje de un 60 a un 100% en peso, y en particular de un 90 a un 100% en peso, de uno o varios pigmentos de aluminio no películantes con un espesor de laminilla de más de 100 a 500 nm, y en un porcentaje de un 0 a un 40% en peso, y en particular de un 0 a un 10% en peso, de uno o varios pigmentos distintos de los pigmentos de aluminio.
- Los pigmentos de aluminio no películantes son como tales pigmentos de aluminio convencionales que ocasionan un reflejo lateral de lustre, tales como los que son usados en capas base metálicas soportadas en agua para producir recubrimientos multicapa del tipo de los de capa base/capa transparente. Su espesor de laminilla es de más de 100 a 500 nm y su tamaño medio de partículas es de 5 a 33 μm , por ejemplo.
- En términos de la consecución de buenas propiedades tecnológicas de los recubrimientos multicapa, es esencial para la invención que el (los) de al menos un 50% en peso, preferiblemente el (los) de al menos un 70% en peso, y en particular el (los) de un 100% en peso del (de los) pigmento(s) de aluminio no películante(s) sea(n) pigmentos de aluminio no películantes que sean seleccionados de entre los miembros del grupo que consta de pigmentos de aluminio no películantes pasivados por cromado, pigmentos de aluminio no películantes recubiertos con una red de silicio-oxígeno y combinaciones de los mismos. Son particularmente preferidos los pigmentos de aluminio no películantes recubiertos con una red de silicio-oxígeno. A lo sumo los de un 50% en peso, preferiblemente no más de los de un 30% en peso, y en particular los de un 0% en peso de los pigmentos de aluminio no películantes en las capas base

metálicas soportadas en agua y no modificadas son no tratados o no recubiertos o tratados o recubiertos de manera distinta, por ejemplo por fosfatación.

Son conocidos los pigmentos de aluminio no peliculantes pasivados por cromado. Son ejemplos de pigmentos de aluminio no peliculantes pasivados por cromado que están disponibles comercialmente los pigmentos de aluminio no peliculantes que son vendidos por la firma Eckart-Werke con el nombre de "STAPA Hydrolux®".

Son también conocidos por ejemplo por los documentos WO 99/57204 y U.S. 5.332.767 y por la publicación de A. Kiehl y K. Greiwe, Encapsulated aluminum pigments, Progress in organic coatings 37 (1999), pp. 179 a 183 10 pigmentos de aluminio no peliculantes recubiertos con una red de silicio-oxígeno y su producción. La superficie de los pigmentos de aluminio no peliculantes está provista de un recubrimiento hecho a base de una red de silicio-oxígeno. La red de silicio-oxígeno puede estar unida a la superficie de los pigmentos de aluminio no peliculantes a través de enlaces covalentes.

15 Los pigmentos de aluminio no peliculantes recubiertos con una red de silicio-oxígeno pueden ser preparados sometiendo a monosilanos que tengan al menos dos grupos hidrolizables a hidrólisis y condensación en presencia de los pigmentos de aluminio no peliculantes. Los monosilanos que tienen al menos dos grupos hidrolizables son en particular bisalcoxi, trisalcoxi y tetraalcoxi monosilanos. Son sustituyentes alcoxi preferidos grupos alcoxi de C1-C4, y en particular grupos metoxi y etoxi. Aparte de los grupos hidrolizables, los monosilanos que tienen al menos 20 dos grupos hidrolizables pueden llevar adicionales radicales orgánicos no hidrolizables sobre el átomo de silicio. Por ejemplo pueden estar presentes grupos alquilo o preferiblemente radicales con grupos funcionales reactivos o grupos funcionales reactivos tales como grupos vinilo, amino, isocianato, epoxi o en particular (met)acriolo, por ejemplo.

Son ejemplos de monosilanos a hidrolizar en presencia de los pigmentos de aluminio no peliculantes el vinil-trimetoxsilano, el aminopropiltetoxsilano, el isocianatopropiltetoxsilano, el 3-glicidiloxipropiltrimetoxsilano, el 25 3-(met)acriloxipropiltrimetoxsilano y el 3-(met)acriloxipropiltetoxsilano.

Los monosilanos son hidrolizados en presencia de los pigmentos de aluminio no peliculantes. Esto puede realizarse, como es sabido por el documento U.S. 5.332.767, en presencia de disolventes orgánicos que no sean miscibles con 30 agua, añadiendo al mismo tiempo una pequeña cantidad de agua, que es necesaria para la hidrólisis. Se obtienen sin embargo preferidos pigmentos de aluminio no peliculantes recubiertos con una red de silicio-oxígeno cuando la hidrólisis es efectuada en presencia de disolventes miscibles con agua y con la adición de agua y catalizadores alcalinos, como por ejemplo aminas, como es sabido por el documento WO/57204 y por la publicación de A. Kiehl y K. Greiwe, "Encapsulated aluminum pigments", Progress in Organic Coatings 37 (1999), páginas 179 a 183. Tras la hidrólisis, los pigmentos de aluminio no peliculantes recubiertos con una red de silicio-oxígeno pueden ser aislados mediante separación por filtración y secado. Durante la hidrólisis de los grupos hidrolizables de los monosilanos se forman grupos silanol que se condensan para formar puentes de siloxano al formar una red de silicio-oxígeno. Si 35 por ejemplo se usan solamente silanos que tengan cuatro grupos hidrolizables, y en particular tetraalcoxilosilanos, se crea la red de silicio-oxígeno más densa posible (SiO_2). La densidad de la red de silicio-oxígeno es dependiente de la selección de la clase y la cantidad de los monosilanos individuales a hidrolizar, como por ejemplo una mezcla de monosilanos. Cuanto más bajo es el número medio de grupos hidrolizables de los monosilanos, tanto menos densa 40 es la red de silicio-oxígeno que es obtenida. Preferiblemente se hidrolizan en presencia de los pigmentos de aluminio no peliculantes bisalcoxi y/o trisalcoxi monosilanos, opcionalmente en combinación con tetraalcoxi silanos. En tal contexto se da particular preferencia al uso de bisalcoxi y/o trisalcoxi monosilanos que tengan grupos funcionales reactivos.

