



(19) OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



(11) Número de publicación: **2 345 221**

(51) Int. Cl.:

C08F 2/00 (2006.01) **C08F 2/22** (2006.01)
C08F 257/02 (2006.01) **C08F 265/00** (2006.01)
C08F 265/04 (2006.01) **C08F 291/00** (2006.01)
C08L 51/00 (2006.01) **C09D 151/00** (2006.01)

(12)

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

(96) Número de solicitud europea: **07007150 .1**

(96) Fecha de presentación : **05.04.2007**

(97) Número de publicación de la solicitud: **1978044**

(97) Fecha de publicación de la solicitud: **08.10.2008**

(54) Título: **Procedimiento para la producción de revestimientos de dos capas de tipo revestimiento base/revestimiento transparente.**

(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:
17.09.2010

(72) Inventor/es: **Renkes, Tanja;**
Tessari, Frank y
Barrere, Matthieu

(45) Fecha de la publicación del folleto de la patente:
17.09.2010

(74) Agente: **Elzaburu Márquez, Alberto**

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 producción de revestimientos de dos capas de tipo revestimiento base/revestimiento transparente.

5 Campo de la invención

La presente invención se refiere a un procedimiento para la producción de revestimientos de dos capas tipo revestimiento base/revestimiento transparente usando una composición de revestimiento acuosa como capa de revestimiento base de base acuosa, en el que dicha composición de revestimiento acuosa se produce usando un látex ligante acuoso producido por polimerización en emulsión en múltiples etapas en la fase acuosa.

Antecedentes de la invención

15 El documento WO 2006/118974 describe látex ligantes acuosos los cuales son particularmente adecuados como ligantes en revestimientos base de base acuosa útiles en la producción de revestimientos de dos capas tipo revestimiento base/revestimiento transparente. Los látex ligantes acuosos se producen por polimerización en emulsión en múltiples etapas; en todas las etapas de la polimerización en emulsión se copolimerizan monómeros olefínicamente **20** poliinsaturados y en la primera etapa de la polimerización en emulsión se copolimerizan monómeros olefínicamente monoinsaturados con grupos ácidos. Después de finalizar la primera etapa de la polimerización en emulsión, los grupos ácidos se neutralizan.

25 Sorprendentemente, puede mejorarse la pureza del color de las composiciones de revestimiento pigmentadas formuladas con los látex ligantes acuosos descritos en el documento WO 2006/118974 y de revestimientos aplicados a partir de dichas composiciones de revestimiento, si la composición de monómeros de las mezclas de monómeros empleadas durante la preparación de los látex ligantes acuosos se selecciona de tal manera que la temperatura de transición vítrea (T_g) calculada de un copolímero compuesto de una combinación de solo los monómeros olefínicamente monoinsaturados de las mezclas de monómeros está en el intervalo de 30 a 100°C. Por ejemplo, en el caso de tonos **30** de colores no cromáticos tales como tonos blancos o metálicos tipo plata, una mejor pureza del color quiere decir que esos tonos de colores muestran menos trasfondo. El efecto de mostrar menos trasfondo puede ser percibido por el ojo humano y también puede determinarse colorimétricamente; los colores son más próximos al eje L^* , es decir los valores absolutos de a^* y/o b^* son más pequeños (L^* brillo, valor a^* rojo-verde y valor b^* amarillo-azul según el sistema CIELab, véase DIN 6174). En el caso de colores sólidos negros (tonos de colores negros de un único matiz) **35** así como colores con efecto negro (tonos de colores negros que tienen un contenido de pigmento que al menos comprende un pigmento que imparte un efecto especial) una mejor pureza del color quiere decir que esos tonos de color muestran menos amarilleamiento o un mayor tono denominado azabache (grado de negrura). Además, en el caso de tonos coloreados, en particular tonos con efectos coloreados, tales como tonos con efectos coloreados que tienen un contenido de pigmentos que comprende pigmentos con efectos especiales (pigmentos metálicos, pigmentos tipo mica, etc.) una mejor pureza del color quiere decir una mayor saturación de croma C^* (croma C^* según el sistema CIELab, véase DIN 6174), que también puede ser percibido por el ojo humano.

40 La capacidad del color puede mejorarse con los látex ligantes acuosos usados en la producción de las composiciones de revestimiento acuosas usadas como capas de revestimiento base de base acuosa en procedimientos según la invención. En otras palabras, si se usan látex ligantes acuosos, tienen un mejor acceso disponible a los tonos de color que eran difíciles o incluso imposibles de conseguir cuando las composiciones de revestimiento acuosas se formulaban con los látex ligantes acuosos descritos en el documento WO 2006/118974.

50 Sumario de la invención

La invención se refiere a un procedimiento para la producción de revestimientos de dos capas tipo revestimiento base/revestimiento transparente usando una composición de revestimiento acuosa como capa de revestimiento base de base acuosa, en el que dicha composición de revestimiento acuosa se produce usando un látex ligante acuoso producido por polimerización en emulsión en múltiples etapas en la fase acuosa, que comprende las sucesivas etapas:

60 1) polimerización por radicales libres de una mezcla A de monómeros olefínicamente insaturados polimerizables por radicales libres, que al menos comprende un monómero olefínicamente monoinsaturado con al menos un grupo ácido en una proporción correspondiente a un índice de acidez de la mezcla A de 10 a 100 mg de KOH/g y 0,5 a 5% en peso de al menos un monómero olefínicamente poliinsaturado, en la fase acuosa,

65 2) neutralización de grupos ácidos del polímero formado en la etapa 1) del procedimiento, y

3) polimerización por radicales libres de al menos una mezcla B de monómeros olefínicamente insaturados polimerizables por radicales libres, que al menos comprende un monómero olefínicamente monoinsaturado con al menos un grupo ácido en una proporción correspondiente a un índice de acidez de la mezcla B o de cada una de las mezclas B de 0 a por debajo de 5 mg de KOH/g, al menos un monómero olefínicamente monoinsaturado con al menos un grupo

ES 2 345 221 T3

hidroxilo en una proporción correspondiente a un índice de hidroxilo de la mezcla B o de cada una de las mezclas B de 0 a por debajo de 5 mg de KOH/g y al menos un monómero olefínicamente poliinsaturado en una proporción de 0,5 a 5% en peso, relativa a la mezcla B o de cada una de las mezclas B, en presencia del producto obtenido en la etapa 2) del procedimiento,

- 5 en el que la composición de monómeros de las mezclas A y B se selecciona de tal manera que la temperatura de transición vítreo (T_g) calculada de un copolímero compuesto de una combinación de solo los monómeros olefínicamente monoinsaturados de las mezclas A y B está en el intervalo de 30 a 100°C, en el que la relación en peso de la mezcla A a la al menos una mezcla B es de 15:85 a 85:15 y en el que la neutralización no se comienza en la etapa 2) 10 del procedimiento hasta que haya finalizado la polimerización de al menos el 90% en peso de los monómeros de la mezcla A.

Mediante “látex ligantes acuosos”, se quiere decir polímeros en emulsión dispersados en agua, es decir partículas de polímeros dispersadas en agua preparadas polimerizando en emulsión monómeros olefínicamente insaturados polímerizables mediante radicales libres, siendo dichos polímeros en emulsión utilizables como ligantes formadores de películas en composiciones de revestimiento de base acuosa, particularmente revestimientos base de base acuosa de capas de acabado revestimiento base/revestimiento transparente.

