

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 966 838**

51 Int. Cl.:

C09D 5/02	(2006.01)	C08G 18/66	(2006.01)
C09D 17/00	(2006.01)	C08G 18/42	(2006.01)
C09D 133/14	(2006.01)	C08G 18/75	(2006.01)
C09D 175/06	(2006.01)	C08G 18/67	(2006.01)
C08F 290/14	(2006.01)		
C08G 18/08	(2006.01)		
C08G 18/10	(2006.01)		
C08G 18/24	(2006.01)		
C08G 18/32	(2006.01)		
C08G 18/34	(2006.01)		

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **15.07.2020** **PCT/EP2020/070019**

87 Fecha y número de publicación internacional: **04.02.2021** **WO21018594**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **15.07.2020** **E 20737497 (6)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **06.09.2023** **EP 4004125**

54 Título: **Sistema mixto para la fabricación de agentes acuosos de recubrimiento con bajo COV**

30 Prioridad:

31.07.2019 EP 19189323

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
24.04.2024

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

STEFFENS, ALEXANDRA;
LETTMANN, BERNHARD;
RADEMACHER, JOSEF y
HOFFMANN, PETER

74 Agente/Representante:

CARVAJAL Y URQUIJO, Isabel

ES 2 966 838 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

Sistema mixto para la fabricación de agentes acuosos de recubrimiento con bajo COV

La presente invención se refiere a un sistema mixto para la fabricación de agentes acuosos de recubrimiento de por lo menos una pasta A de pigmento acuosa, que comprende por lo menos un pigmento coloreado, y por lo menos un
5 componente B libre de pigmento, que comprende una dispersión de microgel a base de acrilato con una temperatura T_g de transición vítrea de 50 a 60 °C, en donde tanto la pasta A de pigmento acuosa como también el componente B exhiben en cada caso un valor de COVs menor o igual a 250 g/l.

Además, la presente invención se refiere a un procedimiento para la fabricación de agentes acuosos de recubrimiento con un contenido de COVs de 0 a 250 g/l, en particular de 100 a 250 g/l, en el cual los componentes A y B individuales
10 son almacenados separadamente y son mezclados justo antes de la aplicación al agente acuoso de recubrimiento.

Finalmente, la presente invención se refiere al uso de un sistema mixto de acuerdo con la invención para la fabricación de agentes acuosos de recubrimiento para el barnizado de reparación y/o para el recubrimiento de carrocerías de automóviles y/o partes plásticas.

Estado de la técnica

Los procedimientos comunes para la reparación de sitios con defectos en un barnizado, dado el caso, de varias capas, comprende la limpieza y esmerilado meticulosos, dado el caso aplicación de masilla y relleno a los sitios defectuosos. Después de ello se atomizan barnices que dan efecto, como por ejemplo barnices base metálicos, o unilacas, sobre el sitio defectuoso, dado el caso, después de otro tratamiento previo, que usualmente cubre las zonas circundantes. Después del secado del recubrimiento así fabricado, sobre el recubrimiento y las partes adyacentes se atomiza un
20 barniz claro y después de, dado el caso, un tiempo necesario de aireación se seca el recubrimiento de barniz claro junto con las capas aplicadas anteriormente, preferiblemente a temperaturas entre 15 y 80 °C.

Como barnices de efecto y/o unilacas aplicadas en el procedimiento de dos capas para la reparación de los sitios defectuosos, se utilizan usualmente barnices bajos en sólidos que, aparte de aglutinantes, contienen pigmentos de color y/o que dan efecto así como una elevada proporción de mezclas de solventes orgánicos.

Debido a los diferentes requerimientos sobre el sistema, actualmente no es posible el uso de los sistemas que pueden diluirse en agua utilizados en el ámbito del barnizado, en el campo del barnizado de reparación. De este modo, por ejemplo los barnices base metálicos que pueden diluirse en agua usados para el barnizado en serie (primer barnizado de vehículos) no exhiben ninguna estabilidad suficiente al almacenamiento para el ámbito del barnizado de reparación, puesto que para estos barnices que pueden diluirse en agua se presentan problemas en la estabilidad en el gaseado (formación de hidrógeno por reacción de agua con el bronce de aluminio) y/o estabilidad del efecto. Ambos perjudican de manera sostenida el matiz de color o el brillo de los recubrimientos resultantes. Además, usualmente estos sistemas contienen agentes de entrecruzamiento, que no son usados en sistemas para el barnizado de reparación. Por ello, estos sistemas no son usados en el barnizado de reparación.

Por motivos económicos, para el mejoramiento de la seguridad en el trabajo (protección contra el fuego) y para disminuir la carga al medio ambiente durante el secado de las películas de barniz, también en el campo del barnizado de reparación se persigue suministrar recubrimientos novedosos que, en comparación con el estado de la técnica, exhiban bajo contenido de COV (compuestos orgánicos volátiles), de modo que durante la fabricación de los correspondientes barnizados de varias capas ocurran pocas emisiones de COV y con ello pueda configurarse la fabricación amigable con el medio ambiente.

Por un lado, puede alcanzarse una disminución del contenido de COVs mediante la elevación del contenido de sólidos del agente de recubrimiento. Mediante el cambio de sistemas de barniz base de sólidos medios con una proporción de sólidos de 20-30 % a los denominados sistemas de barniz base con altos sólidos con una proporción de sólidos mayor que 35 % en el estado apto para la aplicación (viscosidad de atomización) puede alcanzarse una reducción significativa de COV durante el procesamiento. Lo mismo es válido para el uso de barnices transparentes con altos sólidos (barnices transparentes con elevado contenido de sólidos de hasta 45 % o más, a viscosidad de atomización).

Por otro lado, puede alcanzarse una disminución del contenido de COVs mediante el uso de componentes acuosos para la fabricación del agente de cobertura o de recubrimiento.

Aparte del aspecto de la amigabilidad con el medio ambiente, es de importancia central que simultáneamente se conserven otras propiedades tecnológicas y también las propiedades estéticas de agentes de recubrimiento así como de barnizados de varias capas fabricados a partir de ellos. De este modo, el resultado del barnizado debería ser óptica y tecnológicamente comparable con un primer barnizado calcinado, a pesar de las diferencias esenciales en las condiciones marco.

Justo en el ámbito de barnizado de reparación de autos, para la reparación de sitios defectuosos es importante que los agentes de recubrimiento usados para la reparación exhiban los mismos o al menos aproximadamente los mismos

tonos de color que el recubrimiento del barnizado OEM en serie, con lo cual después de la reparación no es reconocible que ha tenido lugar una reparación principal.

En principio existe la posibilidad de que ya directamente el fabricante de barniz suministre el correspondiente agente de recubrimiento, con el tono de color deseado. Sin embargo, es una desventaja que frecuentemente se requieren en cada caso solo pequeñas cantidades de él para la reparación, y los correspondientes agentes de recubrimiento manufacturados sin embargo frecuentemente no son estables al almacenamiento al menos durante un periodo prolongado de tiempo, como por ejemplo un periodo de tiempo de más de 12 meses. Por motivos económicos un procedimiento así es desventajoso.

Por ello se ha mostrado que es ventajosa la fabricación individual de agentes de recubrimiento, en el ámbito del barnizado de reparación de autos. Con este propósito se ponen a disposición correspondientes sistemas mixtos que comprenden diferentes componentes, que son mezclados mutuamente en forma individual, dependiendo del requerimiento, para fabricar el correspondiente agente de recubrimiento. Esta fabricación a partir de un sistema mixto tiene como ventaja que no tiene que fabricarse y aprovisionarse individualmente cada tono de color y que con ello se disminuyen los costes de producción, distribución y almacenamiento. Al respecto es esencial que los componentes del sistema mixto exhiban una suficiente estabilidad al almacenamiento (por lo menos 12 meses).

A partir del documento de divulgación DE 41 10 520 A1 se conoce un sistema mixto que comprende diferentes colores A base libres de agua y por lo menos un componente B que contiene agua, libre de pigmento. Incluso, mediante ello puede disminuirse el contenido de COVs del agente de recubrimiento fabricado a partir de este sistema mixto, aunque el barniz listo para atomizar exhibe además un muy elevado contenido de COVs de 319 a 420 g/l.

El documento de divulgación EP 1 183 313 A1 divulga un sistema mixto en el cual el pigmento de efecto está contenido en un color base libre de agua. Este sistema mixto contiene además colores base acuosos con pigmentos coloreados, así como un barniz mixto acuoso. También en este caso el color base libre de agua, que comprende pigmentos de efecto, exhibe un muy elevado contenido de COVs.

A partir de los documentos de divulgación EP 0 608 773 A1, EP 0 706 543 A1 y EP 0 614 951 A1 se conocen en cada caso sistemas modulares, que exhiben un módulo de color que contiene por lo menos 20 % en peso de agua, y un barniz mixto acuoso libre de pigmento. También este módulo de color exhibe todavía un contenido de solvente relativamente elevado.