Los monosilanos pueden ser añadidos e hidrolizados en uno o varios pasos. En un paso tras la hidrólisis y la condensación, la funcionalidad reactiva introducida en la red de silicio-oxígeno puede preferiblemente ser usada para la formación de un polímero, como por ejemplo un polímero reticulado tridimensionalmente. El polímero puede quedar 50 vinculado a la red de silicio-oxígeno situada en la superficie del pigmento de aluminio no peliculante a la manera de un recubrimiento de resina. Adecuados compuestos orgánicos funcionalizados de bajo peso molecular pueden por ejemplo ser convertidos en un polímero con los grupos reactivos de la red de silicio-oxígeno por policondensación, poliadición o polimerización por radicales. Los grupos epoxi que están presentes en la red de silicio-oxígeno pueden 55 por ejemplo ser convertidos en un polímero tridimensional con poliaminas tales como etilenodiamina y trietilenotetraamina. Se prefiere tener grupos (met)acriolo en calidad de los grupos funcionales reactivos en la red de silicio-oxígeno y copolimerizarlos por radicales con compuestos polimerizables por radicales, y en particular con compuestos olefínicamente multiinsaturados tales como por ejemplo diacrilato de hexanodiol y tri(met)acrilato de trimetilolpropeno.

60 De acuerdo con las anteriores explicaciones, la expresión "pigmentos de aluminio no peliculantes recubiertos con una red de silicio-oxígeno" incluye tanto a pigmentos de aluminio no peliculantes con un recubrimiento de una red de silicio-oxígeno puramente inorgánica como a pigmentos de aluminio no peliculantes con un recubrimiento de una red de silicio-oxígeno modificada con correspondientes grupos orgánicos o modificada con polímero.

65 Son ejemplos de pigmentos de aluminio no peliculantes recubiertos con una red de silicio-oxígeno y comercialmente disponibles los pigmentos de aluminio no peliculantes que son vendidos por la firma Eckart-Werke con el nombre de "STAPA IL Hydrolan®" y los que son vendidos por la firma Schlenk con el nombre de "Aquamet® CP".

ES 2 308 564 T3

Como ya se ha indicado, el contenido pigmentario de las capas base metálicas soportadas en agua puede constar en un porcentaje de un 0 a un 40% en peso, y en particular de un 0 a un 10% en peso, de uno o varios pigmentos distintos de los pigmentos de aluminio, siendo el (los) pigmento(s) que es (son) distinto(s) de los pigmentos de aluminio seleccionado(s) en cuanto a su naturaleza y cantidad de forma tal que el recubrimiento multicapa que es obtenido al 5 haber concluido el paso (3) del proceso presente un lustre L* (según CIEL*a*b*, DIN 6174), medido a un ángulo de iluminación de 45 grados con la perpendicular y a un ángulo de observación de 15 grados con la especular, de al menos 80 unidades.

La medición del lustre L* a un ángulo de iluminación de 45 grados con la perpendicular y a un ángulo de observación de 15 grados con la especular es conocida para el experto en la materia y puede ser realizada con aparatos de medida profesionales comerciales, como por ejemplo el aparato de medida X-Rite MA 68 que es vendido por la firma X-Rite Incorporated, de Grandeville, Michigan, EE.UU.

Son ejemplos de pigmentos distintos de los pigmentos de aluminio pigmentos de efectos especiales convencionales 15 que imparten a un recubrimiento un reflejo lateral de color y/o de lustre dependiente del ángulo de visión, tales como pigmentos metálicos no peliculantes hechos a base de metales distintos del aluminio, o sea p. ej. hechos a base de cobre, pigmentos de interferencia tales como p. ej. pigmentos metálicos recubiertos con óxido metálico, como p. ej. aluminio recubierto con óxido de hierro, micas recubiertas tales como p. ej. mica recubierta con dióxido de titanio, pigmentos 20 que producen un efecto de grafito, óxido de hierro en forma de laminillas, pigmentos de cristal líquido, pigmentos de óxido de aluminio recubierto, pigmentos de dióxido de silicio recubierto, y también pigmentos convencionales seleccionados de entre los miembros del grupo que consta de pigmentos blancos, de color y negros, tales como p. ej. pigmentos inorgánicos u orgánicos convencionales de los que son conocidos para el experto en la materia, como por ejemplo dióxido de titanio, pigmentos de óxido de hierro, negro de carbón, azopigmentos, pigmentos de ftalocianina, pigmentos de quinacridona, pigmentos de pirrolopirrol y pigmentos de perileno.

25 Un ejemplo de un contenido pigmentario de una capa base metálica soportada en agua y no modificada con un tono de color plata es una combinación de tres pigmentos de aluminio no peliculantes recubiertos con una red de silicio-oxígeno según los porcentajes siguientes:

30 un 37,6% en peso de un pigmento de aluminio no peliculante recubierto con una red de silicio-oxígeno con un espesor de laminilla de 300 a 500 nm y un tamaño medio de partículas de 19 μm ,

un 37,6% en peso de un pigmento de aluminio no peliculante recubierto con una red de silicio-oxígeno con un espesor de laminilla de 300 a 500 nm y un tamaño medio de partículas de 16 μm ,

35 un 24,8% en peso de un pigmento de aluminio no peliculante recubierto con una red de silicio-oxígeno con un espesor de laminilla de 200 a 300 nm y un tamaño medio de partículas de 18 μm .

Un ejemplo de un contenido pigmentario de una capa base metálica soportada en agua y no modificada con un 40 tono de color menta vivaz es una composición de los pigmentos siguientes:

un 36,2% en peso de un pigmento de aluminio no peliculante recubierto con una red de silicio-oxígeno con un espesor de laminilla de 300 a 500 nm y un tamaño medio de partículas de 17 μm ,

45 un 24,3% en peso de un pigmento de aluminio no peliculante recubierto con una red de silicio-oxígeno con un espesor de laminilla de 200 a 300 nm y un tamaño medio de partículas de 20 μm ,

un 0,8% en peso de un pigmento verde de ftalocianina,

50 un 35,9% en peso de un pigmento de mica,

un 2,6% en peso de dióxido de titanio,

un 0,2% en peso de negro de carbón.

55 Un ejemplo de un contenido pigmentario de una capa base metálica soportada en agua y no modificada con un tono de color metálico beige es una combinación de los siguientes pigmentos:

un 38,8% en peso de un pigmento de aluminio no peliculante recubierto con una red de silicio-oxígeno con un 60 espesor de laminilla de 300 a 500 nm y un tamaño medio de partículas de 17 μm ,

un 38,3% en peso de un pigmento de aluminio no peliculante recubierto con una red de silicio-oxígeno con un espesor de laminilla de 200 a 300 nm y un tamaño medio de partículas de 20 μm ,

65 un 4,9% en peso de un pigmento rojo de óxido de hierro,

un 15,1% en peso de un pigmento amarillo de óxido de hierro,

ES 2 308 564 T3

un 2,8% en peso de dióxido de titanio,

un 0,1% en peso de negro de carbón.