20 Descripción detallada de las realizaciones

En la descripción y en las reivindicaciones se usa la expresión “temperatura de transición vítreo calculada”. Se refiere a la temperatura de transición vítreo (T_g) calculada según la bien conocida ecuación de Fox (véase, por ejemplo, T. Brock, M. Groteklaes y P. Mischke, European Coatings Handbook, 2000, Curt R. Vincentz Verlag, Hannover, páginas 43-44; para los valores de T_g de homopolímeros véase, por ejemplo, Polymer Handbook, 3^a Edición, 1989, J. Wiley & Sons, Nueva York, página VI-209 y las siguientes).

Los látex ligantes acuosos se producen por polimerización en emulsión en múltiples etapas, preferiblemente dos etapas, es decir las mezclas A y B de monómeros olefínicamente insaturados a polimerizar vía radicales libres se polimerizan en condiciones convencionales conocidas por un experto en la técnica de la polimerización por radicales libres realizada en una emulsión acuosa, es decir usando uno o más emulsionantes y con la adición de uno o más iniciadores los cuales son térmicamente disociables en radicales libres. Con el fin de asegurar la formación de una estructura reticulada o incluso gel en los productos polímeros en cada etapa de la polimerización en emulsión, se usan monómeros olefínicamente poliinsaturados y se copolimerizan en cada etapa de la polimerización en emulsión. La duración de la polimerización en emulsión (tiempo tomado para aportar las mezclas A y B a la carga acuosa inicial más la duración de la operación de neutralización de la etapa 2) del procedimiento más la duración de la fase de post-polimerización) es, por ejemplo, 1 a 10 horas. La temperatura de polimerización en la fase acuosa es, por ejemplo, 50 a 95°C.

El o los emulsionantes se usan en una cantidad convencional total de, por ejemplo, 0,1 a 3% en peso, relativa a la suma de los pesos de las mezclas A y B y pueden inicialmente introducirse y/o añadirse como un constituyente de las mezclas A y B y/o añadirse en paralelo al aporte de las mezclas A y B. Ejemplos de emulsionantes utilizables son los emulsionantes catiónicos, aniónicos y no iónicos convencionales utilizables en el contexto de una polimerización en emulsión, tales como, por ejemplo, cloruro de cetiltrimetilamonio, bromuro de bencildodecildimetilamonio, dodecilsulfato de sodio, dodecilbenzenosulfonato de sodio, polietilenglicol monolauril éter. Ha de tenerse cuidado de asegurarse que los emulsionantes aniónicos y catiónicos no se usen conjuntamente.

El o los iniciadores que son térmicamente disociables en radicales libres (iniciadores de radicales libres) se usan en una cantidad convencional total de, por ejemplo, 0,02 a 2% en peso, relativa a la suma de los pesos de las mezclas A y B y pueden añadirse contemporáneamente al aporte de las mezclas A y B. El o los iniciadores pueden añadirse como tales, como un constituyente de las mezclas A y B, pero en particular como una disolución acuosa. Sin embargo, una proporción del o de los iniciadores de radicales libres puede introducirse inicialmente y/o añadirse una vez que la adición de los monómeros ha finalizado. También es posible añadir el o los iniciadores completamente antes del aporte de las mezclas A y B. El o los iniciadores de radicales libres son preferiblemente solubles en agua. Ejemplos de iniciadores de radicales libres utilizables son peróxido de hidrógeno, peroxodisulfatos tales como peroxodisulfato de sodio, potasio y amonio, sales de amonio de 4,4'-azobis(ácido 4-cianopentanoico), 2,2'-azobis(2-metil-N-1,1-bis(hidroximetil)etil)propionamida, 2,2'-azobis(2-metil-N-2-hidroxietil)propionamida así como sistemas convencionales de iniciadores redox conocidos por los expertos en la técnica, tales como peróxido de hidrógeno/ácido ascórbico opcionalmente en combinación con sales catalíticas de metales tales como sales de hierro, cobre o cromo.

Las mezclas de monómeros A y B a polimerizar vía radicales libres según las etapas 1) y 3) del procedimiento se aportan, es decir se añaden, como es usual en las polimerizaciones en emulsión, en una carga acuosa inicial, la cual en general ya se ha ajustado a la temperatura de polimerización. Consecuentemente, las etapas 1) y 3) del procedimiento comprenden la adición de las mezclas A y B y son iniciadas por el comienzo de la adición particular. Las mezclas A y B se añaden una después de otra según las etapas 1) y 3) sucesivas del procedimiento, en las que la adición de una o más mezclas B se comienza con la etapa 3) del procedimiento, pero lo más pronto posible después de finalizar etapa 2) del procedimiento, es decir lo más pronto posible una vez que haya finalizado la polimerización de al menos el 90%

ES 2 345 221 T3

en peso de los monómeros de la mezcla A y se haya realizado la neutralización según etapa 2) del procedimiento. La extensión en la que haya finalizado la polimerización puede determinarse fácilmente determinando el contenido de sólidos. La adición de al menos una mezcla B en la carga acuosa inicial puede así comenzarse lo más pronto posible después de la adición del 90% de la mezcla A y de la adición subsiguiente del agente neutralizante en la etapa 2)

- 5 del procedimiento, lo cual corresponde al caso de una velocidad de polimerización muy alta con una conversión de polimerización virtualmente instantánea del 100%. Sin embargo, en general, la mezcla A) se adiciona inicialmente en su totalidad durante la etapa 1) del procedimiento, después de lo cual se añade el agente neutralizante a la etapa 2) del procedimiento una vez que la mezcla A) de monómeros haya sido polimerizada en al menos 90%, preferiblemente completamente, y solo después de eso se adiciona, durante la etapa 3) del procedimiento, la al menos una mezcla B.

10 Los grupos ácidos del polímero obtenido en la etapa 1) del procedimiento se neutralizan usando agentes de neutralización básicos convencionales, tales como amoniaco y en particular aminas y/o aminoalcoholes tales como, por ejemplo, trietilamina, dimetilisopropilamina, dimetiletanolamina, dimetilisopropanolamina y 2-amino-2-metil-1-propanol.

15 Los agentes de neutralización básicos se añaden según un grado de neutralización de, por ejemplo, 10 a 100%. En la presente memoria, un grado de neutralización de 100% corresponde a una neutralización estequiométrica de cada grupo ácido en el polímero que procede de la mezcla A. Por ejemplo, el grado de neutralización se selecciona dependiendo del contenido de sólidos del látex ligante acuoso y dependiendo también del índice de acidez de la mezcla A. En general, en el caso de índices de acidez elevados y un contenido de sólidos alto se selecciona un grado de neutralización bajo y viceversa.

20 El término “mezcla” usado en conexión con las mezclas A y B no excluye la adición separada de los monómeros particulares, es decir los monómeros también pueden adicionarse individualmente o como dos o más mezclas diferentes de solo algunos monómeros. Sin embargo, se prefiere adicionar mezclas A y B reales. Las mezclas A y B también pueden adicionarse en forma de pre-emulsiones.