Además, en el documento de divulgación EP 0 468 293 A1 se describen barnices acuosos a base de diferentes elementos constitutivos. Sin embargo, es necesario que el elemento constitutivo de efecto sea libre de agua. Por ello, también el agente de recubrimiento listo para aplicación exhibe todavía un contenido de COVs más bien elevado, de 330 a 340 g/l.

Objetivo y solución

En consecuencia, fue objetivo de la presente invención suministrar un sistema mixto, en donde todos los componentes del sistema mixto exhiben un contenido de COVs de máximo 250 g/l. En particular este sistema mixto debería hacer posible la fabricación de agentes acuosos de recubrimiento, que sean adecuados para el barnizado de reparación, en particular de sitios defectuosos en carrocerías de automóvil. Al respecto, debería garantizarse una elevada exactitud en el tono de color del agente acuoso de recubrimiento, para poder ajustar de modo tan exacto y reproducible como sea posible, así el tono de color deseado, sin medidas costosas por parte de quien barniza. Esto significa que las pastas acuosas de pigmento usadas para la construcción de este sistema mixto tienen que exhibir una muy buena estabilidad al almacenamiento (> 24 meses).

Simultáneamente, no debería influirse negativamente en el resto de propiedades del recubrimiento, como por ejemplo la adherencia al barnizado original. El problema de la adherencia es evidente en particular entonces cuando se abandonan al clima exterior los sustratos recubiertos. Al respecto, el agente acuoso de recubrimiento, también después de ser abandonado al clima exterior, debería poseer todavía propiedades sobresalientes de adherencia. En particular no deberían ocurrir burbujas ni hinchazones.

Solución del objetivo

Los objetivos descritos anteriormente son logrados mediante los objetos reclamados en las reivindicaciones de patente, así como en las formas de realización de estos objetos preferidas descritas en la siguiente descripción.

Por ello, un primer objetivo de la presente invención es un sistema mixto para la fabricación de agentes acuosos de recubrimiento, que contiene

(a) por lo menos una pasta A de pigmento acuosa, que comprende por lo menos un pigmento (a-1) coloreado así como por lo menos un aglutinante (a-2) estabilizado de modo aniónico y/o por lo menos un aglutinante (a-3) estabilizado de modo no iónico y

(b) por lo menos un componente B libre de pigmento, que comprende por lo menos una dispersión (b-1) de microgel a base de acrilato, en donde el microgel a base de acrilato exhibe una temperatura T_g de transición vítrea de 50 a 60 °C,

5 en donde la pasta A de pigmento acuosa y el componente B libre de pigmento exhiben en cada caso un valor de COVs menor que o igual a 250 g/l.

El valor de COVs es definido en este caso como sigue: $\text{COV (g/l)} = (\text{peso total de los componentes volátiles (g)} - \text{peso total de agua (g)}) / (\text{volumen de agente de recubrimiento (L)} - \text{volumen de agua (L)})$. se enciende por componentes volátiles los compuestos presentes que a la temperatura de procesamiento, en particular a 20 °C, exhiben una presión de vapor de más de 10 Pascal (véase 31° BImSchV así como los correspondientes lineamientos sobre COV y leyes sobre COV de la UE). Además, se entiende por componentes volátiles los compuestos orgánicos, que exhiben un inicio de ebullición menor que o igual a 250 °C a una presión estándar de 101,3 kPa (véase lineamiento 2004/42/EG del Parlamento Europeo y del Consejo).

Además, es objetivo de la presente invención un procedimiento para la fabricación de agentes acuosos de recubrimiento con un contenido de COVs de 0 a 250 g/l, en particular de 100 a 250 g/l, mediante mezcla de por lo menos dos componentes acuosos, caracterizado porque se usa un sistema mixto de acuerdo con la invención y los agentes acuosos de recubrimiento son fabricados mediante mezcla de la pasta A de pigmento con el componente B libre de pigmento y dado el caso el componente C.

Además, la presente invención se refiere al uso de un sistema mixto de acuerdo con la invención para la fabricación de agentes acuosos de recubrimiento para el barnizado de reparación y/o para el recubrimiento de carrocerías de automóviles y/o partes plásticas.

Tanto los componentes individuales del sistema mixto de acuerdo con la invención como también los agentes acuosos de recubrimiento que pueden ser fabricados a partir del sistema mixto de acuerdo con la invención, exhiben en cada caso un contenido de COVs de máximo 250 g/l. Para alcanzar tal contenido de COVs, los componentes del sistema mixto de acuerdo con la invención contienen como solvente predominantemente agua, de modo que los solventes orgánicos están presentes sólo en pequeñas cantidades. Aparte de las ventajas económicas, esta proporción reducida de solvente conduce al mejoramiento de la seguridad en el trabajo (protección contra el fuego) y a la disminución de la carga al medio ambiente durante el secado de las películas de barniz.

A pesar del bajo contenido de COVs, los componentes individuales del sistema mixto de acuerdo con la invención muestran una estabilidad sobresaliente al almacenamiento. Además, se alcanza una elevada exactitud en el tono del color. Además, el agente acuoso de recubrimiento muestra un buen flujo, una buena absorción de sobreatomización así como una buena cobertura. Además, los barnizados de varias capas, que fueron fabricados a partir de los agentes acuosos de recubrimiento, exhiben propiedades mecánicas sobresalientes, en particular una buena adherencia al barnizado original así como una buena resistencia al agua condensada y adherencia ante el golpe de piedra.

Descripción detallada

El sistema mixto de acuerdo con la invención contiene por lo menos los componentes (a) y (b). En este caso, se entiende por componente, elementos constitutivos estables al almacenamiento, que pueden almacenarse por separado (elementos constitutivos mixtos), a partir de los cuales mediante mezcla se fabrica un agente acuoso de recubrimiento listo, que dado el caso puede ser ajustado a una viscosidad de aplicación. mediante la mezcla de los componentes individuales pueden obtenerse tonalidades de color deseadas ajustadas. los componentes pueden ser suministrados al aplicador por ejemplo en forma de un kit que contiene al menos los componentes (a) y (b).

Pueden suministrarse diferentes formas de realización de cada uno de los componentes (a) y (b). De esta manera surgen series, que pueden consistir en una o varias formas de realización de los componentes (a) y (b). De modo particular, preferiblemente se suministran de 1 a 100 diferentes formas de realización del componente (a) y de 1 a 6 diferentes formas de realización del componente (b).

Además, en el marco de la presente invención puede preverse también que el sistema mixto de acuerdo con la invención contenga otros componentes. Tales formas de realización son citadas a continuación en la descripción de los componentes (a) y (b).

Componente (a)

El componente (a) es una pasta A de pigmento acuosa, que comprende por lo menos un pigmento (a-1) coloreado así como por lo menos un aglutinante (a-2) estabilizado de modo aniónico y/o por lo menos un aglutinante (a-3) estabilizado de modo no iónico. La pasta A de pigmento exhibe un contenido de COVs menor o igual que 250 g/l.

La expresión "pasta acuosa de pigmento" es conocida por los expertos. Se refiere básicamente a una pasta de pigmento, que no se basa exclusivamente en solventes orgánicos. Entonces, una pasta de pigmento tal que se basa en solventes orgánicos contiene exclusivamente solventes orgánicos y no contiene agua para disolver y/o dispersar los componentes, o es una pasta en cuya fabricación no se añade explícitamente agua, sino que el agua llega a la

pasta solo en forma de impureza, humedad del aire y/o como solvente para aditivos especiales que dado el caso se usan. Una pasta así se denominaría - contrario a una pasta acuosa de pigmento - como basada en solvente o como "a base de solvente orgánico". Preferiblemente, en el marco de la presente invención se entiende "acuoso" de modo que la respectiva pasta de pigmento exhibe una proporción de por lo menos 20 % en peso, preferiblemente por lo menos 25 % en peso, de modo muy particular preferiblemente por lo menos 30 % en peso de agua, referida en cada caso a la cantidad total del solvente presente (es decir, agua y solvente orgánico). Entre ellos, preferiblemente la proporción de agua es de 60 a 100 % en peso, en particular 70 a 98 % en peso, de modo muy particular preferiblemente 75 a 95 % en peso, referido en cada caso a la cantidad total del solvente presente.

Respecto al término "aglutinante" se remite a Römpp Lexikon Lacke und Druckfarben, editorial Georg Thieme, Stuttgart, Nueva York, 1998, páginas 73 y 74, "Bindemittel".