5 Con la relación de contenido pigmentario a contenido de sólidos de resina de 0,3:1 a 0,45:1 que está presente en las capas base metálicas soportadas en agua y con la composición del contenido pigmentario que se ha explicado anteriormente, está garantizado que la luz ultravioleta puede penetrar a través de una capa base de recubrimiento hecha a base de una capa base metálica soportada en agua y modificada y una capa base metálica soportada en agua y no modificada, tal como la que se forma como subcapa de una estructura de recubrimiento multicapa de laca transparente,
10 capa base metálica soportada en agua y no modificada y modificada, según la realización particular del proceso según la invención, solamente según una transmisión ultravioleta de menos de un 0,1% dentro de la gama de longitudes de onda que va desde 290 hasta 380 nm y de menos de un 0,5% dentro de la gama de longitudes de onda que va desde 380 hasta 400 nm.

15 La transmisión ultravioleta puede medirse aplicando una correspondiente estructura de capa base metálica soportada en agua y modificada y capa base metálica soportada en agua y no modificada a un soporte transmisor de la luz ultravioleta, como por ejemplo una placa de vidrio de sílice, y midiendo la transmisión ultravioleta en la correspondiente gama de longitudes de onda usando como referencia un correspondiente soporte transmisor de la luz ultravioleta no recubierto.

20 Las capas base metálicas soportadas en agua y no modificadas pueden también contener cargas, por ejemplo, en proporciones de un 0 a un 30% en peso con respecto al contenido de sólidos de resina. Las cargas no constituyen parte del contenido pigmentario de las capas base metálicas soportadas en agua y no modificadas. Son ejemplos de dichas cargas el sulfato de bario, el caolín, el talco, el dióxido de silicio, los silicatos estratificados y cualesquiera mezclas de
25 los mismos.

30 Los pigmentos de aluminio no peluciantes, así como los adicionales pigmentos de efectos especiales que estén opcionalmente presentes en las capas base metálicas soportadas en agua y no modificadas, son en general inicialmente introducidos en forma de una pasta acuosa o no acuosa comercial convencional, opcionalmente combinada con aditivos y disolventes orgánicos preferiblemente diluyibles con agua, y son luego mezclados con aglutinante acuoso. Primeramente pueden elaborarse pigmentos de efectos especiales pulverulentos con aditivos y disolventes orgánicos preferiblemente diluyibles con agua para producir una pasta.

35 Pigmentos y/o cargas blancos, de color y negros pueden por ejemplo ser molidos en una proporción del aglutinante acuoso. La molienda puede preferiblemente tener lugar en una resina en pasta especial diluyible con agua. La molienda puede ser llevada a cabo en grupos convencionales de los que son conocidos para el experto en la materia. Luego se termina la formulación con la restante proporción del aglutinante acuoso o de la resina en pasta acuosa.

40 Las capas base metálicas soportadas en agua y no modificadas pueden contener aditivos de recubrimiento convencionales en cantidades convencionales, por ejemplo de un 0,1 a un 5% en peso con respecto al contenido de sólidos de las mismas. Son ejemplos de dichos aditivos los agentes antiespumantes, los agentes mojantes, los promotores de la adherencia, los catalizadores, los agentes igualadores, los agentes anticráteres y los espesantes.

45 Las capas base metálicas soportadas en agua y no modificadas pueden contener disolventes convencionales, por ejemplo en una proporción de preferiblemente menos de un 20% en peso, y en particular de preferiblemente menos de un 15% en peso. Éstos son disolventes de recubrimiento convencionales que pueden tener su origen por ejemplo en la producción de los aglutinantes, o que son añadidos por separado. Son ejemplos de tales disolventes alcoholes como por ejemplo propanol, butanol y hexanol; éteres o ésteres glicólicos como por ejemplo dietilenglicol di-C1-C6-alquiléter, dipropilenglicol di-C1-C5-alquiléter, etoxipropanol, etilenglicolmonobutiléter; glicoles como por ejemplo etilenglicol y/o propilenglicol, y los di- o trímeros de los mismos; N-alquilpirrolidona, tal como por ejemplo N-metilpirrolidona; cetonas tales como metiletilcetona, acetona y ciclohexanona; hidrocarburos aromáticos o alifáticos como por ejemplo tolueno, xileno o hidrocarburos alifáticos lineales o ramificados de C6-C12.

55 Las capas base metálicas soportadas en agua y no modificadas tienen unos contenidos de sólidos de por ejemplo un 10 a un 30% en peso, y preferiblemente de un 15 a un 25% en peso.

60 Las capas base metálicas soportadas en agua y modificadas pueden ser producidas a partir de las capas base metálicas soportadas en agua y no modificadas mediante mezcla con un componente de mezcla. En la práctica, esta mezcla es llevada a cabo por el usuario poco antes o inmediatamente antes de la aplicación de la capa base metálica soportada en agua y modificada. Esto es así especialmente si el componente de mezcla es químicamente reactivo con constituyentes de la capa base metálica soportada en agua y no modificada. En el caso de las instalaciones de recubrimiento industriales, las capas base metálicas soportadas en agua y no modificadas, que son en cada caso de un distinto tono de color, son guiadas cada una en su propia tubería de circulación. El componente de mezcla a añadir es preferiblemente usado en forma de un único componente de mezcla de uso general, siendo el componente de mezcla que es uno análogamente guiado en su propia tubería de circulación y mezclado automáticamente con la respectiva capa base metálica soportada en agua y no modificada usando tecnología de mezcla del tipo de la que es convencional en las instalaciones de recubrimiento industriales, como por ejemplo un mezclador Kenics. Cuando se aplica capa base metálica soportada en agua en un programa de tonos de color de n tonos de color, no es por consiguiente necesario

5 prever 2n tuberías de circulación (en cada caso n tuberías de circulación para los distintos colores de capas base metálicas soportadas en agua y no modificadas y para los distintos colores de capas base metálicas soportadas en agua y modificadas), sino que basta con prever solamente n tuberías de circulación para los distintos colores de capas base metálicas soportadas en agua y no modificadas más una tubería de circulación para el componente de mezcla.