25 La relación en peso de la mezcla A a la al menos una mezcla B es 15:85 a 85:15.

30 La mezcla A comprende al menos un monómero olefínicamente monoinsaturado polimerizable mediante radicales libres con al menos un grupo ácido en una proporción correspondiente a un índice de acidez de la mezcla A de 10 a 100 mg de KOH/g, por ejemplo, una proporción en % en peso de por encima de 1 a 20% en peso, en particular de por encima de 1 a 10% en peso de al menos un monómero olefínicamente monoinsaturado polimerizable mediante radicales libres con al menos un grupo ácido.

35 Ejemplos de monómeros olefínicamente monoinsaturados polimerizables por radicales libres con al menos un grupo ácido son en particular monómeros olefínicamente monoinsaturados que contienen grupos carboxilo, tales como, por ejemplo, los ácidos (met)acrílico, itacónico, crotónico, isocrotónico, aconítico, maleico y fumárico, semi-ésteres de ácido maleico y fumárico y ésteres de carboxialquilo del ácido (met)acrílico, por ejemplo, acrilato de beta-carboxietilo y aductos de (met)acrilatos de hidroxialquilo con anhídridos carboxílicos, tales como, por ejemplo, éster de mono-2-(met)acrioloxyetilo del ácido ftálico. El ácido (met)acrílico es el preferido.

40 En la presente descripción y en las reivindicaciones se usa el término “(met)acrílico”. Este quiere decir acrílico y/o metacrílico.

45 La mezcla A además comprende 0,5 a 5% en peso, preferiblemente 0,5 a 3% en peso de al menos un monómero olefínicamente poliinsaturado polimerizable por radicales libres.

50 Ejemplos de monómeros olefínicamente poliinsaturados polimerizables por radicales libres son divinilbenceno, di(met)acrilato de hexanodiol, di(met)acrilato de etilen y propilenglicol, di(met)acrilato de 1,3- y 1,4-butanodiol, (met)acrilato de vinilo, (met)acrilato de alilo, ftalato de dialilo, tri(met)acrilato de glicerol, tri(met)acrilato de trimetilolpropano, tetra(met)acrilato de pentaeritritol, di(met)acrilato de di y tripromilenglicol, hexametileno bis(met)acrilamida. Otros ejemplos son compuestos que pueden producirse mediante una condensación o preferiblemente mediante una reacción de adición de compuestos complementarios, los cuales en cada caso, además de uno o más dobles enlaces olefínicos, contienen uno o más grupos funcionales adicionales por molécula. Los grupos funcionales adicionales de los compuestos individuales complementarios comprenden pares de grupos reactivos mutuamente complementarios, en particular grupos que son capaces de reaccionar unos con otros con el fin de una posible reacción de condensación o de adición.

60 Ejemplos de monómeros olefínicamente poliinsaturados polimerizables por radicales libres producidos mediante una reacción de condensación son productos de reacción formados a partir de monómeros tipo (met)acrílicos con grupos funcionales alcoxilano después de hidrólisis con eliminación de un alcohol y formación de puentes siloxano. Otros ejemplos son los productos de reacción formados a partir de (met)acrilatos de hidroxialquilo e isocianatos olefínicamente insaturados bloqueados en el grupo isocianato, tales como (met)acrilato de isocianatoalquilo o m-isopropenil-alfa,alfa-dimetilbencil isocianato con eliminación del agente bloqueante y formación de grupos uretano.

ES 2 345 221 T3

Ejemplos de monómeros olefínicamente poliinsaturados polimerizables por radicales libres producidos por una reacción de adición son los productos de adición formados a partir de (met)acrilatos de hidroxialquilo e isocianatos olefínicamente insaturados, tales como (met)acrilato de isocianatoalquilo o m-isopropenil-alfa,alfa-dimetilbencil isocianato con formación de un grupo uretano o los productos de reacción formados por adición con apertura de anillo

- 5 del grupo epoxi de compuestos epoxi insaturados sobre el grupo carboxilo de un ácido insaturado con formación de un grupo éster y un grupo hidroxilo, tales como, por ejemplo, el producto de adición formado a partir de (met)acrilato de glicidilo y ácido (met)acrílico.

Aparte del al menos un monómero olefínicamente monoinsaturado polimerizable mediante radicales libres con al 10 menos un grupo ácido y el al menos un monómero olefínicamente poliinsaturado polimerizable por radicales libres, la mezcla A también comprende uno o más monómeros olefínicamente monoinsaturados adicionales polimerizables por radicales libres. Estos pueden comprender grupos funcionales o pueden no estar funcionalizados y también pueden usarse en combinación.

15 Ejemplos de monómeros olefínicamente monoinsaturados polimerizables por radicales libres sin grupos funcionales utilizables en la mezcla A son compuestos aromáticos monovinílicos tales como estireno, viniltolueno; vinil éteres y vinil ésteres, tales como acetato de vinilo, versatato de vinilo; ésteres de dialquilo de los ácidos maleico, fumárico y tetrahidroftálico; pero en particular (met)acrilatos de (ciclo)alquilo, tales como (met)acrilato de metilo, (met)acrilato de etilo, (met)acrilato de propilo, (met)acrilato de butilo, (met)acrilato de isobutilo, (met)acrilato de terc-butilo, (met)acrilato de hexilo, (met)acrilato de ciclohexilo, (met)acrilato de etilhexilo, (met)acrilato de decilo, (met)acrilato de dodecilo, (met)acrilato de hexadecilo, (met)acrilato de laurilo y (met)acrilato de isobornilo.

25 Ejemplos de monómeros olefínicamente monoinsaturados polimerizables por radicales libres con grupos funcionales utilizables en la mezcla A son en particular monómeros olefínicamente monoinsaturados con al menos un grupo hidroxilo, tales como alcohol alílico, pero en particular (met)acrilatos de hidroxialquilo tales como, por ejemplo, (met)acrilato de hidroxietilo, y los (met)acrilatos de hidroxipropilo, (met)acrilatos de hidroxibutilo isómeros con respecto a la posición del grupo hidroxilo. Otros ejemplos son mono(met)acrilato de glicerol, aductos de ácido (met)acrílico con monoepóxidos, tales como, por ejemplo, el éster de glicidilo del ácido versátilo y aductos de (met)acrilato de glicidilo con ácidos monocarboxílicos tales como, por ejemplo, ácido acético o ácido propiónico.

30 Si la mezcla A comprende al menos un monómero olefínicamente monoinsaturado polimerizable mediante radicales libres con al menos un grupo hidroxilo, lo cual puede ser ventajoso, su proporción en la mezcla A cae en un intervalo correspondiente a un índice de hidroxilo de la mezcla A de por debajo de 60 mg de KOH/g, en particular de 5 a 30 mg de KOH/g.

La descripción y las reivindicaciones mencionan al menos una mezcla B. Si se usa más de una mezcla B, éstas 40 pueden añadirse simultánea o sucesivamente. Preferiblemente, sólo se usa una única mezcla B.