Para elevar la aptitud para la dispersión en medio acuoso, el aglutinante (a-2) contiene determinados grupos, que mediante agentes neutralizantes pueden ser transformados en grupos aniónicos (grupos aniónicos potenciales), y el aglutinante (a-3) contiene determinados grupos no iónicos. En el marco de la presente invención, estos aglutinantes son denominados como aglutinante (a-2) estabilizado de modo aniónico o aglutinante (a-3) estabilizado de modo no iónico. Los grupos aniónicos, que pueden ser transformados en grupos aniónicos mediante agentes neutralizantes, son por ejemplo grupos ácido carboxílico, grupos ácido sulfónico y/o grupos ácido fosfónico, en particular grupos ácido carboxílico. Los grupos para la estabilización no iónica son preferiblemente grupos poli(oxialquilenos), en particular grupos poli(oxietileno) y/o grupos poli(oxipropileno).

Pigmento (a-1) de color:

Un experto está familiarizado con el término de los pigmentos coloreados. En el sentido de la presente invención, los términos "pigmento que da color" y "pigmento de color" son intercambiables. Una definición correspondiente de los pigmentos y otras especificaciones suyas son regulados en la norma DIN 55943 (fecha: octubre de 2001).

El pigmento coloreado es elegido preferiblemente de entre el grupo de pigmentos coloreados orgánicos y/o inorgánicos y/o materiales de relleno.

Los pigmentos coloreados usados de modo particular preferiblemente son elegidos de entre el grupo de (i) pigmentos monoazo como C.I. pigmento marrón 25, C.I. pigmentos naranja 5, 36 y 67, C.I. pigmentos naranja 5, 36 y 67, C.I. pigmentos rojo 3, 48:2, 48:3, 48:4, 52:2, 63, 112 y 170 así como C.I. pigmentos amarillo 3, 74, 151 y 183; (ii) pigmentos disazo, como C.I. pigmentos rojo 144, 166, 214 y 242, C.I. pigmentos rojo 144, 166, 214 y 242 así como C.I. pigmento amarillo 83; (iii) pigmentos de antraquinona, como C.I. pigmentos amarillo 147 y 177 así como C.I. pigmento violeta 31; (iv) pigmentos de bencimidazol, como C.I. pigmento naranja 64; (v) pigmentos de quinacridona, como C.I. pigmentos naranja 48 y 49, C.I. pigmentos rojo 122, 202 y 206 así como C.I. pigmento violeta 19; (vi) pigmentos de quinofalona, como C.I. pigmento amarillo 138; (vii) pigmentos de dicetopirrolpirrol, como C.I. pigmentos naranja 71 y 73 así como C.I. pigmentos rojo, 254, 255, 264 y 270; (viii) pigmentos de dioxazina, como C.I. pigmentos violeta 23 y 37; (ix) pigmentos de indantrona, como C.I. pigmento azul 60; (x) pigmentos de isoindolina, como C.I. pigmentos amarillo 139 y 185; (xi) pigmentos de isoindolinona, como C.I. pigmento naranja 61 así como C.I. pigmentos amarillo 109 y 110; (xii) pigmentos de complejos metálicos, como C.I. pigmento amarillo 153; (xiii) pigmentos de perinona, como C.I. pigmento naranja 43; (xiv) pigmentos de perileno, como C.I. pigmento negro 32, C.I. pigmentos rojo 149, 178 y 179 así como C.I. pigmento violeta 29; (xv) pigmentos de ftalocianina, como C.I. pigmento violeta 29, C.I. pigmentos azul 15, 15:1, 15:2, 15:3, 15:4, 15:6 y 16 así como C.I. pigmento verde 7 y 36; (xvi) negro anilina, como C.I. pigmento negro 1; (xvii) pigmentos de azometina; así como (xviii) sus mezclas.

Los pigmentos coloreados inorgánicos usados de modo particular preferiblemente son elegidos de entre el grupo de (i) pigmentos blancos, como dióxido de titanio (C.I. pigmento blanco 6), blanco de zinc, óxido de zinc coloreado, sulfuro de zinc, Litopon; (ii) pigmentos negros, como negro de óxido de hierro (C.I. pigmento negro 11), negro de hierro-manganeso, negro espinela (C.I. pigmento negro 27), negro de humo (C.I. pigmento negro 7); (iii) pigmentos coloreados, como verde ultramarina, azul ultramarina, azul de manganeso, violeta ultramarina, violeta de manganeso, rojo de óxido de hierro (C.I. pigmento rojo 101), rojo de molibdato (C.I. pigmento rojo 104), rojo ultramarina, marrón de óxido de hierro, marrón mixto, fases de espinela y corindón (C.I. pigmento marrón 24, 29 y 31), amarillo de óxido de hierro (C.I. pigmento amarillo 42), vanadato de bismuto (C.I. pigmento amarillo 184); así como (iv) sus mezclas.

Como ejemplos de pigmentos inorgánicos utilizados usualmente como materiales de relleno se mencionan dióxido de silicio transparente, harina de cuarzo, óxido de aluminio, hidróxido de aluminio, mica natural, tiza natural y precipitada y sulfato de bario.

Preferiblemente, el pigmento (a-1) coloreado es usado en determinadas cantidades totales. De modo particular preferiblemente la pasta A de pigmento acuosa contiene el por lo menos un pigmento (a-1) coloreado en una cantidad total de 0,08 a 50 % en peso, preferiblemente de 2,5 a 47 % en peso, referida al peso total de la pasta A de pigmento acuosa.

Aparte del por lo menos un pigmento (a-1) coloreado, las pastas A hoja de pigmento acuosas pueden contener además por lo menos un pigmento de efecto. Como pigmentos de efecto sirven aquellos pigmentos que causan un efecto decorativo en los recubrimientos de barniz y adicionalmente, aunque no exclusivamente, pueden causar un efecto que

da color. Los pigmentos de efecto se distinguen en particular por una estructura de plaquetas. Tales pigmentos de efecto son conocidos por los expertos y son descritos por ejemplo en Römpf-Lexikon Lacke und Druckfarben, editorial Georg Tieme, Stuttgart, Nueva York, 1998, páginas 176 y 451.

Los pigmentos de efecto preferidos son por ejemplo pigmentos de efecto metálico en forma de plaquetas como pigmentos de aluminio en forma de plaquetas, bronce de oro, bronce coloreado al fuego y/o pigmentos de óxido de hierro- aluminio, pigmentos de brillo perlino y/o pigmentos de óxido metálico-mica y/u otros pigmentos de efecto como grafito en forma de plaquetas, óxido de hierro en forma de plaquetas, pigmentos de efecto de varias capas de películas de PVD y/o pigmentos de polímero de cristal líquido. De modo particular se prefieren pigmentos de efecto metálico en forma de plaquetas, en particular pigmentos de aluminio en forma de plaquetas y/o pigmentos de mica-óxido metálico recubiertos.

En el mercado es obtenible una multiplicidad de estos pigmentos de efecto, que se diferencian por el tamaño de partícula, distribución de tamaño de partícula y forma de la partícula. Dependiendo del efecto deseado en la película de barniz, tiene lugar la elección de los pigmentos. En el marco de la presente invención es posible que las pastas acuosas de pigmento contengan sólo un pigmento (a-1) de efecto o también una mezcla de diferentes pigmentos (a-1) de efecto.

De acuerdo con la invención, preferiblemente las pastas A de pigmento acuosas contienen sin embargo 0 % en peso, referido al peso total de la pasta A de pigmento acuosa, de pigmentos de efecto.

Aglutinantes:

La pasta A de pigmento acuosa contiene por lo menos un aglutinante (a-2) estabilizado de modo aniónico y/o por lo menos un aglutinante (a-3) estabilizado de modo no iónico. Preferiblemente éstos están presentes en una cantidad total determinada. Preferiblemente, la pasta acuosa de pigmento contiene el por lo menos un aglutinante (a-2) estabilizado de modo aniónico y/o el por lo menos un aglutinante (a-3) estabilizado de modo no iónico, en particular una mezcla del aglutinante (a-2) estabilizado de modo aniónico descrito a continuación y del aglutinante (a-3) estabilizado de modo no iónico descrito a continuación, en una cantidad total de 5 a 35 % en peso, preferiblemente de 7 a 30 % en peso, en particular de 9 a 25 % en peso, referida en cada caso al peso total de la pasta A de pigmento acuosa. Si está presente más de un aglutinante (a-2) estabilizado de modo aniónico y/o un aglutinante (a-3) estabilizado de modo no iónico, estas cantidades totales se refieren a la suma de las cantidades de todos los aglutinantes estabilizados de modo aniónico y no iónico usados. Las cantidades totales citadas anteriormente permiten una dispersión estable del pigmento (a-1) coloreado y dado el caso otros pigmentos de efecto, de modo que se alcanza una elevada estabilidad al almacenamiento de la pasta A de pigmento acuosa. Además, estos aglutinantes conducen a una elevada estabilidad mecánica de los agentes acuosos de recubrimiento fabricados a partir de estas pastas. Además, estos aglutinantes garantizan una elevada estabilidad a la congelación de rocío de la pasta A de pigmento acuosa.