10 5 El componente de mezcla es preferiblemente uno que es mezclado con una composición de recubrimiento e imparte propiedades de aparejo de imprimación, es decir que las capas base metálicas soportadas en agua y modificadas con el componente de mezcla adquieren entonces típicas propiedades de aparejo de imprimación (resistencia al impacto de gravilla, igualación del sustrato). Son conocidos por los documentos WO 97/47401, U.S. 5.976.343, U.S. 5.709.909 y U.S. 5.968.655 componentes de mezcla que son adecuados para tal modificación de capas base soportadas en agua. Estos documentos de patente describen procesos de producción de recubrimientos decorativos multicapa en los cuales es aplicada a una primera capa de EDC estufada una estructura de recubrimiento que es producida mediante el proceso de aplicación de las sucesivas capas antes del secado de las anteriores y consta de una capa base soportada en agua y modificada, una capa base soportada en agua y no modificada aplicada a continuación y una capa transparente aplicada por último. En estos procesos, la capa base soportada en agua y modificada que es aplicada inicialmente es producida a partir de la capa base soportada en agua y no modificada que es aplicada a continuación mediante mezcla con un componente de mezcla y sustituye la función de un aparejo de imprimación convencional. Mientras que el documento WO 97/47401 recomienda la adición de agente reticulante de poliisocianato, el documento U.S. 5.976.343 describe la adición de resina de poliuretano, y los documentos U.S. 5.709.909 y U.S. 5.968.655 describen la adición de una pasta de carga.

15 25 El proceso según la realización particular de la invención preferiblemente usa uno de los componentes de mezcla que son conocidos por los documento WO 97/47401, U.S. 5.976.343, U.S. 5.709.909 o U.S. 5.968.655, es decir que hay tres variantes preferidas para la producción de las capas base metálicas soportadas en agua y modificadas a partir de las capas base metálicas soportadas en agua y no modificadas: la adición de poliisocianato a la capa base metálica soportada en agua y no modificada, la adición de resina de poliuretano a la capa base metálica soportada en agua y no modificada, y la adición de una pasta de carga a la capa base metálica soportada en agua y no modificada.

20 30 En el caso de la primera variante preferida, que es la de la adición de poliisocianato a la capa base metálica soportada en agua y no modificada, el procedimiento es tal que la capa base metálica soportada en agua y no modificada es mezclada con un componente de mezcla de poliisocianato en una relación en peso de por ejemplo 1:1 a 5:1, en cada caso con respecto al contenido de sólidos de resina. El contenido de sólidos de resina del componente de mezcla de poliisocianato está formado por el propio poliisocianato.

35 40 45 Se usa preferiblemente la primera variante preferida para la producción de capas base metálicas soportadas en agua y modificadas si se usan como material de partida capas base metálicas soportadas en agua y no modificadas que presenten un contenido de sólidos de resina que comprenda uno o varios aglutinantes hidroxifuncionales. Si el índice de hidroxilo del contenido de sólidos de resina de la capa base metálica soportada en agua y no modificada está por ejemplo situado dentro de la gama de valores que va desde 10 hasta 180 mg de KOH/g, la relación molar de NCO/OH en la capa base metálica soportada en agua y modificada es por ejemplo de 1:1 a 25:1. Sin embargo, en el caso de las capas base metálicas soportadas en agua y no modificadas con un contenido de sólidos de resina de bajo índice de hidroxilo o exento de hidroxilo, pueden también surgir en las correspondientes capas base metálicas soportadas en agua y modificadas unas relaciones molares de NCO/OH más altas. Por ejemplo, las relaciones molares de NCO/OH pueden incluso extenderse hacia el infinito. En tales casos, el poliisocianato en la capa base metálica soportada en agua y modificada es consumido por reacción con otros constituyentes que son reactivos en relación con grupos isocianato, o sea por ejemplo con agua, disolventes hidroxifuncionales y/o grupos funcionales de aglutinantes que son reactivos en relación con el isocianato y son distintos de los grupos hidroxilo.

50 55 Los poliisocianatos que pueden ser añadidos individualmente o en combinación a las capas base metálicas soportadas en agua y no modificadas son di- y/o poliisocianatos con grupos isocianato unidos alifáticamente, cicloalifáticamente, aralifáticamente o con menor preferencia aromáticamente, los cuales son líquidos a temperatura ambiente o están presentes en forma de solución orgánica y a 23°C generalmente presentan una viscosidad de 0,5 a 2000 mPa·s, preferiblemente de más de 1 y menos de 1000 mPa·s, y con particular preferencia de menos de 200 mPa·s. Son ejemplos de diisocianatos adecuados el diisocianato de hexametileno, el diisocianato de tetrametilxilileno, el diisocianato de isoforona, el diisocianato de diciclohexilmetano y el diisocianato de ciclohexano.

60 65 Son ejemplos de poliisocianatos aquéllos que contienen heteroátomos en el residuo que enlace los grupos isocianato. Son ejemplos de éstos poliisocianatos que contienen grupos carbodiimida, grupos alofanato, grupos isocianurato, grupos uretidiona, grupos uretano, grupos urea acilada o grupos biuret. Los poliisocianatos preferiblemente tienen una funcionalidad de isocianato de más de 2, tal como es por ejemplo el caso de los poliisocianatos del tipo uretidiona o isocianurato producidos por di- o trimerización de los diisocianatos anteriormente mencionados. Son adicionales ejemplos poliisocianatos producidos por reacción de los diisocianatos anteriormente mencionados con agua y que contienen grupos biuret o poliisocianatos producidos por reacción con polioles y que contienen grupos uretano.

70 75 Son particularmente adecuados por ejemplo los “poliisocianatos de recubrimiento” basados en diisocianato de hexametileno, diisocianato de isoforona o diisocianato de diciclohexilmetano. Debe entenderse que la expresión “poliisocianatos de recubrimiento” basados en estos diisocianatos significa los derivados de estos diisocianatos que son *per se* conocidos y contienen grupos biuret, uretano, uretidiona y/o isocianurato.

ES 2 308 564 T3

Los poliisocianatos pueden ser usados en forma bloqueada, si bien esto no es preferido. Dichos poliisocianatos pueden ser bloqueados con agentes bloqueadores convencionales, o sea por ejemplo con alcoholes, oximas, aminas y/o compuesto CH-ácidos.