45 La preferiblemente sólo una, o en el caso de dos o más mezclas B cada una de las mezclas B, comprende al menos un monómero olefínicamente monoinsaturado polimerizable mediante radicales libres con al menos un grupo ácido en una proporción correspondiente a un índice de acidez de la mezcla de 0 a por debajo de 5 mg de KOH/g, al menos un monómero olefínicamente monoinsaturado polimerizable mediante radicales libres con al menos un grupo hidroxilo en una proporción correspondiente a un índice de hidroxilo de la mezcla de 0 a por debajo de 5 mg de KOH/g, y 0,5 a 5% en peso, preferiblemente 0,5 a 3% en peso de al menos un monómero olefínicamente poliinsaturado polimerizable por radicales libres. La o las mezclas B preferiblemente no comprenden ni monómeros olefínicamente monoinsaturados polimerizables por radicales libres con al menos un grupo ácido ni monómeros olefínicamente monoinsaturados polimerizables por radicales libres con al menos un grupo hidroxilo.

50 Ejemplos de monómeros olefínicamente monoinsaturados polimerizables por radicales libres con al menos un grupo ácido o con al menos un grupo hidroxilo y de monómeros olefínicamente poliinsaturados polimerizables por radicales libres son los mismos que los descritos en conexión con la mezcla A.

55 Aparte del al menos un monómero olefínicamente poliinsaturado polimerizable por radicales libres y el posible, pero preferiblemente ausente, monómero olefínicamente monoinsaturado polimerizable mediante radicales libres con al menos un grupo ácido o con al menos un grupo hidroxilo, la al menos una mezcla B comprende al menos un monómero adicional olefínicamente monoinsaturado polimerizable mediante radicales libres sin grupos funcionales. Ejemplos de tales monómeros olefínicamente monoinsaturados no funcionalizados polimerizables por radicales libres 60 son los mismos que los descritos en conexión con la mezcla A.

La composición de monómeros de mezclas A y B se selecciona de tal manera que la temperatura de transición vítreo (Tg) calculada de un copolímero compuesto de una combinación de sólo los monómeros olefínicamente monoinsaturados de las mezclas A y B está en el intervalo de 30 a 100°C.

65 En una realización, la mezcla A o la al menos una mezcla B o mezcla A y la al menos una mezcla B al menos comprenden un monómero olefínicamente monoinsaturado epoxi-funcional polimerizable mediante radicales libres en una proporción total de 2 a 20% en peso relativa a la suma de los pesos de las mezclas A y B. Ejemplos de

ES 2 345 221 T3

monómeros utilizables olefínicamente monoinsaturados polimerizables por radicales libres con al menos un grupo epóxido comprenden (met)acrilato de glicidilo, alil glicidil éter, metalil glicidil éter, 3,4-epoxi-1-vinilciclohexano, (met)acrilato de epoxiciclohexilo, vinil glicidil éter. El preferido es el (met)acrilato de glicidilo.

5 En otra realización, la mezcla A o la al menos una mezcla B o mezcla A y la al menos una mezcla B comprenden al menos un monómero olefínicamente monoinsaturado polimerizable mediante radicales libres que al menos tiene un resto hidrocarburo aromático en la molécula (en lo que sigue también llamado "monómero aromático" a efectos de brevedad). El al menos un monómero aromático constituye 10 a 50% en peso de la suma de los pesos de las mezclas A y B. Ejemplos de monómeros aromáticos utilizables comprenden (met)acrilato de bencilo, (met)acrilato de 2-benciletilo y monómero aromáticos monovinílicos, tales como, alfametil estireno, t-butil-estireno, vinil tolueno y estireno. Se prefiere el estireno.

10 En aún otra realización, una combinación de la mezcla A y la al menos una mezcla B comprende al menos un monómero epoxi-funcional olefínicamente monoinsaturado polimerizable mediante radicales libres en una proporción total de 2 a 20% en peso y al menos un monómero aromático en una proporción total de 10 a 50% en peso, en la que el % en peso en cada caso se refiere a la suma de los pesos de las mezclas A y B. Uno cualquiera del al menos un monómero epoxi-funcional olefínicamente monoinsaturado polimerizable mediante radicales libres y el al menos un monómero aromático puede ser, independientemente uno de otro, constituyente de la mezcla A, de la al menos una mezcla B o de la mezcla A así como de la al menos una mezcla B.

15 20 Usando los látex ligantes acuosos, es posible formular composiciones de revestimiento acuosas que se distingan por propiedades reológicas particulares. En la práctica, las composiciones de revestimiento acuosas se distinguen por excelentes propiedades de corrimiento, es decir por una baja tendencia a experimentar corrimiento. Si las composiciones de revestimiento acuosas son composiciones de revestimiento que comprenden pigmentos con efectos especiales (pigmentos con efecto escamas), estas composiciones se distinguen por un excelente desarrollo del efecto especial (excelente orientación de las escamas), por ejemplo, un excelente efecto metálico. Es de destacar la ausencia completa o virtualmente completa de una tendencia hacia la formación de moteados (formación de nubes). Comparadas con las composiciones de revestimiento acuosas que se describen en el documento WO 2006/118974, las composiciones de revestimiento acuosas que comprenden los látex ligantes acuosos exhiben una mejor pureza del color. Lo mismo es verdad con respecto a los revestimientos aplicados con las composiciones de revestimiento acuosas.

25 30 Las capas de revestimiento base de base acuosa se producen mezclando pigmentos con los látex ligantes acuosos y, en cada caso, con los siguientes constituyentes opcionales: ligantes adicionales, agentes de reticulación, cargas (agentes de extensión), aditivos de revestimiento convencionales y disolventes orgánicos.

35 40 Las capas de revestimiento base de base acuosa tienen un contenido de sólidos de, por ejemplo, 10 a 45% en peso, preferiblemente de 15 a 35% en peso. La relación en peso de contenido de pigmento al contenido de sólidos de resina es, por ejemplo, de 0,05:1 a 2:1, para capas de revestimiento base de base acuosa con efectos especiales es, por ejemplo, preferiblemente 0,06:1 a 0,6:1, para capas de revestimiento base de base acuosa de colores sólidos (de un único tono) es preferiblemente mayor, por ejemplo, 0,06:1 a 2:1, en cada caso relativa al peso de sólidos. Aparte de agua, al menos un pigmento, el contenido de sólidos de la resina, que comprende al menos un ligante introducido mediante un látex ligante acuoso, opcionalmente uno o más ligantes adicionales diferentes del mismo y opcionalmente uno o más agentes de reticulación, opcionalmente una o más cargas y opcionalmente uno o más disolventes orgánicos, las capas de revestimiento base de base acuosa en general también comprenden uno o más aditivos de revestimiento convencionales. El al menos un ligante introducido mediante un látex ligante acuoso y los ligantes adicionales opcionales que difieren del mismos forman el contenido de sólidos del ligante. La frase "opcionalmente ligantes adicionales que difieren del mismo" incluye no sólo resinas ligantes sino también resinas para molienda de pigmentos. El ligante introducido por un látex ligante acuoso puede ser el único ligante. Si, además del al menos un ligante introducido mediante un látex ligante acuoso, están también presentes ligantes adicionales que difieren del mismo, la proporción de los mismos en el contenido de sólidos del ligante es, por ejemplo, 20 a 80% en peso.