Aglutinante (a-2) estabilizado de modo aniónico:

De acuerdo con la invención, preferiblemente se usan determinados aglutinantes (a-2) estabilizados de modo aniónico. Para alcanzar el bajo contenido de COVs de la pasta A de pigmento acuosa mencionado anteriormente, de modo particular preferiblemente se usan aglutinantes estabilizados de modo aniónico dispersos en agua.

Una forma preferida de realización del primer objeto de la invención está por ello caracterizado porque el aglutinante (a-2) estabilizado de modo aniónico de la pasta A de pigmento es un polímero de poliuretano estabilizado de modo aniónico disperso en agua, en donde el polímero de poliuretano estabilizado de modo aniónico exhibe un Índice de ácido de 20 a 40 mg de KOH/g, referido al contenido de sólidos, en donde la dispersión exhibe un valor de pH de 7,0 a 8,0 y en donde la dispersión contiene un poliol, en particular polipropilenglicol, con un promedio M_n de masa molar de 500 a 1.500 Da.

Los polímeros de poliuretano estabilizados de modo aniónico son obtenibles mediante reacción de un prepolímero que tiene grupos isocianato con compuestos reactivos frente a grupos isocianato, como se describe por ejemplo en el documento de divulgación DE 199 21 457 A1. La reacción de los componentes ocurre al respecto de acuerdo con los procedimientos bien conocidos de la química orgánica (vease por ejemplo Kunststoff-Handbuch, volumen 7: Polyurethane, editado por Dr. Y. Oertel, editorial Carl Hanser, Múnich, Viena 1983).

La reacción de los componentes ocurre preferiblemente en los solventes orgánicos comunes y conocidos. Al respecto, la cantidad de solventes orgánicos puede variar dentro de amplios límites y debería ser suficiente para la formación de una solución de prepolímero con viscosidad adecuada. En general se usa hasta 70 % en peso, preferiblemente 5 a 50 % en peso y de modo particular preferiblemente menos de 20 % en peso de solvente, referido a los sólidos. De este modo, la reacción puede ser ejecutada por ejemplo de modo muy particular preferiblemente en un contenido de solvente de 10-15 % en peso, referido al contenido de sólidos.

La reacción de los componentes puede ocurrir, dado el caso, en presencia de un catalizador, como compuestos de organoestaño y/o aminas terciarias.

La preparación de prepolímeros que tienen grupos isocianato puede ocurrir mediante reacción de polioles con un Índice de hidroxilo de 10 a 1800, preferiblemente 50 a 1200 mg de KOH/g, con exceso de poliisocianatos a temperaturas de hasta 150 °C, preferiblemente 50 a 130 °C, en solventes orgánicos que no pueden reaccionar con isocianatos. La relación equivalente de grupos NCO a grupos OH está entre 2,0:1,0 y > 1,0:1,0, preferiblemente entre 1,4:1 y 1,1:1.

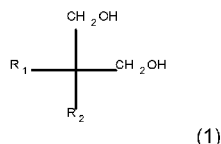
Los polioles usados para la fabricación del prepolímero de NCO pueden ser de bajo peso molecular y/o de alto peso molecular y contienen por lo menos un grupo aniónico o capaz de formar aniones. Para la fabricación de los prepolímeros que tienen grupos isocianato pueden usarse también polioles con bajo peso molecular, con un peso molecular de 60 a 400 Dalton.

Para obtener un prepolímero de NCO con elevada flexibilidad, debería añadirse una proporción elevada de un poliol predominantemente lineal con un Índice de OH preferido de 30 a 150 mg de KOH/g. Hasta 97 % en peso de la totalidad del poliol puede consistir en poliésteres saturados e insaturados con un promedio M_n aritmético de peso molecular de 400 a 5000 Dalton. Los poliesterdiores son fabricados mediante esterificación de ácidos dicarboxílicos orgánicos o sus anhídridos con dioles orgánicos o se derivan de un ácido hidroxicarboxílico o una lactona. De modo particular preferiblemente se usa un poliéster lineal, que es obtenible mediante reacción de ácidos dicarboxílicos alifáticos y aromáticos con dioles alifáticos.

Aparte del poliéster, para la preparación del prepolímero de NCO se usan otros polioles, en donde por lo menos un poliol exhibe un grupo ácido carboxílico, ácido sulfónico y/o ácido fosfónico. Preferiblemente se usan ácidos alcanóicos con dos grupos hidroxilo en el átomo de carbono que está en posición alfa. Estos polioles tienen al menos uno, en general de 1 a 3 grupos carboxilo en la molécula. Tienen de dos a aproximadamente 25, preferiblemente 3 a 10 átomos de carbono. El poliol que contiene grupos carboxilo puede totalizar de 3 a 100 % en peso, preferiblemente 5 a 50 % en peso, de la totalidad del componente de poliol en el prepolímero de NCO.

La cantidad disponible en forma de sal, por neutralización de grupos carboxilo, de grupos carboxilo ionizables es de al menos 0,4 % en peso, preferiblemente al menos 0,7 % en peso, referida al contenido de sólidos del prepolímero de NCO. El límite superior es de aproximadamente 12 % en peso. La cantidad de ácidos dihidroxil alcanóicos en el prepolímero no neutralizado da como resultado un Índice de ácido de 10 mg de KOH/g a 40 mg de KOH/g.

Otros polioles, que no exhiben grupos ácido carboxílico, ácido sulfónico y/o ácido fosfónico, son elegidos preferiblemente de entre dioles de la fórmula (1)



en donde R_1 y R_2 representan en cada caso un radical igual o diferente y representan un radical alquilo con 1 a 18 átomos de carbono, un radical arilo o un radical cicloalifático.

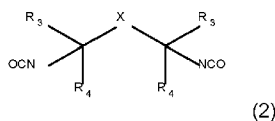
Los dioles de la fórmula (1) preferidos de modo particular son dioles, en los cuales R_1 y R_2 representan en cada caso un radical metilo.

Los dioles de la fórmula (1) son usados comúnmente en una cantidad de 0,5 a 15 % en peso, preferiblemente 1 a 7 % en peso, referida en cada caso al peso total de los componentes constituyentes usados para la fabricación de los polímeros de poliuretano estabilizados de modo aniónico.

Como isocianatos multifuncionales típicos para la fabricación de los polímeros de poliuretano estabilizados de modo aniónico se usan poliisocianatos alifáticos, cicloalifáticos y/o aromáticos con por lo menos dos grupos isocianato por molécula. Se prefieren los isómeros o mezclas de isómeros de diisocianatos orgánicos. Debido a su buena estabilidad contra la luz ultravioleta, los diisocianatos (ciclo)alifáticos dan como resultado productos con baja tendencia al amarillamiento. El componente de poliisocianato usado para la formación del prepolímero puede contener también una proporción de poliisocianatos de orden superior, con la condición de que por ello no se cause la formación de un gel. Como triisocianatos han probado ser exitosos productos que surgen mediante trimerización u oligomerización de diisocianatos o por reacción de diisocianatos con compuestos polifuncionales que contienen grupos OH o -NH. Puede reducirse el promedio de funcionalidad, dado el caso, por adición de monoisocianatos.

Como ejemplos de poliisocianatos utilizables se mencionan fenilendiisocianato, toluilendiisocianato, xililendiisocianato, bisfenilendiisocianato, naftilendiisocianato, difenilmetanodiisocianato, isoforondiisocianato, ciclobutanodiisocianato, ciclopentilendiisocianato, ciclohexilendiisocianato, metilciclohexilendiisocianato, dicitclohexilmetanodiisocianato, etilendiisocianato, trimetilendiisocianato, tetrametilendiisocianato, pentametilendiisocianato, hexametilendiisocianato, propilendiisocianato, etiletilendiisocianato y trimetilhexanodiisocianato.

Para la fabricación de dispersiones de polímero de poliuretano ricas en sólidos estabilizadas de modo aniónico, se usan en particular diisocianatos de la fórmula general (2),



en donde X representa un radical hidrocarburo divalente, cíclico y dado el caso aromático, preferiblemente representa un radical dicitclohexilmetilo, naftileno, difenileno o 1,2-, 1,3- o 1,4-fenileno dado el caso sustituido con halógeno, metilo o metoxi, de modo particular preferiblemente representa un radical dicitclohexilmetilo y R_3 y R_4 representan hidrógeno o un radical alquilo con 1-4 átomos de carbono, preferiblemente representa hidrógeno. Un diisocianato de la fórmula (2) usado de modo particular preferiblemente en el marco de la presente invención es 4,4'-metilendicitclohexildiisocianato (también denominado como H₁₂MDI).