5 Los poliisocianatos bloqueados o preferiblemente libres pueden ser usados como tales o bien en forma de una preparación que contenga agua y/o disolvente orgánico. Puede ser por ejemplo deseable que los poliisocianatos sean prediluidos con un disolvente orgánico o una mezcla de disolventes miscible con agua. En este caso es preferible usar disolventes que sean inertes con respecto a los grupos isocianato, especialmente cuando se usen los poliisocianatos libres preferidos. Son ejemplos de tales disolventes disolventes que no contienen hidrógeno activo alguno, como por 10 ejemplo éteres tales como por ejemplo éter dietílico de dietilenglicol o éter dimetílico de dipropilenglicol, ésteres de éteres glicólicos tales como acetato de éter monobutílico de etilenglicol, acetato de éter monobutílico de dietilenglicol, acetato de metoxipropilo o N-metilpirrolidona.

15 Son también adecuados poliisocianatos hidrofílicos que son estabilizados en la fase acuosa por un número suficiente de grupos iónicos y/o por cadenas de poliéter terminales o laterales. Poliisocianatos dispersables en agua son vendidos como productos comerciales por ejemplo por Bayer con el nombre de Bayhydur®.

20 En el caso de la segunda variante preferida, que es la de la adición de resina de poliuretano a la capa base metálica soportada en agua y no modificada, la capa base metálica soportada en agua y no modificada es mezclada con resina de poliuretano en una relación en peso de por ejemplo 2:1 a 10:1, en cada caso con respecto al contenido de sólidos de resina.

25 Son resinas de poliuretano particularmente adecuadas las resinas de poliuretano que son conocidas para el experto en la materia como aglutinantes de capa base soportada en agua, en particular en forma de dispersiones acuosas de resina de poliuretano.

30 Son ejemplos de tales resinas de poliuretano resinas de poliuretano producidas por prolongación de cadena de prepolímeros isocianato-funcionales con poliamina y/o poliol y dispersiones acuosas que las contienen. Dichas resinas de poliuretano están descritas por ejemplo en los documentos U.S. 4.558.090, U.S. 4.851.460 y U.S. 4.914.148.

35 Son adicionales ejemplos dispersiones de poliuretano que pueden ser producidas por prolongación de cadena de prepolímeros isocianato-funcionales con agua, como se describe por ejemplo en los documentos U.S. 4.948.829 y U.S. 5.342.882.

40 Pueden también usarse dispersiones de poliuretano basadas en resinas de poliuretano de cadena prolongada por medio de puentes de siloxano. Éstas son conocidas por el documento U.S. 5.760.123, por ejemplo.

45 En el caso de la tercera variante preferida, que es la de la adición de una pasta de carga a la capa base metálica soportada en agua y no modificada, la capa base metálica soportada en agua y no modificada es mezclada con una pasta de carga en una relación en peso de por ejemplo 2:1 a 5:1, en cada caso con referencia al contenido de sólidos. Las pastas de carga son preparaciones que además de carga(s) y un contenido de sólidos de resina que comprende aglutinante o resina en pasta contienen agua y/o disolvente orgánico y opcionalmente aditivos convencionales. Las pastas de carga tienen unos contenidos de sólidos de por ejemplo un 30 a un 60% en peso con una relación de carga/contenido de sólidos de resina en peso de 0,5:1 a 1,5:1, por ejemplo.

50 Son ejemplos de cargas que pueden ser usadas en las pastas de carga el sulfato de bario, el caolín, el dióxido de silicio y en particular el talco y cualesquiera mezclas de los mismos.

55 Pueden ser en particular usadas como aglutinantes o resinas en pasta en las pastas de carga las mismas resinas que se usan en la propia capa base metálica soportada en agua y no modificada. Ejemplos de resinas adecuadas han sido ya mencionados anteriormente en la descripción de los constituyentes de la capa base metálica soportada en agua y no modificada.

60 En la realización particular del proceso según la invención, los sustratos con la primera capa de EDC son inicialmente recubiertos por pulverización con la capa base metálica soportada en agua y modificada en un espesor de película en seco de 5 a 20 μm , por ejemplo. Esto se lleva preferiblemente a cabo usando atomización rotativa a alta velocidad asistida electrostáticamente.

65 Luego y preferiblemente tras una breve fase de evaporación de por ejemplo 30 segundos a 5 minutos a una temperatura del aire de 20 a 25°C, la correspondiente capa base metálica soportada en agua y no modificada es aplicada por pulverización en un espesor de película en seco de 2 a 10 μm , por ejemplo. Esta aplicación por pulverización es preferiblemente aplicación por pulverización neumática.

70 A esto le sigue preferiblemente una breve fase de evaporación de por ejemplo 30 segundos a 10 minutos a una temperatura del aire de 20 a 100°C, después de lo cual la capa transparente es aplicada en un espesor de película en seco de por ejemplo 20 a 60 μm .

ES 2 308 564 T3

En calidad de la capa transparente son en principio adecuadas todas las capas transparentes conocidas. Las capas transparentes que pueden ser usadas son aquí capas transparentes con contenido de disolvente y tanto de un componente (1 unidad de envaso) como de dos componentes (2 unidades de envasado), capas transparentes diluyibles en agua de 1 unidad de envasado o de 2 unidades de envasado, capas transparentes en polvo o lechadas acuosas de capas transparentes en polvo.

Tras una opcional fase de evaporación, la capa base metálica soportada en agua aplicada que consta de la capa base metálica soportada en agua y modificada y de la capa base metálica soportada en agua y no modificada y la capa de recubrimiento transparente son curadas juntamente por ejemplo mediante estufado por ejemplo a una temperatura del objeto de 80 a 160°C.

Usando la realización particular del proceso según la invención puede dotarse a sustratos con una primera capa de EDC de un recubrimiento en tonos de color metálico vivaz, y específicamente en tonos de color plata, y al mismo tiempo puede impedirse un destructivo acceso de la luz ultravioleta a través de la capa transparente y de la capa base de recubrimiento a la primera capa de EDC, a pesar de que la capa base de recubrimiento hecha a base de la capa base metálica soportada en agua y modificada y de la capa base metálica soportada en agua y no modificada tiene un espesor de solamente 10 a 30 µm. No son necesarios la aplicación ni el estufado de una capa de aparejo de impresión, y las propiedades tecnológicas de los recubrimientos multicapa satisfacen las exigencias de los fabricantes de coches.

Los Ejemplos siguientes ilustran la invención. Todas las partes y los porcentajes son en peso, a no ser que se indique lo contrario.