45 50 Ejemplos de ligantes que difieren de los ligantes introducidos mediante un látex ligante acuoso son ligantes diluibles en agua formadores de películas familiares para un experto en la técnica, tales como resinas de poliésteres diluibles en agua, resinas de copolímeros (met)acrílicos diluibles en agua o híbridos de poliésteres/copolímeros (met)acrílicos diluibles en agua y resinas de poliuretanos o híbridos de poliuretanos/copolímeros (met)acrílicos diluibles en agua. Éstos pueden ser resinas reactivas o no funcionales.

55 60 Las capas de revestimiento base de base acuosa pueden ser autosecantes (secadas físicamente), auto-reticulables o externamente reticulables. Por consiguiente, las capas de revestimiento base de base acuosa pueden comprender agentes de reticulación, tales como, por ejemplo, poliisocianatos libres o bloqueados o amino resinas, por ejemplo, resinas de melamina. La selección de los agentes de reticulación opcionalmente usados depende del tipo de grupos reticulables en los ligantes y es familiar para un experto en la técnica. Los agentes de reticulación pueden usarse individualmente o en combinación. La relación de mezclado de sólidos de agente de reticulación a sólidos de ligante suma, por ejemplo, 10:90 a 40:60, preferiblemente 20:80 a 30:70.

ES 2 345 221 T3

Las capas de revestimiento base de base acuosa comprenden pigmentos de revestimiento convencionales, por ejemplo, pigmentos con efectos especiales y/o pigmentos seleccionados de entre pigmentos blancos, coloreados o negros.

- 5 Ejemplos de pigmentos con efectos especiales son los pigmentos convencionales que imparten al revestimiento un color y/o ligero cambio de tono dependiente del ángulo de observación, tales como los pigmentos metálicos, por ejemplo, fabricados de aluminio, cobre u otros metales, pigmentos de interferencia tales como, por ejemplo, pigmentos metálicos revestidos con óxidos metálicos, por ejemplo, aluminio revestido con óxido de hierro, mica revestida tal como, por ejemplo, mica revestida con dióxido de titanio, pigmentos que producen un efecto de grafito, óxido de hierro en forma de escamas, pigmentos tipo cristales líquidos, pigmentos de óxido de aluminio revestido, pigmentos de dióxido de silicio revestido.
- 10

- Ejemplos de pigmentos blancos, coloreados y negros son los pigmentos orgánicos e inorgánicos convencionales conocidos por un experto en la técnica, tales como, por ejemplo, dióxido de titanio, pigmentos de óxido de hierro, negro de humo, azo pigmentos, pigmentos de ftalocianina, pigmentos de quinacridona, pigmentos de pirrolpirrol, pigmentos de perileno.

- 15 Las capas de revestimiento base de base acuosa también pueden comprender cargas, por ejemplo, en proporciones de 0 a 30% en peso relativas al contenido de sólidos de la resina. Las cargas no constituyen parte del contenido de pigmentos. Ejemplos son sulfato de bario, caolín, talco, dióxido de silicio, silicatos estratificados.

- 20 Los pigmentos con efectos especiales se introducen en general inicialmente en forma de una pasta convencional comercial acuosa o no acuosa, opcionalmente combinada con disolventes orgánicos y aditivos preferiblemente diluyibles en agua, y a continuación se mezclan con el ligante acuoso. Los pigmentos pulverulentos con efectos especiales 25 pueden procesarse en primer lugar con disolventes orgánicos y aditivos preferiblemente diluyibles en agua para dar una pasta.

- 25 Los pigmentos blancos, coloreados y negros y/o las cargas pueden, por ejemplo, molerse en una proporción del ligante acuoso. La molienda también puede preferiblemente ocurrir en una resina especial en pasta diluyible en agua. A continuación, la formulación se constituye con la proporción restante del ligante acuoso o de la resina acuosa en forma de pasta.

- 30 Las capas de revestimiento base de base acuosa pueden comprender aditivos de revestimiento convencionales en cantidades convencionales, por ejemplo, de 0,1 a 5% en peso, relativas a su contenido de sólidos. Ejemplos son agentes de neutralización, agentes antiespumantes, agentes humectantes, promotores de la adhesión, catalizadores, agentes de nivelación, agentes anticráteres, espesantes y agentes estabilizantes frente a la luz.

- 35 Las capas de revestimiento base de base acuosa pueden comprender disolventes convencionales de revestimiento, por ejemplo, en una proporción de preferiblemente menos que 20% en peso, particularmente preferiblemente de menos que 15% en peso. Estos son disolventes convencionales de revestimiento, los cuales, por ejemplo, pueden originarse en la producción de los ligantes o se añaden separadamente. Ejemplos de tales disolventes son alcoholos mono o polihídricos, por ejemplo, propanol, butanol, hexanol; glicol éteres o ésteres, por ejemplo, dietilenglicol dialquil éter, dipropilenglicol dialquil éter, en cada caso con alquilo de C1-6, etoxipropanol, etilenglicol monobutil éter; glicoles, por ejemplo, etilenglicol, propilenglicol y sus oligómeros; N-alquilpirrolidonas, tales como, por ejemplo, N-metilpirrolidona; cetonas tales como metil etil cetona, acetona, ciclohexanona e hidrocarburos aromáticos o alifáticos.

- 40 Las capas de revestimiento base de base acuosa se usan para la producción de la capa de revestimiento que imparte el color y/o el efecto especial dentro del revestimiento de dos capas revestimiento base/revestimiento transparente. Las capas de revestimiento base de base acuosa pueden aplicarse por métodos convencionales. Preferiblemente se aplican por pulverización hasta un espesor de película seca de, por ejemplo, 8 a 40 µm; para capas de revestimiento base de base acuosa de efectos especiales el espesor de la película seca es, por ejemplo, 8 a 25 µm, mientras que para capas de revestimiento base de base acuosa de colores sólidos preferiblemente es mayor, por ejemplo, 10 a 40 µm. Preferiblemente, la aplicación transcurre mediante un procedimiento húmedo sobre húmedo, es decir después de una fase de evaporación rápida, por ejemplo, a 20 a 80°C, las capas de revestimiento base de base acuosa se revisten con un revestimiento transparente hasta un espesor de película seca de preferiblemente 30 a 60 µm y se secan o reticulan conjuntamente con la última a temperaturas de, por ejemplo, 20 a 150°C. Las condiciones de secado son determinadas por el sistema de revestimiento transparente usado. Con fines de reparación son preferidas temperaturas de, por ejemplo, 20 a 80°C. Para el fin de revestimiento de producción en masa, se prefieren temperaturas de por encima de 100°C, por ejemplo, de por encima de 110°C.

- 45 Todos los revestimientos transparentes conocidos son en principio adecuados como el revestimiento transparente. En la presente memoria, los revestimientos transparentes utilizables son los revestimientos transparentes que contienen disolventes tanto de un componente (1 envase) como de dos componentes (2 envases), revestimientos transparentes diluyibles en agua de 1 ó 2 envases, revestimientos transparentes en polvo o suspensiones acuosas de revestimientos transparentes en polvo.

ES 2 345 221 T3

Los revestimientos de múltiples capas producidos de esta manera puede aplicarse sobre varios tipos de sustratos. Los sustratos son en general de metal o de plástico. Con frecuencia están prerrevestidos, es decir a los sustratos de plástico se les puede, por ejemplo, dar una capa de imprimación de plástico, los sustratos metálicos tienen en general una capa de imprimación aplicada electroforéticamente y opcional y adicionalmente una o más capas de revestimiento, tales como, por ejemplo, una capa de imprimación de acabado superficial (capa de carga). En general, estas capas se curan.