El prepolímero de NCO contiene al menos 0,5 % en peso de grupos isocianato, preferiblemente al menos 1 % en peso de NCO, referido al contenido de sólidos. El límite superior está en 15 % en peso, preferiblemente 10 % en peso, de modo particular preferiblemente en 5 % en peso de NCO.

Los grupos isocianato del prepolímero que tiene grupos isocianato reaccionan con un agente de modificación o agente de alargamiento de cadena. Al respecto, el agente de modificación es añadido preferiblemente en una cantidad tal que ocurren alargamientos de cadena y con ello elevaciones de peso molecular. Como agentes de modificación se usan preferiblemente compuestos orgánicos que contienen grupos hidroxilo y/o grupos amino secundarios y/o primarios, en particular poliaminas y/o polioles di-, trifuncionales y/o con funcionalidad superior. Como ejemplos de poliaminas utilizables se mencionan etilendiamina, trimetilendiamina, tetrametilendiamina, pentametildiamina, hexametildiamina o dietilentriamina. Como ejemplos de polioles utilizables se mencionan trimetilolpropano, 1,3,4-butanotriol, glicerina, eritritol, mesoeritritol, arabitol, adonitol, etc. Preferiblemente se usa trimetilolpropano. La relación equivalente del prepolímero al agente de modificación está preferiblemente entre 2,0:1,0 y 1,0:2,0, en particular entre 1,1:1 y 1:1,1.

En el marco de la presente invención, el polímero de poliuretano estabilizado de modo aniónico es obtenible de modo particular preferiblemente mediante reacción de un prepolímero de NCO con un agente de modificación en forma de un poliol, en particular trimetilolpropano, en donde el prepolímero de NCO es obtenible mediante reacción de

- (i) 55 a 70 % en peso, referido al peso total de los compuestos (i) a (iv), de por lo menos un poliesterpoliol con un Índice de OH de 40 a 100 mg de KOH/g, referido al contenido de sólidos, y un promedio M_n aritmético de peso molecular de 1000 a 3000 Da, en donde preferiblemente el poliesterpoliol no contiene enlaces dobles olefinicos,
- (ii) 3 a 7 % en peso, referido al peso total de los compuestos (i) a (iv), de por lo menos un ácido alcanoico con 3 a 8 átomos de carbono así como dos grupos hidroxilo en el átomo de carbono que está en la posición alfa, en particular ácido dimetilolpropiónico,
- (iii) 0,5 a 3 % en peso, referido al peso total de los compuestos (i) a (iv), de por lo menos un poliol de la fórmula (1) con $R_1 = R_2 =$ metilo y
- (iv) 25 a 30 % en peso, referido al peso total de los compuestos (i) a (iv), de por lo menos un diisocianato de la fórmula (2) con $X =$ radical dicitclohexilmetilo y $R_3 = R_4 =$ hidrógeno.

La relación equivalente del prepolímero al agente de modificación está preferiblemente entre 2,0:1,0 y 1,0:2,0, en particular entre 1,1:1 y 1:1,1.

De acuerdo con la invención, es ventajoso cuando el polímero de poliuretano estabilizado de modo aniónico exhibe un promedio M_n aritmético de peso molecular de 750 a 2.000.000, preferiblemente 750 a 1.000.000, de modo particular preferiblemente 750 a 500.000 y en particular 950 a 15.000 Dalton, un Índice de ácido de 5 a 150, preferiblemente 10 a 100, de modo particular preferiblemente 15 a 80 y en particular 20 a 35 mg de KOH/g y un Índice de OH de 1 a 150, preferiblemente 2 a 100, de modo particular preferiblemente 5 a 70 y en particular 10 a 25 mg de KOH/g.

El polímero de poliuretano estabilizado de modo aniónico es neutralizado con una base, preferiblemente con una base orgánica, en particular con N,N'-dimetiletanolamina en donde la base es añadida en una cantidad tal que se alcanza un grado de neutralización de 50 a 100 %, preferiblemente de 60 a 80%. Como consecuencia de la adición de la base, la dispersión exhibe un valor de pH de 7,0 a 8,0.

Para facilitar la dispersión en agua del polímero de poliuretano estabilizado de modo aniónico parcialmente neutralizado, se añade un alquilenglicol, preferiblemente propilenglicol, con un promedio M_n de masa molar de 800 a 1.500 Da.

El aglutinante (a-2) estabilizado de modo aniónico, en particular el polímero de poliuretano estabilizado de modo aniónico descrito anteriormente, está presente en la pasta A de pigmento acuosa preferiblemente en determinadas cantidades totales. Preferiblemente la pasta A de pigmento acuosa contiene el por lo menos un aglutinante (a-2) estabilizado de modo aniónico, preferiblemente el polímero de poliuretano estabilizado de modo aniónico descrito anteriormente, en una cantidad total de 1 a 25 % en peso, preferiblemente de 3 a 20 % en peso, en particular de 5 a 17 % en peso, referida en cada caso al peso total de la pasta A de pigmento acuosa. Si se usan diferentes aglutinantes (a-2) estabilizados de modo aniónico, entonces la suma de todos los aglutinantes (a-2) estabilizados de modo aniónico corresponde a las cantidades totales indicadas anteriormente. De acuerdo con la invención, preferiblemente la pasta

A de pigmento acuosa contiene solamente un único un aglutinante (a-2) estabilizado de modo aniónico, por consiguiente no se usa una mezcla de diferentes aglutinantes estabilizados de modo aniónico. El uso del aglutinante (a-2) estabilizado de modo aniónico, en particular de la dispersión acuosa de polímero de poliuretano estabilizado de modo aniónico, como único aglutinante estabilizado de modo aniónico, en pastas A de pigmento acuosas conduce a una estabilización sobresaliente de los pigmentos coloreados y con ello a una elevada estabilidad al almacenamiento de las pastas de pigmento.

Aglutinante (a-3) estabilizado de modo no iónico:

La pasta A de pigmento acuosa puede contener, en lugar del aglutinante (a-2) estabilizado de modo aniónico, también por lo menos un aglutinante (a-3) estabilizado de modo no iónico. En una forma de realización preferida, la pasta A de pigmento acuosa contiene una mezcla de un aglutinante (a-2) estabilizado de modo aniónico, en particular del polímero de poliuretano estabilizado de modo aniónico descrito anteriormente, y un aglutinante (a-3) estabilizado de modo no iónico.

Los aglutinantes (a-3) estabilizados de modo no iónico particularmente preferidos son elegidos de entre copolímeros de acrilato estabilizados de modo no iónico dispersos en agua, en donde los polímeros de acrilato exhiben unidades de monómero con grupos ancla para la interacción y dispersión estable de pigmentos (a-1) coloreados así como unidades de monómero con secciones hidrofílicas, para la estabilización del copolímero de acrilato estabilizado de modo no iónico en solución acuosa. Por ello, de acuerdo con la invención se prefiere si el aglutinante (a-3) estabilizado de modo no iónico de la pasta A de pigmento es un copolímero de acrilato estabilizado de modo no iónico disperso en agua, en donde el copolímero de acrilato estabilizado de modo no iónico es obtenible mediante reacción de

(I) por lo menos una unidad de monómero de grupo ancla con al menos un grupo funcional ionizable, un grupo funcional con hidrógeno activo o su combinación, en donde

- la funcionalidad ionizable es diferente de un grupo ácido carboxílico en el cual el carbono de carbonilo está separado del carbono etilénicamente no saturado más cercano, en al menos cuatro átomos,
- las unidades (a) de monómero de grupos ancla no exhiben grupos polioxialquilenos y
- una de las unidades de monómero del grupo ancla es 1-(2-metacrililoioxietil)-2-imidazolidinona copolimerizada;

(II) 5 % en peso a 45 % en peso, referido al peso total de los monómeros, de por lo menos una unidad de monómero, que comprende un grupo polioxialquilenos, un grupo gamma-hidroxycarbamato, un grupo beta-hidroxycarbamato y su combinación; y

(III) 1 a 50 por ciento en peso, referido al peso total de los monómeros, de por lo menos una unidad de monómero aromático.