Ejemplos

25 Ejemplo 1

(Comparativo)

a) Fue preparada una capa base soportada en agua y no modificada y de color plata con la composición siguiente:

30 12,1 pbw (pbw = partes en peso) de contenido de sólidos de resina (5,8 pbw de una resina de poliéster-poliuretano más 6,3 pbw de una resina de acrilato de poliéster; índice de hidroxilo del contenido de sólidos de resina 39,5 mg de KOH/g),

35 3,0 pbw de pigmento de aluminio no peliculante (1,13 pbw de (1), 1,13 pbw de (2), 0,74 pbw de (3); véase la Tabla 1),

1,5 pbw de talco,

40 1,0 pbw de eliminador de radicales libres basado en HALS (fotoestabilizador de amina impidiada),

0,5 pbw de absorbedor ultravioleta,

0,2 pbw de dimetiletanolamina,

45 0,5 pbw de desespumante,

0,6 pbw de espesante de ácido poliacrílico,

50 1,2 pbw de polipropilenglicol 400,

15 pbw de disolvente orgánico (8 pbw de butilglicol, 1 pbw de N-metilpirrolidona, 3,3 pbw de n-butanol, 2,7 pbw de n-propanol),

55 62,9 pbw de agua.

b) Fue producida una capa base soportada en agua y modificada mezclando 100 pbw de la capa base soportada en agua y no modificada del paso a) con 10 pbw de una solución al 70% en peso de un agente reticulante de poliisocianato (basado en diisocianato de hexametileno, índice de NCO 22) en N-metilpirrolidona.

60 Ejemplos 2 a 4

Fueron producidas análogamente al procedimiento del Ejemplo 1 las capas base soportadas en agua y no modificadas 2a a 4a y las capas base soportadas en agua y modificadas 2b a 4b.

65 Las capas base soportadas en agua y no modificadas 1a a 4a se diferencian unas de otras solamente en la naturaleza y la proporción cuantitativa de los pigmentos de aluminio no peliculantes (Tabla 1).

ES 2 308 564 T3

TABLA 1

Capas base soportadas en agua y no modificadas			
1a (Comparativa)	2a (Comparativa)	3a (según la invención)	4a (según la invención)
1,13 pbw (1)	1,695 pbw (1)	1,695 pbw (4)	1,695 pbw (7)
1,13 pbw (2)	1,695 pbw (2)	1,695 pbw (5)	1,695 pbw (8)
0,74 pbw (3)	1,11 pbw (3)	1,11 pbw (6)	1,11 pbw (9)

Los siguientes productos de la firma Eckart fueron usados como pigmentos de aluminio no peliculantes (1) a (9):

(1) Stapa Hydrolac® WHH 2154; pigmento de aluminio no peliculante pasivado por fosfatación con un espesor de laminilla de 300 a 500 nm y un tamaño medio de partículas de 19 μm .

(2) Stapa Hydrolac® WHH 2156; pigmento de aluminio no peliculante pasivado por fosfatación con un espesor de laminilla de 300 a 500 nm y un tamaño medio de partículas de 16 μm .

(3) Stapa Hydrolac® WHH 44668; pigmento de aluminio no peliculante pasivado por fosfatación con un espesor de laminilla de 200 a 300 nm y un tamaño medio de partículas de 18 μm .

(4) Stapa Hydrolux® 2154; pigmento de aluminio no peliculante pasivado por cromado con un espesor de laminilla de 300 a 500 nm y un tamaño medio de partículas de 19 μm .

(5) Stapa Hydrolux® 2156; pigmento de aluminio no peliculante pasivado por cromado con un espesor de laminilla de 300 a 500 nm y un tamaño medio de partículas de 16 μm .

(6) Stapa Hydrolux® 8154; pigmento de aluminio no peliculante pasivado por cromado con un espesor de laminilla de 200 a 300 nm y un tamaño medio de partículas de 18 μm .

(7) Stapa IL Hydrolan® 2154; pigmento de aluminio no peliculante recubierto con una red de silicio-oxígeno con un espesor de laminilla de 300 a 500 nm y un tamaño medio de partículas de 19 μm .

(8) Stapa IL Hydrolan® 2156; pigmento de aluminio no peliculante recubierto con una red de silicio-oxígeno con un espesor de laminilla de 300 a 500 nm y un tamaño medio de partículas de 16 μm .

(9) Stapa IL Hydrolan® 8154; pigmento de aluminio no peliculante recubierto con una red de silicio-oxígeno con un espesor de laminilla de 200 a 300 nm y un tamaño medio de partículas de 18 μm .

Ejemplo 5

Medición de la Transmisión Ultravioleta de las Cargas Base de Recubrimiento

Las capas base soportadas en agua y modificadas 1b a 4b fueron aplicadas cada una a una placa de vidrio de cuarzo por medio de atomización rotativa a alta velocidad asistida electrostáticamente en un espesor de película en seco de 15 μm .

Después de 2 minutos de evaporación a temperatura ambiente, las correspondientes capas base soportadas en agua y no modificadas (exentas de poliisocianato) 1a a 4a fueron aplicadas cada una por pulverización neumática en un espesor de película en seco de 5 μm , evaporadas por espacio de 5 minutos a 70°C y estufadas por espacio de 15 minutos a 140°C.

Entonces fue determinada fotométricamente la transmisión ultravioleta de las placas de vidrio de sílice recubiertas de esta manera con las capas base de recubrimiento de color plata 1b/1a a 4b/4a (placa de vidrio de sílice no recubierta en el camino del haz de referencia; irradiación ultravioleta desde el lado recubierto).

ES 2 308 564 T3

Los resultados están indicados en la Tabla 2.

TABLA 2

Transmisión ultravioleta en la gama de longitudes de onda		
	de 290 a 380 nm	de 380 a 400 nm
Capa base soportada en agua 1a + 1b	Entre un 0 y un 0,6%	de un 0,6 a un 0,7%
Capa base soportada en agua 2a + 2b	Entre un 0 y un 0,09%	de un 0,09 a un 0,4%
Capa base soportada en agua 3a + 3b	Entre un 0 y un 0,09%	de un 0,09 a un 0,4%
Capa base soportada en agua 4 ^a + 4b	Entre un 0 y un 0,09%	de un 0,09 a un 0,4%

Ejemplo 6

Producción de Recubrimientos Multicapa y ensayos Tecnológicos

Las capas base soportadas en agua y modificadas 2b a 4b fueron aplicadas cada una a paneles de ensayo de acero provistos de una primera capa de EDC por medio de atomización rotativa a alta velocidad asistida electrostáticamente en un espesor de película en seco de 15 µm.

Tras evaporación por espacio de 2 minutos a temperatura ambiente, las correspondientes capas base soportadas en agua y no modificadas (exentas de poliisocianato) 2a a 4a fueron aplicadas cada una por pulverización neumática en un espesor de película en seco de 5 µm, y se las dejó evaporarse por espacio de 5 minutos a 70°C.