Los revestimientos de múltiples capas obtenidos con las capas de revestimiento base de base acuosa cumplen los requisitos convencionales actuales exigidos a los revestimientos para automoción. Por consiguiente, las capas de revestimiento base de base acuosa son adecuadas para revestimientos originales y de reparación de vehículos pero, sin embargo, también pueden usarse en otros sectores, por ejemplo, revestimiento de plásticos, en particular revestimiento de piezas para vehículos.

15 Ejemplos

Ejemplos 1-7

Preparación de látex ligantes acuosos

20 Se cargó un reactor con 688 pep (partes en peso) de agua desionizada y 16 pep de Rhodapex EST30 (tensioactivo aniónico disponible en Rhodia; 30% en peso en agua). La carga de agua y tensioactivo se calentó a 80°C en atmósfera de nitrógeno y se mantuvo a esa temperatura a lo largo de la reacción. Se preparó separadamente una primera emulsión de monómeros que consistía en los ingredientes listados en la tabla 1. Se añadió al contenido del reactor una disolución de 3,2 pep de peroxodisulfato de amonio (APS) en 100 pep de agua desionizada y a continuación se añadió al contenido del reactor la primera emulsión de monómeros antes de 90 minutos. Después de introducir toda la primera emulsión de monómeros, el contenido del reactor se mantuvo durante una hora adicional a 80°C, durante la cual se prepararon separadamente una segunda emulsión agitada de monómeros que consistía en los ingredientes listados en la tabla 1 y una disolución de 13 pep de 2-amino-2-metil-1-propanol (90% en peso en agua) en 98 pep de agua desionizada. La disolución acuosa de 2-amino-2-metil-1-propanol se añadió lentamente a la mezcla de reacción y a continuación se añadió lentamente al contenido del reactor una disolución de 1,1 pep de peroxodisulfato de amonio (APS) en 70 pep de agua desionizada. A continuación, se añadió al contenido del reactor la segunda emulsión de monómeros antes de 90 minutos. Después de terminar la adición, el contenido del reactor se mantuvo a 80°C durante una hora adicional. El látex ligante acuoso obtenido se enfrió a continuación a temperatura ambiente.

35

TABLA 1

40

	1	2	3	4	5	6	7
45 Ingredientes de la primera emulsión de monómeros (en pep) :							
50 Rhodapex EST30	45	45	45	45	45	45	45
55 Agua	349	349	349	349	349	349	349

60

65

ES 2 345 221 T3

	1	2	3	4	5	6	7
5 desionizada							
MMA	317	547	317	445	445	270	270
10 BA	317	87	317	189	189	189	189
15 STY	--	--	--	--	--	175	175
20 HEA	36	36	36	36	36	36	36
25 GMA	--	--	--	--	--	--	--
30 MAA	36	36	36	36	36	36	36
35 AMA	7	7	7	7	7	7	7
40	Ingredientes de la segunda emulsión de monómeros (en pep):						
45 Rhodapex EST30	15	15	15	15	15	15	15
50 Agua desionizada	378	378	378	378	378	378	378
55 MMA	377	377	604	504	452	332	277
60 BA	327	327	100	200	180	197	180
65 STY	--	--	--	--	--	175	175
GMA	--	--	--	--	72	--	72
AMA	7	7	7	7	7	7	7
Tg ^{*)}	10	40	40	40	40	40	40
55	*) Temperatura de transición vítrea (°C) calculada según la ecuación de Fox para un copolímero compuesto de una combinación de sólo los monómeros olefínicamente monoinsaturados de la primera y la segunda emulsión de monómeros.						
60	AMA, metacrilato de alilo						

BA, acrilato de butilo
 GMA, metacrilato de glicidilo
 HEA, acrilato de hidroxietilo
 MAA, ácido metacrílico
 MMA, metacrilato de metilo
 STY, estireno

15 Ejemplo 8

Preparación de una dispersión acuosa de ligante tipo poliuretano

20 Se calentaron a 90°C 1005 g de un poliéster de cadena lineal (compuesto de ácido adípico, ácido isoftálico y hexanodiol y que tenía un índice de hidroxilo de 102 mg KOH/g) y se añadieron 1,8 g de trimetilolpropano y 393 g de isoforona diisocianato. La reacción se llevó a cabo a 90°C hasta que el índice de NCO fue constante. Después de enfriar a 60°C, se añadió una disolución de 35,3 g de ácido dimetilolpropioníco, 26,1 g de trietilamina y 250 g de N-metilpirrolidona. Después de calentar a 80°C, la temperatura de reacción se mantuvo hasta que el índice de NCO fue constante. La carga se mezcló con una cantidad molar, basada en el contenido molar de NCO, de agua desionizada, y la disolución se mantuvo a 80°C, hasta que no se detectó más NCO. La carga se convirtió entonces en una dispersión acuosa que tuvo un contenido de sólidos de 35% en peso, añadiendo agua desionizada.

30 Ejemplos 9 a-g

Preparación de revestimientos base de base acuosa coloreados de plata

35 Se prepararon revestimientos base de base acuosa coloreados de plata mezclando los constituyentes listados en la tabla 2. Las proporciones están en pep. La tabla 2 también muestra los datos colorimétricos (índices a* rojo-verde y b* amarillo-azul según el sistema CIELab, véase DIN 6174) de revestimientos de múltiples capas preparados con revestimientos base de base acuosa.

40

(Tabla pasa a página siguiente)

45

50

55

60

65

ES 2 345 221 T3

TABLA 2

	Revestimientos base de base acuosa coloreados de plata 9							
	a ^{*)}	b ^{**)†}	c ^{**)†}	d ^{**)†}	e ^{**)†}	f ^{**)†}	g ^{**)†}	
5								
10	Constituyentes:							
15	BE	7,3	7,3	7,3	7,3	7,3	7,3	
20	Pasta de aluminio ¹⁾	5	5	5	5	5	5	
25	NMP	1,6	1,6	1,6	1,6	1,6	1,6	
30	Dispersión ligante del ejemplo 8	10,6	10,6	10,6	10,6	10,6	10,6	
35	Agua desionizada	10	10	10	10	10	10	
40	Látex ligante acuoso de ejemplo 1	13,7	--	--	--	--	--	
45	Látex ligante acuoso de ejemplo 2	--	13,7	--	--	--	--	
50	Látex ligante acuoso de ejemplo 3	--	--	13,7	--	--	--	
55	Látex ligante acuoso de ejemplo 4	--	--	--	13,7	--	--	
60	Látex ligante acuoso de ejemplo 5	--	--	--	--	13,7	--	
65	Látex ligante acuoso de ejemplo 6	--	--	--	--	13,7	--	
	Látex ligante acuoso de ejemplo 7	--	--	--	--	--	13,7	
	Agua desionizada	10	10	10	10	10	10	
	Composición estratificada de silicatos ²⁾	10	10	10	10	10	10	