Los monómeros adecuados para las unidades (I) de monómero de grupo ancla son elegidos de entre el grupo de ácido (met)acrilico, ácido etacrilico, ácido crotónico, ácido maleico y sus monoésteres, ácido fumárico y sus monoésteres, ácido itacónico y sus monoésteres, ácido vinilbenzoico, ácido alfa-metilvinilbenzoico, ácido p-vinilbencenosulfónico o ácido p-vinilbencenosulfónico, mono(met)acrililoioxietilmaleato, -succinato o -ftalato, monómeros etilénicamente insaturados que contienen amina, como t-butilaminoetil(met)acrilato, dimetilaminoetil(met)acrilato, dimetilaminoetil(met)acrilato, N,N-dimetilaminopropil(met)acrilamida, N,N-dietilamino-alfa-metilestireno, N,N-dietilaminoestireno, alilamina, crotilamina, glicidil(met)acrilato u otros monómeros etilénicamente insaturados que tienen glicidilo, en los cuales el grupo glicidilo reacciona antes, durante o después de la polimerización con monoaminas como ciclohexilamina, aminoácidos, monómeros etilénicamente insaturados con funcionalidad hidroxilo como hidroxietil(met)acrilato, hidroxipropil(met)acrilato y hidroxibutil(met)acrilato, ésteres de epsilon-caprolactona y hidroxialquil(met)acrilatos como el monómero Tone 100M obtenible comercialmente (de Dow Chemicals), acrilamida, metacrilamida, carbamatalquil(met)acrilato, carbamiloxialquil(met)acrilatos como 2-carbamiloxietilmetacrilato y 4-carbamiloxibutilacrilato, monómeros funcionalizados con alcoxisilano o silanol como trietoxisilano, monómeros con grupos urea o con grupos hidracina etilénicamente insaturados, como 2-(2-oxo-1-imidazolidinil)etil(met)acrilato, así como mezclas adecuadas. De modo particular preferiblemente la unidad (I) de monómero de grupo ancla es elegida de entre hidroxietil(met)acrilato, N,N-dimetilaminopropil(met)acrilamida, 2-(2-oxo-1-imidazolidinil)etil(met)acrilato así como mezclas de estos monómeros.

Los ejemplos adecuados de unidades (II) de monómero son elegidos de entre β -carboxietilacrilato, oxietilhexahidroftalato de monometilacrililo, Ω -metiloxi-polioxietilen(met)acrilato y S2-metiloxipoli(oxietilen-co-oxipropilen)(met)acrilato con pesos moleculares de 1000 a 3000 Da. De modo particular preferiblemente se usa como unidad (II) de monómero S2-metiloxi-polioxietilen(met)acrilato, en donde la cantidad de este monómero es 5 a 50 % en peso, preferiblemente 10 a 40 % en peso, en particular 15 a 35 % en peso, referida a la cantidad total de monómeros. Las cantidades citadas anteriormente de unidades de monómero de estabilizante aseguran que, por un lado, el polímero de acrilato estabilizado de modo no iónico exhibe una suficiente aptitud para la dispersión en agua, y sin embargo por otro lado no influye negativamente en la estabilidad frente al agua del agente acuoso de recubrimiento.

Las unidades de monómeros (III) aromáticos preferidos son elegidas de entre compuestos vinilaromáticos, como estireno, α -metilestireno, viniltolueno, t-butilestireno así como sus mezclas. Preferiblemente las unidades de

monómeros (III) aromáticos son usadas en una cantidad total de 15 a 25 % en peso, referida al peso total de los monómeros. De modo particular preferiblemente se usa estireno en una cantidad total de 15 a 25 % en peso, referida al peso total de los monómeros.

Aparte de los monómeros (I) a (III) citados anteriormente pueden usarse otros monómeros no iónicos etilénicamente insaturados, para la preparación del copolímero de acrilato. Tales monómeros son elegidos, por ejemplo, de entre el grupo de ésteres de ácido acrílico, ácido metacrílico y ácido crotonico, mono- y diésteres de ácidos dicarboxílicos α,β -etilénicamente insaturados con 4 a 6 átomos de carbono, vinilésteres, vinilésteres, vinilcetonas y compuestos heterocíclicos alifáticos de vinilo. Son ésteres adecuados del ácido acrílico, ácido metacrílico y ácido crotonico por ejemplo metil-, etil-, propil-, isopropil-, n-butil-, isobutil-, t-butil-, hexil-, 2-etilhexil-, dodecil-, ciclohexil-, isobornil-, lauril- y estearilésteres de ácido acrílico, ácido metacrílico y ácido crotonico. Otros ejemplos son los monoésteres de ácido fumárico, ácido maleico y ácido itacónico así como sus diésteres con alcoholes como metanol, etanol, propanol, isopropanol, butanol, isobutanol y t-butanol. Otros monómeros adecuados son vinilacetato, vinilpropionato, vinilésteres como viniletiléster, haluros de vinil- y vinilideno, viniletilcetona así como 2-vinilpirrolidona. De modo particular preferiblemente, como otros monómeros se usan alquilésteres de ácido acrílico y ácido metacrílico, en particular butilacrilato y metilmetacrilato.

El copolímero de acrilato estabilizado de modo no iónico puede ser preparado de acuerdo con procedimientos conocidos, como polimerización a granel o en solución. La polimerización puede ser ejecutada como polimerización por radicales volátiles. Los radicales libres son preparados típicamente mediante un iniciador rédox o un compuesto peroxo o -azo orgánico. Los iniciadores adecuados son elegidos de entre el grupo de peroxidisulfato de amonio, peroxidisulfato de potasio, metabisulfito de sodio, peróxido de hidrógeno, t-butilhidroperóxido, dilaurilperóxido, t-butilperoxibenzoato, t-butilper-2-etilhexanoato, di-tert-butilperóxido, 2,2'-azobis(isobutironitrilo), 2,2'-azobis(isovaleronitrilo) así como iniciadores rédox como peroxidisulfato de amonio y metabisulfito de sodio con sulfato de hierro (II) y amonio. Además, la polimerización puede ser ejecutada como polimerización aniónica, catiónica así como controlada por radicales.

El copolímero de acrilato estabilizado de modo no iónico exhibe preferiblemente un promedio M_w ponderado de peso molecular de 8.000 a 70.000 Da, en donde el peso M_w molecular es determinado mediante cromatografía de permeación en gel usando polimetilmetacrilato como estándar. La temperatura T_g de transición vítrea del copolímero de acrilato estabilizado de modo no iónico es preferiblemente de -30 a 180 °C, en particular de 0 a 120 °C y puede ser determinada mediante calorimetría diferencial dinámica (DKK).

De modo particular preferiblemente se usan copolímeros (a-3) de acrilato estabilizados de modo no iónico dispersos en agua, en donde el copolímero de acrilato estabilizado de modo no iónico es obtenible mediante reacción de

(I) 25 a 35 % en peso, referido al peso total de los monómeros, de monómeros etilénicamente insaturados con funcionalidad hidroxilo, monómeros etilénicamente insaturados con grupos urea, monómeros etilénicamente insaturados que tienen amina así como sus mezclas, en particular una mezcla de hidroxietil(met)acrilato, N,N'-dimetilaminopropilacrilamida y 2-(2-Oxo-1-imidazolidinil)etil(met)acrilato, (II) 25 % en peso a 35 % en peso, referido al peso total de los monómeros, Ω -metiloxi-polioxitilen(met)acrilato, (III) 15 a 25 % en peso, referido al peso total de los monómeros, compuestos vinilaromáticos, en particular estireno, y (IV) 15 a 25 % en peso, referido al peso total de los monómeros, alquil C₁-C₁₀-acrilatos y C₁-C₁₀-metacrilacrilatos, en particular n-butilacrilato y metilmetacrilato.

El aglutinante (a-3) estabilizado de modo no iónico, en particular el copolímero de acrilato estabilizado de modo no iónico descrito anteriormente, está presente en la pasta A de pigmento acuosa preferiblemente en determinadas cantidades totales. Preferiblemente, la pasta A de pigmento acuosa contiene el por lo menos un aglutinante (a-3) estabilizado de modo no iónico, en particular el copolímero de acrilato estabilizado de modo no iónico descrito anteriormente, en una cantidad total de 0,5 a 20 % en peso, preferiblemente de 1 a 15 % en peso, en particular de 2 a 13 % en peso, referida en cada caso al peso total de la pasta A de pigmento acuosa. Si se usan diferentes aglutinantes (a-3) estabilizados de modo no iónico, entonces la suma de todos los aglutinantes (a-3) estabilizados de modo no iónico corresponde a las cantidades totales indicadas anteriormente. De acuerdo con la invención, preferiblemente la pasta A de pigmento acuosa contiene solamente un único aglutinante (a-3) estabilizado de modo no iónico, por consiguiente no se usa una mezcla de diferentes aglutinantes (a-3) estabilizados de modo no iónico. El uso del aglutinante (a-3) estabilizado de modo no iónico, en particular del copolímero de acrilato estabilizado de modo no iónico disperso en agua, como único aglutinante (a-3) estabilizado de modo no iónico, en pastas A de pigmento acuosas conduce a una estabilización sobresaliente de los pigmentos coloreados y con ello a una elevada estabilidad al almacenamiento así como estabilidad a la congelación de rocío de las pastas de pigmento.