Los paneles de ensayo provistos de esta manera de una capa base de recubrimiento de color plata evaporada fueron luego recubiertos adicionalmente de varias maneras.

a) Paneles de ensayo con las estructuras de capa base 2b+2a a 4b+4a fueron estufados cada uno por espacio de 20 minutos a una temperatura del objeto de 125°C (simulación de recubrimientos multicapa sin capa de recubrimiento transparente final, como p. ej. en el compartimento del motor o en el maletero de las carrocerías de automóvil).

b) Paneles de ensayo con las estructuras de capa base 2b+2a a 4b+4a fueron recubiertos cada uno por pulverización con una capa transparente comercial de poliuretano de dos componentes en un espesor de película de 40 µm, y tras evaporación por espacio de 5 minutos a 20°C fueron estufados por espacio de 20 minutos a una temperatura del objeto de 125°C.

c) Se siguió el mismo procedimiento como en el Ejemplo 6b). A continuación de ello, las mismas estructuras de recubrimiento hechas a base de capa base soportada en agua y modificada y capa base soportada en agua y no modificada y capa transparente de poliuretano de dos componentes fueron aplicadas de nuevo y bajo las mismas condiciones como antes (simulación de un recubrimiento de retoque).

d) Paneles de ensayo con las estructuras de capa base 2b+2a a 4b+4a fueron recubiertos cada uno por pulverización con una capa transparente de poliuretano de dos componentes en un espesor de capa de 40 µm, y tras evaporación por espacio de 5 minutos a 20°C fueron estufados por espacio de 30 minutos a una temperatura del objeto de 160°C (simulación de las condiciones de sobreestufado).

e) Se siguió el mismo procedimiento como en el Ejemplo 6d). A continuación de ello, las mismas estructuras de recubrimiento hechas a base de capa base soportada en agua y modificada y capa base soportada en agua y no modificada y capa transparente de poliuretano de dos componentes fueron aplicadas de nuevo y bajo las mismas condiciones como antes (simulación de un recubrimiento de retoque bajo condiciones de sobreestufado).

Los paneles de ensayo producidos de esta manera fueron sometidos a ensayos tecnológicos cuyos resultados están indicados en la Tabla 3. Resumiendo, los mejores resultados fueron obtenidos con los recubrimientos 4b+4a (preparados usando capas base que contenían pigmentos de aluminio no peliculantes recubiertos con una red de silicio-

ES 2 308 564 T3

oxígeno) y 3b+3a (preparados usando capas base que contenían pigmentos de aluminio no peliculantes pasivados por cromado) en comparación con los recubrimientos 2b+2a (preparados usando capas base que contenían pigmentos de aluminio no peliculantes pasivados por fosfatación).

5

TABLA 3

Recubrimiento	Resistencia al chorro de vapor (en mm) ¹⁾		Resistencia al impacto de gravilla ²⁾		Resistencia al impacto de gravilla tras cambio climático cíclico ³⁾		Resistencia a la humedad (adherencia en el corte en cruz) ⁴⁾	
	2cm	15 cm	+20 °C	-20 °C	antes	después	antes	después
6a (2b+2a)	8.0	13.4						
6a (3b+3a)	3.3	0.0						
6a (4b+4a)	0.0	0.0						
6b (2b+2a)	5.8	13.6	2.5	4.0	2.5	3.5	1.0	4.0
6b (3b+3a)	1.8	0.0	1.0	1.5	1.5	1.5	0.0	0.0
6b (4b+4a)	1.0	0.0	1.0	1.0	1.5	1.5	0.0	0.0
6c (2b+2a)			2.5				3.5	4.0
6c (3b+3a)			1.5				0.0	1.0
6c (4b+4a)			1.5				0.0	0.5
6d (2b+2a)			2.5	2.5	2.5	3.0		
6d (3b+3a)			1.0	1.0	1.5	1.5		
6d (4b+4a)			1.0	1.0	1.5	1.5		
6e (2b+2a)			2.5					
6e (3b+3a)			1.5					
6e (4b+4a)			1.5					

1) *Ensayo del chorro de vapor*

50 El efecto de la limpieza con un aparato de limpieza por chorro de vapor fue simulado con el panel de ensayo al que se le había previamente practicado un corte en X (en cruz en diagonal) según DIN EN ISO 7253, siendo dicho panel de ensayo expuesto en el punto de cruce de la cruz en diagonal por espacio de 20 segundos y a una distancia de la boquilla de 2 cm o 15 cm a un chorro de vapor de 90 bares (presión de trabajo) y a 65°C (medidos a 10 cm de la boquilla) con un ángulo de aplicación de 90 grados.

55 La exfoliación del recubrimiento fue evaluada desde el lado de la cruz en diagonal en mm.

2) *Resistencia al impacto de gravilla*

60 Los ensayos fueron realizados por medio del equipo de ensayo de la resistencia al impacto de gravilla según la VDA (VDA = Asociación de la Industria Automovilística Alemana) (firma Erichsen, modelo 508; condiciones de ensayo: 2 x 500 g de granalla de acero de 4-5 mm de cantos vivos, 2 bares) a +20°C y a -20°C.

Evaluación del daño (índice 0 = sin exfoliación, índice 5 = total desunión).

65

ES 2 308 564 T3

3) Resistencia al impacto de gravilla tras la exposición a temperaturas alternativas

La resistencia al impacto de gravilla fue sometida a ensayo a +20°C como en el punto 2), pero tras una exposición a condiciones climáticas cambiantes: 10 ciclos de 12 horas cada uno con periodos sostenidos de 4 horas a los límites de temperatura de 80°C y -40°C con alternación entre una humedad relativa del 30 y del 80% (humedad relativa del 80% al límite de temperatura de 80°C).

4) Ensayo de adherencia antes/después de la exposición a la condensación en un armario de pruebas de humedad

10 Ante todo tuvo lugar una exposición a la condensación según DIN 50 017-KK, por espacio de un periodo de tiempo de 240 h, con 24 h de acondicionamiento a temperatura ambiente.

La adherencia fue sometida a ensayo antes y después de esta exposición a la condensación mediante el ensayo de los cortes en cruz según DIN EN ISO 2409 (con la herramienta de varias cuchillas de 2 mm).

15 La evaluación se hace por comparación con las configuraciones de las partes dañadas, correspondiendo aquí las evaluaciones bajas a mejores resultados.