ES 2 345 221 T3

	Revestimientos base de base acuosa coloreados de plata 9						
	a *)	b **)	c **)	d **)	e **)	f **)	g **)
Maprenal® MF 900 ³⁾	4,5	4,5	4,5	4,5	4,5	4,5	4,5
Agua desionizada	9	9	9	9	9	9	9
Espesante ⁴⁾	9	9	9	9	9	9	9
DMEA, disolución en agua al 10% en peso	2,9	2,9	2,9	2,9	2,9	2,9	2,9
BuOH	3	3	3	3	3	3	3
DEGMBE	3,4	3,4	3,4	3,4	3,4	3,4	3,4
a* (15°) (unidades) ⁵⁾	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0	0
a* (105°) (unidades) ⁵⁾	-0,9	-0,9	-0,8	-0,9	-0,8	-0,7	-0,7
b* (15°) (unidades) ⁵⁾	1,1	1	0,9	1	0,9	-0,2	-0,3
b* (105°) (unidades) ⁵⁾	-1,8	-1,6	-1,7	-1,6	-1,5	-0,9	-0,8
*) Ejemplo comparativo							
**) Según la invención							
BE, Butoxietanol							
BuOH, n-Butanol							
DEGMBE, Dietilenglicol monobutil éter							
DMEA, Dimetiletanolamina							
NMP, N-Metil pirrolidona							
¹⁾ Mezcla de 50 pep de BE con 50 pep de Stapa Hydrolac® WHH 2154 de Eckart.							
²⁾ Mezcla de 3 pep de Optigel® SH de Südchemie, 3 pep de polipropilenglicol 900 y 94 pep de agua desionizada.							
³⁾ Resina de melamina de Surface Specialties.							
⁴⁾ Mezcla de 33 pep de Viscalex HV 30 de Allied Colloids, 2,5 pep de DMEA y 64,5 pep de agua desionizada.							
⁵⁾ Cada una de las capas de revestimiento base de base							

5 acuosa se aplicaron a paneles de ensayo de acero a los que
 se había aplicado un prerrevestimiento que consistía en
 una capa de imprimación EDC y una capa de acabado
 superficial en un espesor de película seca de 14 μm .
 10 Después de dejar evaporar durante 5 minutos a 20°C y 5
 minutos adicionales a 80°C, cada uno de los paneles de
 15 ensayo fue revestido por pulverización con un
 revestimiento transparente comercial de poliuretano de dos
 componentes hasta un espesor de película seca de 40 μm y
 20 después de dejar evaporar durante 5 minutos a 20°C se
 cocieron durante 20 minutos a una temperatura de 140°C.

25 Se midieron los índices a^* y b^* a un ángulo de iluminación de 45 grados para los ángulos perpendicular y de ob-
 servación al especular de 15 y 105 grados con el instrumento X-Rite MA 68 vendido por la firma X-Rite Incorporated,
 Grandeville, Michigan, U.S.A. (iluminación con alumbrado estándar D65).

30 Ejemplos 10 a-g

Preparación de revestimientos base negros de base acuosa

35 Se prepararon los revestimientos base negros de base acuosa 10 a-g mezclando los constituyentes listados en la
 tabla 3. Las proporciones están en pep. La tabla 3 también muestra datos colorimétricos (índices L^* brillo, a^* rojo-
 verde y b^* amarillo-azul según el sistema CIELab, véase DIN 6174) de revestimientos de múltiples capas preparados
 con revestimientos base de base acuosa. Además, la tabla 3 muestra los índices de azabache M_c calculados a partir de
 los valores triestímulo X, Y, Z.

40

(Tabla pasa a página siguiente)

45

50

55

60

65

ES 2 345 221 T3

TABLA 3

	Revestimientos base negros de base acuosa 10						
	a*)	b**)	c**)	d**)	e**)	f**)	g**)
Constituyentes:							
Dispersión ligante del ejemplo 8	15,5	15,5	15,5	15,5	15,5	15,5	15,5
Agua desionizada	10	10	10	10	10	10	10
Látex ligante acuoso de ejemplo 1	12	--	--	--	--	--	--
Látex ligante acuoso de ejemplo 2	--	12	--	--	--	--	--
Látex ligante acuoso de ejemplo 3	--	--	12	--	--	--	--
Látex ligante acuoso de ejemplo 4	--	--	--	12	--	--	--
Látex ligante acuoso de ejemplo 5	--	--	--	--	12	--	--
Látex ligante acuoso de ejemplo 6	--	--	--	--	--	12	--
Látex ligante acuoso de ejemplo 7	--	--	--	--	--	--	12
Agua desionizada	10	10	10	10	10	10	10
Cymel® 325 ¹⁾	4,5	4,5	4,5	4,5	4,5	4,5	4,5
Agua desionizada	16	16	16	16	16	16	16
Espesante ²⁾	7	7	7	7	7	7	7
DMEA, disolución al 10% en peso	3,5	3,5	3,5	3,5	3,5	3,5	3,5
en agua							
Surfynol® 104 (50% en peso en BE) ³⁾	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5

ES 2 345 221 T3

	Revestimientos base negros de base acuosa 10							
	a ^{*)}	b ^{**)†}	c ^{**)†}	d ^{**)†}	e ^{**)†}	f ^{**)†}	g ^{**)†}	
5	BE	10	10	10	10	10	10	
10	Dispersión de negro de humo ⁴⁾	10	10	10	10	10	10	
15								
20	Brillo L* (unidades) ⁵⁾	2,00	1.85	1.84	1,89	1,77	1,45	1,44
25	a* (unidades) ⁵⁾	0,01	-	-	-	-	-	-
30			0,08	0,08	0,08	0.26	0,10	0,12
35	b* (unidades) ⁵⁾	0,10	-	-	-	-	-	-
40			0,10	0,08	0,15	0.22	0.31	0.45
45	M _c (unidades) ⁵⁾	264	269	271	270	275	285	288
50	<p>^{*)} Ejemplo comparativo</p> <p>^{**)†} Según la invención</p> <p>1) Resina de melamina de Cytec.</p> <p>2) Mezcla de 33 pep de Viscalex HV 30 de Allied Colloids, 2,5 pep de DMEA y 64,5 pep de agua desionizada.</p> <p>3) Agente antiespumante de Air Products.</p> <p>4) Mezcla de 15 pep de negro de humo, 10 pep de tensioactivo no iónico, 22 pep de DMEA y 53 pep de agua desionizada.</p> <p>5) Cada una de las capas de revestimiento base de base acuosa se aplicaron a paneles de ensayo de acero a los que se había aplicado un prerrevestimiento que consistía en una capa de imprimación EDC y una capa de acabado superficial hasta en un espesor de película seca de 16 µm. Despues de dejar evaporar durante 5 minutos a 20°C y 5 minutos adicionales a 80°C, cada uno de los paneles de ensayo fue revestido por pulverización con un revestimiento transparente comercial de poliuretano de dos componentes hasta un espesor de película seca de 40 µm y</p>							
55								
60								
65								

ES 2 345 221 T3

después de dejar evaporar durante 5 minutos a 20°C se cocieron durante 20 minutos a una temperatura de 140°C.

5

Se midieron los índices L*, a* y b* a un ángulo de iluminación de 45 grados para los ángulos perpendicular y de observación al especular de 45 grados con el instrumento X-Rite MA 68 vendido por la firma X-Rite Incorporated, Grandeville, Michigan, U.S.A. (iluminación con alumbrado estándar D65). Los valores triestímulo X, Y, Z se obtuvieron por la misma medida colorimétrica.