En el marco de la presente invención es ventajoso si la pasta A de pigmento acuosa exhibe una determinada relación en peso de aglutinante (a-3) estabilizado de modo no iónico a aglutinante (a-2) estabilizado de modo aniónico. Por ello, de acuerdo con la invención se prefiere si la por lo menos una pasta A de pigmento exhibe una relación en peso de la cantidad total de aglutinante (a-3) estabilizado de modo no iónico a la cantidad total de aglutinante (a-2) estabilizado de modo aniónico, de 0,1 a 3, en particular de 0,25 a 1,5, referido en cada caso al contenido de sólidos. Como aglutinante (a-2) estabilizado de modo aniónico está presente de modo particular preferiblemente la dispersión acuosa mencionada anteriormente del polímero de poliuretano estabilizado de modo aniónico, como aglutinante (a-3)

estabilizado de modo no iónico está presente la dispersión acuosa descrita anteriormente del copolímero de acrilato estabilizado de modo no iónico. El uso del aglutinante en las relaciones en peso citadas anteriormente conduce a una elevada estabilidad a la congelación de rocío.

La pasta A de pigmento acuosa exhibe un contenido de COVs de menos o igual que 250 g/l. Para alcanzar este contenido de COVs, el contenido de solventes orgánicos en la pasta A de pigmento acuosa debería ser tan bajo como sea posible. Una forma de realización preferida de modo particular del primer objeto de acuerdo con la invención está caracterizado por ello porque la por lo menos una pasta A de pigmento contiene solventes orgánicos en una cantidad total de 0 a 10 % en peso, preferiblemente de 0 a 9,8 % en peso, en particular de 0 a 9,5 % en peso, referida en cada caso al peso total de la pasta A de pigmento acuosa. Bajo el término de solventes orgánicos se entienden los compuestos volátiles que a 20 °C exhiben una presión de vapor mayor que 10 Pascal o que tienen un comienzo de ebullición menor o igual que 250 °C a una presión estándar de 101,3 kPa.

Otros componentes:

La por lo menos una pasta A de pigmento acuosa puede contener además otros aditivos comunes, como agentes de entrecruzamiento, aditivos del barniz, espesantes y componentes que pueden curar por radiación. Por ejemplo en el documento DE 199 21 457 A1 se listan otros componentes adecuados.

La fabricación de la pasta A de pigmento acuosa ocurre en general de modo que se añade previamente el aglutinante (a-2) estabilizado de modo aniónico y se mezcla en el solvente con agua, aditivos, pigmento o una pasta del pigmento (a-1) de efecto y dado el caso que da color. A continuación se agrega el aglutinante (a-3) estabilizado de modo no iónico y se mezcla nuevamente. Para pigmentos de efecto en forma de plaquetas, durante la mezcla debe cuidarse que éstas no se deterioren.

La pasta A de pigmento acuosa de acuerdo con la invención exhibe una sobresaliente estabilidad a la congelación de rocío. Por el contrario, las pastas acuosas de pigmento, que no contienen aglutinante estabilizado de modo aniónico y/o no iónico, en particular que no contienen aglutinante (a-2) estabilizado de modo aniónico y aglutinante (a-3) estabilizado de modo no iónico mencionados anteriormente, no exhiben una estabilidad suficiente a la congelación de rocío.

A continuación se reproducen formas AF1 a AF12 de realización preferidas de modo particular de la pasta A de pigmento acuosa (todos los datos de cantidades se refieren al peso total de la pasta A de pigmento acuosa; si se usan dispersiones, todos los datos de cantidades se refieren al contenido de sólidos de las dispersiones sobre el peso total de la pasta A de pigmento acuosa).

AF1: Pasta A de pigmento acuosa, que contiene 2,5 a 47 % en peso de por lo menos un pigmento (a-1) coloreado así como por lo menos un aglutinante (a-3) estabilizado de modo no iónico.

AF2: Pasta A de pigmento acuosa, que contiene 2,5 a 47 % en peso de por lo menos un pigmento (a-1) coloreado así como 2 a 13 % en peso de por lo menos un aglutinante (a-3) estabilizado de modo no iónico.

AF3: Pasta A de pigmento acuosa, que contiene 2,5 a 47 % en peso de por lo menos un pigmento (a-1) coloreado así como por lo menos un aglutinante (a-2) estabilizado de modo aniónico.

AF4: Pasta A de pigmento acuosa, que contiene 2,5 a 47 % en peso de por lo menos un pigmento (a-1) coloreado así como 5 a 17 % en peso de por lo menos un aglutinante (a-2) estabilizado de modo aniónico.

AF5: Pasta A de pigmento acuosa, que contiene por lo menos un pigmento (a-1) coloreado, en particular 2,5 a 47 % en peso de por lo menos un pigmento coloreado, así como por lo menos un aglutinante (a-2) estabilizado de modo aniónico y por lo menos un aglutinante (a-3) estabilizado de modo no iónico.

AF6: Pasta A de pigmento acuosa, que contiene 2,5 a 47 % en peso de por lo menos un pigmento (a-1) coloreado así como 2 a 13 % en peso de por lo menos un aglutinante (a-3) estabilizado de modo no iónico y 5 a 17 % en peso de por lo menos un aglutinante (a-2) estabilizado de modo aniónico.

AF7: Pasta A de pigmento acuosa, que contiene una relación en peso de la cantidad total de aglutinante (a-3) estabilizado de modo no iónico a la cantidad total de aglutinante (a-3) estabilizado de modo aniónico de 0,1 a 3, en particular de 0,25 a 1,5, referido en cada caso al contenido de sólidos del aglutinante.

AF8: Pasta A de pigmento acuosa de acuerdo con una de las formas AF1 a AF7 de realización, en donde adicionalmente está presente por lo menos un pigmento de efecto.

AF9: Pasta A de pigmento acuosa de acuerdo con una de las formas AF1, AF2, AF5 a AF8 de realización, en donde el aglutinante (a-3) estabilizado de modo no iónico es un copolímero de acrilato estabilizado de modo no iónico disperso en agua y en donde el polímero de acrilato estabilizado de modo no iónico es obtenible mediante reacción de

(I) 25 a 35 % en peso, referido al peso total de los monómeros, de monómeros etilénicamente insaturados con funcionalidad hidroxilo, monómeros etilénicamente insaturados con grupos urea, monómeros etilénicamente insaturados que tienen amina así como sus mezclas, en particular una mezcla de hidroxietil(met)acrilato, N,N'-dimetilaminopropilacrilamida y 2-(2-Oxo-1-imidazolidinil)etil(met)acrilato,

(II) 25 % en peso a 35 % en peso, referido al peso total de los monómeros, de Ω -metiloxi-polioxietilen(met)acrilato, (III) 15 a 25 % en peso, referido al peso total de monómeros, de compuestos vinilaromáticos, en particular estireno, y (IV) 15 a 25 % en peso, referido al peso total de los monómeros, de alquil C₁-C₁₀-acrilatos y C₁-C₁₀-metacrilacrilatos, en particular n-butilacrilato y metilmetacrilato.

AF10: Pasta A de pigmento acuosa de acuerdo con la forma AF9 de realización, en donde el copolímero de acrilato estabilizado de modo no iónico exhibe un promedio M_w ponderado de peso molecular de 8.000 a 70.000 Da y una temperatura T_g de transición vítrea de -30 a 180 °C, en particular de 0 a 120 °C.

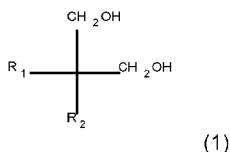
AF11: Pasta A de pigmento acuosa de acuerdo con una de las formas AF3 a AF8 de realización, en donde el aglutinante (a-2) estabilizado de modo aniónico exhibe un promedio M_n aritmético de peso molecular de 750 a 2.000.000, preferiblemente 750 a 1.000.000, de modo particular preferiblemente 750 a 500.000 y en particular 950 a 15.000 Dalton, un Índice de ácido de 5 a 150, preferiblemente 10 a 100, de modo particular preferiblemente 15 a 80 y en particular 20 a 35 mg de KOH/g y un Índice de OH de 1 a 150, preferiblemente 2 a 100, de modo particular preferiblemente 5 a 70 y en particular 10 a 25 KOH/g.