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65

ES 2 308 564 T3

REIVINDICACIONES

1. Proceso de producción de recubrimientos multicapa en tonos de color metálico vivaz que comprende los siguientes pasos sucesivos:

- (1) aplicar una capa base de recubrimiento de 5 a 20 μm de espesor a un sustrato prerrevestido,
- (2) aplicar una capa de recubrimiento transparente sobre la capa base de recubrimiento,
- (3) efectuar juntamente el curado de la capa base de recubrimiento y la capa de recubrimiento transparente,

donde la capa base de recubrimiento es aplicada a base de un recubrimiento base metálico soportado en agua y no modificado que tiene una relación en peso de contenido pigmentario a contenido de sólidos de resina de 0,3:1 a 0,45:1, donde el contenido pigmentario consta en un porcentaje de un 60 a un 100% en peso de al menos un pigmento de aluminio no peliculante con un espesor de laminilla de más de 100 a 500 nm, y en un porcentaje de un 0 a un 40% en peso de al menos un pigmento distinto de los pigmentos de aluminio, donde el (los) pigmento(s) que es (son) distinto(s) de los pigmentos de aluminio es (son) seleccionado(s) en cuanto a su naturaleza y a la cantidad de forma tal que el recubrimiento multicapa que es obtenido al concluir el paso (3) del proceso presenta un lustre L^* (según CIEL* a^*b^* , DIN 6174), medido a un ángulo de iluminación de 45 grados con la perpendicular y a un ángulo de observación de 15 grados con la especular, de al menos 80 unidades, y donde al menos el (los) de un 50% en peso del (de los) pigmento(s) de aluminio no peliculante(s) es (son) seleccionado(s) de entre los miembros del grupo que consta de pigmentos de aluminio no peliculantes pasivados por cromado, pigmentos de aluminio no peliculantes recubiertos con una red de silicio-oxígeno y combinaciones de los mismos.

2. Proceso de producción de recubrimientos multicapa en tonos de color metálico vivaz que comprende los siguientes pasos sucesivos:

- (1) aplicar una capa base de recubrimiento de 10 a 30 μm de espesor a un sustrato provisto de una primera capa de EDC,
- (2) aplicar una capa de recubrimiento transparente sobre la capa base de recubrimiento,
- (3) efectuar juntamente el curado de la capa base de recubrimiento y la capa de recubrimiento transparente,

donde la capa base de recubrimiento es aplicada en una primera capa y una segunda capa; la primera capa comprende una capa base metálica soportada en agua y modificada producida a base de mezclar una capa base metálica soportada en agua y no modificada con un componente de mezcla y la segunda capa comprende la capa base metálica soportada en agua y no modificada, donde la capa base metálica soportada en agua y no modificada tiene una relación en peso de contenido pigmentario a contenido de sólidos de resina de 0,3:1 a 0,45:1, donde el contenido pigmentario consta en un porcentaje de un 60 a un 100% en peso de al menos un pigmento de aluminio no peliculante con un espesor de laminilla de más de 100 a 500 nm, y en un porcentaje de un 0 a un 40% en peso de al menos un pigmento distinto de los pigmentos de aluminio, donde el (los) pigmento(s) que es (son) distinto(s) de los pigmentos de aluminio es (son) seleccionado(s) en cuanto a su naturaleza y a la cantidad de forma tal que el recubrimiento multicapa que es obtenido al concluir el paso (3) del proceso presenta un lustre L^* (según CIEL* a^*b^* , DIN 6174), medido a un ángulo de iluminación de 45 grados con la perpendicular y a un ángulo de observación de 15 grados con la especular, de al menos 80 unidades, y donde al menos el (los) de un 50% en peso del (de los) pigmento(s) de aluminio no peliculante(s) es (son) seleccionado(s) de entre los miembros del grupo que consta de pigmentos de aluminio no peliculantes pasivados por cromado, pigmentos de aluminio no peliculantes recubiertos con una red de silicio-oxígeno y combinaciones de los mismos.

3. El proceso de la reivindicación 2, donde el espesor de capa de la capa base de recubrimiento aplicada a base de la capa base metálica soportada en agua y modificada es de 5 a 20 μm y el espesor de capa de la capa base de recubrimiento aplicada a base de la capa base metálica soportada en agua y no modificada es de 2 a 10 μm .

4. El proceso de la reivindicación 2 o 3, donde la capa base metálica soportada en agua y modificada es aplicada por atomización rotativa a alta velocidad asistida electrostáticamente y la capa base metálica soportada en agua y no modificada es aplicada por pulverización neumática.

5. El proceso de la reivindicación 2, 3 o 4, donde el componente de mezcla imparte propiedades de aparejo de imprimación.

6. El proceso de cualquiera de las reivindicaciones 2 a 5, donde el componente de mezcla es seleccionado de entre los miembros del grupo que consta de agentes reticulantes de polisocianato, resinas de poliuretano y pastas de carga.

7. El proceso de cualquiera de las reivindicaciones precedentes, donde el contenido pigmentario de las capas base metálicas soportadas en agua y no modificadas consta en un porcentaje de un 90 a un 100% en peso de al menos un

ES 2 308 564 T3

pigmento de aluminio no peliculante con un espesor de laminilla de más de 100 a 500 nm y en un porcentaje de un 0 a un 10% en peso de al menos un pigmento distinto de los pigmentos de aluminio.

8. El proceso de cualquiera de las reivindicaciones precedentes, donde el (los) de al menos un 70% en peso del (de los) pigmento(s) de aluminio no peliculante(s) es (son) seleccionado(s) de entre los miembros del grupo que consta de pigmentos de aluminio no peliculantes pasivados por cromado, pigmentos de aluminio no peliculantes recubiertos con una red de silicio-oxígeno y combinaciones de los mismos.

9. El proceso de cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, donde todo(s) el (los) pigmento(s) de aluminio no peliculante(s) es (son) seleccionado(s) de entre los miembros del grupo que consta de pigmentos de aluminio no peliculantes pasivados por cromado, pigmentos de aluminio no peliculantes recubiertos con una red de silicio-oxígeno y combinaciones de los mismos.

10. El proceso de cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, donde todo(s) el (los) pigmento(s) de aluminio no peliculante(s) es (son) pigmento(s) de aluminio no peliculante(s) recubierto(s) con una red de silicio-oxígeno.

11. El proceso de cualquiera de las reivindicaciones precedentes, donde los sustratos son seleccionados de entre los miembros del grupo que consta de carrocerías y piezas de carrocería de automóvil.

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65