10 El índice de azabache M_c se calculó según la ecuación:

15

$$M_c = 100 [\log(X_n/X) - \log(Z_n/Z) + \log(Y_n/Y)].$$

20 Ejemplos 11 a-g

Preparación de revestimientos base de base acuosa con un tono de color azul mica

25 Se prepararon los revestimientos base de base acuosa 11 a-g con un tono de color azul mica mezclando los constituyentes listados en la tabla 4. Las proporciones están en pep. La tabla 4 también muestra datos colorimétricos (croma C* según CIELab, véase DIN 6174) de revestimientos de múltiples capas preparados con revestimientos base de base acuosa.

30

TABLA 4

		Revestimientos base de base acuosa 11						
		a ^{*)}	b ^{**)*)}	c ^{**)*)}	d ^{**)*)}	e ^{**)*)}	f ^{**)*)}	g ^{**)*)}
Constituyentes:								
45	Dispersión ligante del ejemplo 8	15,5	15,5	15,5	15,5	15,5	15,5	15,5
50	Agua desionizada	10	10	10	10	10	10	10

55

60

65

ES 2 345 221 T3

		Revestimientos base de base acuosa 11						
		a *)	b **)	c **)	d **)	e **)	f **)	g **)
5	Látex ligante acuoso de ejemplo 1	12	--	--	--	--	--	--
10	Látex ligante acuoso de ejemplo 2	--	12	--	--	--	--	--
15	Látex ligante acuoso de ejemplo 3	--	--	12	--	--	--	--
20	Látex ligante acuoso de ejemplo 4	--	--	--	12	--	--	--
25	Látex ligante acuoso de ejemplo 5	--	--	--	--	12	--	--
30	Látex ligante acuoso de ejemplo 6	--	--	--	--	--	12	--
35	Látex ligante acuoso de ejemplo 7	--	--	--	--	--	--	12
40	Agua desionizada	10	10	10	10	10	10	10
45	Cymel® 325	4,5	4,5	4,5	4,5	4,5	4,5	4,5
50	Agua desionizada	12,5	12,5	12,5	12,5	12,5	12,5	12,5
55	Espesante ¹⁾	7	7	7	7	7	7	7
60	DMEA, disolución en agua al 10% en peso	3,5	3,5	3,5	3,5	3,5	3,5	3,5
65	Surfynol® 104 (50% en peso en BE)	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5
	BE	10	10	10	10	10	10	10
	Suspensión de mica ²⁾	11	11	11	11	11	11	11
	Dispersión de negro de humo ³⁾	3	3	3	3	3	3	3

ES 2 345 221 T3

5	Revestimientos base de base acuosa 11							
10		a ^{*)}	b ^{**)}	c ^{**)}	d ^{**)}	e ^{**)}	f ^{**)}	g ^{**)}
15	Croma C* 15° (unidades) 4)	34,3	34,5	34,4	34,5	34,7	36,1	36,4
20	^{*)} Ejemplo comparativo							
25	^{**)} Según la invención							
30	¹⁾ Mezcla de 33 pep de Viscalex HV 30 de Allied Colloids, 2,5 pep de DMEA y 64,5 pep de agua desionizada.							
35	²⁾ Mezcla de 40 pep de Iriodin® 9221 SW de Merck, 10 pep de BE y 40 pep de agua desionizada.							
40	³⁾ Mezcla de 15 pep de negro de humo, 10 pep de tensioactivo no iónico, 22 pep de DMEA y 53 pep de agua desionizada.							
45	⁴⁾ Cada una de las capas de revestimiento base de base acuosa se aplicaron a paneles de ensayo de acero a los que se había aplicado un prerrevestimiento que consistía en una capa de imprimación EDC y una capa de acabado superficial en un espesor de película seca de 16 µm. Después de dejar evaporar durante 5 minutos a 20°C y 5 minutos adicionales a 80°C, cada uno de los paneles de ensayo fue revestido por pulverización con un revestimiento transparente comercial de poliuretano de dos componentes hasta un espesor de película seca de 40 µm y después de dejar evaporar durante 5 minutos a 20°C se cocieron durante 20 minutos a una temperatura de 140°C.							
50								

55

Se midió el croma C* a un ángulo de iluminación de 45 grados para el ángulo perpendicular y de observación de 15 grados al especular con el instrumento X-Rite MA 68 vendido por la firma X-Rite Incorporated, Grandeville, Michigan, U.S.A. (iluminación con alumbrado estándar D65).

60

65

REIVINDICACIONES

5 1. Un procedimiento para la producción de revestimientos de dos capas tipo revestimiento base/revestimiento transparente usando una composición de revestimiento acuosa como capa de revestimiento base de base acuosa, en el que dicha composición de revestimiento acuosa se produce usando un látex ligante acuoso producido por polimerización en emulsión en múltiples etapas en la fase acuosa, que comprende las etapas sucesivas:

10 1) polimerización por radicales libres de una mezcla A de monómeros olefínicamente insaturados polimerizables por radicales libres, que al menos comprende un monómero olefínicamente monoinsaturado con al menos un grupo ácido en una proporción correspondiente a un índice de acidez de la mezcla A de 10 a 100 mg de KOH/g y 0,5 a 5% en peso de al menos un monómero olefínicamente poliinsaturado, en la fase acuosa,

15 2) neutralización de grupos ácidos del polímero formado en la etapa 1) del procedimiento, y

20 3) polimerización por radicales libres de al menos una mezcla B de monómeros olefínicamente insaturados polimerizables por radicales libres, que al menos comprende un monómero olefínicamente monoinsaturado con al menos un grupo ácido en una proporción correspondiente a un índice de acidez de la mezcla B o de cada una de las mezclas B de 0 a por debajo de 5 mg de KOH/g, al menos un monómero olefínicamente monoinsaturado con al menos un grupo hidroxilo en una proporción correspondiente a un índice de hidroxilo de la mezcla B o de cada una de las mezclas B de 0 a por debajo de 5 mg de KOH/g y al menos un monómero olefínicamente poliinsaturado en una proporción de 0,5 a 5% en peso, relativa a la mezcla B o de cada una de las mezclas B, en presencia del producto obtenido en la etapa 2) del procedimiento,

25 en el que la composición de monómeros de las mezclas A y B se selecciona de tal manera que la temperatura de transición vítrea (T_g) calculada de un copolímero compuesto de una combinación de solo los monómeros olefínicamente monoinsaturados de las mezclas A y B está en el intervalo de 30 a 100°C, en el que la relación en peso de la mezcla A a la al menos una mezcla B es de 15:85 a 85:15 y en el que la neutralización no se comienza en la etapa 2) del procedimiento hasta que haya finalizado la polimerización de al menos el 90% en peso de los monómeros de la mezcla A.

30 2. El procedimiento según la reivindicación 1, en el que la mezcla A comprende al menos un monómero olefínicamente monoinsaturado polimerizable mediante radicales libres con al menos un grupo hidroxilo en una proporción correspondiente a un índice de hidroxilo de la mezcla A de por debajo de 60 mg de KOH/g.

35 3. El procedimiento según la reivindicación 1 ó 2, en el que sólo se usa una mezcla B.

40

45

50

55

60

65