AF12: Pasta A de pigmento acuosa de acuerdo con una de las formas AF3 a AF8 de realización así como AF11, en donde el aglutinante (a-2) estabilizado de modo aniónico es un polímero de poliuretano estabilizado de modo aniónico disperso en agua, en donde el polímero de poliuretano estabilizado de modo aniónico es obtenible mediante reacción de un prepolímero de NCO con un agente de modificación en forma de un poliol, en particular trimetilolpropano, en la relación equivalente de prepolímero de NCO al agente de modificación de 1,1:1 a 1:1,1 y en donde el prepolímero de NCO es obtenible mediante reacción de

(i) 55 a 70 % en peso, referido al peso total de los compuestos (i) a (iv), de por lo menos un poliesterpoliol con un Índice de OH de 40 a 100 mg de KOH/g, referido al contenido de sólidos, y un promedio M_n aritmético de peso molecular de 1000 a 3000 Da, en donde el poliesterpoliol no contiene enlaces dobles olefínicos,

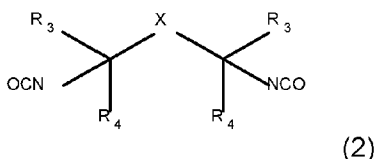
(ii) 3 a 7 % en peso, referido al peso total de los compuestos (i) a (iv), de por lo menos un ácido alcanoico con 3 a 8 átomos de carbono así como dos grupos hidroxilo en el átomo de carbono que está en posición alfa, en particular ácido dimetilolpropiónico,

(iii) 0,5 a 3 % en peso, referido al peso total de los compuestos (i) a (iv), de por lo menos un poliol de la fórmula (1)



con $R_1 = R_2 =$ metilo y

(iv) 25 a 30 % en peso, referido al peso total de los compuestos (i) a (iv), por lo menos un diisocianato de la fórmula (2)



con X = radical dicitclohexilmetilo y $R_3 = R_4 =$ hidrógeno.

Las formas AF1 a AF12 de realización citadas anteriormente de la pasta A de pigmento acuosa exhiben una dispersión estable de los pigmentos presentes y poseen por ello una elevada estabilidad al almacenamiento. Además, mediante la dispersión estable se alcanza una elevada exactitud del matiz de color así como una buena cobertura. Además, el uso de los aglutinantes estabilizados de modo aniónico y/o no iónico, en particular de los aglutinantes especiales citados anteriormente, conduce a buenas propiedades mecánicas, en particular una buena adherencia al barnizado original, una elevada resistencia al agua condensada así como una buena adherencia frente al golpe de piedra, del agente acuoso de recubrimiento. Además, se alcanza una sobresaliente estabilidad frente a la condensación de rocío.

Componente (b)

El componente (b) es un componente B libre de pigmento, que comprende por lo menos una dispersión (b-1) de microgel a base de acrilato, en donde el microgel exhibe una temperatura T_g de transición vítrea de 50 a 60 °C. También el componente B exhibe un contenido de COVs menor que o igual a 250 g/l.

En el marco de la presente invención, se entiende por libre de pigmento, que el componente B no contiene pigmentos de efecto, pigmentos coloreados y materiales de relleno. Por ello, preferiblemente en el componente B está presente 0 % en peso, referido al peso total del componente B, de pigmentos de efecto, pigmentos coloreados y materiales de relleno.

5 Dispersión (b-1) acuosa de microgel a base de acrilato:

Las dispersiones de microgel, denominadas en el estado de la técnica también como látex, son conocidas básicamente. Se trata de una dispersión de polímero, en la cual por un lado el polímero está presente en forma de partículas comparativamente pequeñas, con tamaño de partícula de por ejemplo 0,02 a 10 micrómetros (gel "micro"). Sin embargo, por otro lado las partículas de polímero están entrecruzadas al menos parcialmente de modo intramolecular, por consiguiente la estructura interior recuerda una red tridimensional polimérica típica. Visto macroscópicamente, una dispersión tal de microgel es todavía una dispersión de partículas de polímero en un medio de dispersión, en particular agua.

La proporción de polímeros entrecruzados puede ser determinada después del retiro del agua y dado el caso solventes orgánicos, y subsiguiente extracción de los polímeros sólidos. El entrecruzamiento puede ser verificado mediante la proporción de gel accesible experimentalmente. Al respecto, tiene que excluirse que durante el aislamiento del sólido polimérico se elevan adicionalmente las reacciones de entrecruzamiento de la fracción de gel, corriente abajo. Finalmente, la fracción de gel es la proporción del polímero en la dispersión, que no se deja disolver de modo dispersomolecular como sólido aislado. Esta proporción insoluble corresponde a su vez a la proporción del polímero presente en la dispersión en forma de partículas o fracción de partículas con entrecruzamiento intramolecular.

Los microgeles que van a ser usados en el marco de la presente invención, se basan en acrilato. Comprenden o consisten en correspondientes monómeros copolimerizados de acrilato. Naturalmente, tales microgeles pueden contener, aparte de los monómeros de acrilato que denotan su carácter, también otros monómeros que así mismo pueden enlazarse con el polímero mediante copolimerización por radicales. De modo particular preferiblemente, en el marco de la presente invención se usan sin embargo microgeles a base de acrilato, que fueron preparados bajo uso exclusivo de monómeros de acrilato, en particular ácido (met)acrílico y (met)acrilatos.

Los procedimientos básicos de preparación de tales microgeles son conocidos y son descritos en el estado de la técnica. Preferiblemente la preparación de las dispersiones (b-1) de microgel ocurre mediante una polimerización en emulsión por radicales, en particular una polimerización en una etapa en emulsión por radicales, como se describe en el contexto del aglutinante (b-2b) estabilizado de modo aniónico.

El microgel a base de acrilato exhibe una temperatura T_g de transición vítrea de 50 a 60 °C. En este caso, la temperatura de transición vítrea es determinada mediante la norma DIN 53765 "Thermische Analyse - Dynamische differenzkalorimetrie (DDK)", como se escribe bajo el punto 2 de la descripción del procedimiento.

Como se citó anteriormente, el microgel basado en acrilato son partículas entrecruzadas de polímero. Debido a su entrecruzamiento, tales partículas de polímero exhiben una fracción de gel. Los microgeles usados preferiblemente son altamente entrecruzados y por ello exhiben una elevada fracción de gel. Por ello, una forma de realización preferida de modo particular se caracteriza porque la dispersión de microgel a base de acrilato exhibe una fracción de gel de 80 a 100 %, preferiblemente de 85 a 100 %, preferiblemente de 88 a 98 %, en particular de 90 a 98 %, referida en cada caso al contenido de sólidos de la dispersión. La fracción de gel puede ser determinada al respecto gravimétricamente (véase el punto 14° de la descripción del procedimiento). El uso de dispersiones de microgel a base de acrilato con las fracciones de gel citadas anteriormente conduce a una dureza mejorada de la superficie del agente acuoso de recubrimiento y de los barnizados de varias capas fabricados a partir de él.

La dispersión de microgel a base de acrilato exhibe preferiblemente un promedio aritmético de tamaño de partícula de 100 a 250 nm, en particular de 120 a 250 nm. El promedio aritmético de tamaño de partícula puede ser determinado, por ejemplo, mediante espectroscopía de correlación de fotones (véase el punto 3 de la descripción del procedimiento).

Una dispersión de microgel a base de acrilato usada preferiblemente en el marco de la presente invención es obtenible mediante polimerización en emulsión por radicales, en particular polimerización en una etapa en emulsión por radicales, de

- por lo menos un primer monómero (i), que exhibe por lo menos dos grupos alquénico y
- por lo menos otro monómero (ii) con una insaturación olefínica.

El monómero (i) es elegido preferiblemente de entre el grupo de etilenglicoldimetacrilato, tetraetilenglicoldimetacrilato, metilenbisacrilamida, metilbismetacrilamida, divinilbenceno, vinilmetacrilato, vinilcrotonato, divinilacetileno, trivinilbenceno, glicerintrimetacrilato, pentaeritritoltetrametacrilato, trialilcianurato, diviniletano, sulfuro de divinilo, divinilsulfona, hexatrieno, trietilenglicoldimetacrilato, dialilcianamida, glicoldiacrilato, etilenglicoldiviniléter, dialilftalato, trimetiloopropanodialiléter, divinildimetilsilano, gliceroltriviniléter, trimetiloopropantriacrilato, trimetiloetantriacrilato, trimetiloopropantrimetacrilato, trimetiloetantrimetacrilato, tetraetilenglicoldimetacrilato, trietilenglicoldimetacrilato, tetraetilenglicoldiacrilato, tetraetilenglicoldimetacrilato, pentaeritritoldiacrilato, pentaeritritoltriacrilato,

5 pentaeritritoltetraacrilato, dipentaeritritoldiacrilato, dipentaeritritoltriacrilato, dipentaeritritoltetraacrilato, dipentaeritritolpentaacrilato, dipentaeritritolhexacrilato, tripentaeritritoloctaacrilato, pentaeritritoldimetacrilato, pentaeritritoltrimetacrilato, dipentaeritritoldimetacrilato, dipentaeritritoltetrametacrilato, tripentaeritritoloctametacrilato, pentaeritritoldiitaconato, dipentaeritritoltrisitaconato, dipentaeritritolpentaitaconato, dipentaeritritolhexaitaconato, 1,3-butanodioldiarilato, 1,3-butanodioldimetacrilato, 1,4-butanodioldiitaconato, sorbitoltriacrilato, sorbitoltetracrilato, sorbitoltetrametacrilato, sorbitolpentaacrilato, sorbitolhexacrilato, 1,4-butilendiocrilato modificado, 1,6-hexanodioldiacrilato, trimetilolpropantriacrilato modificado, pentaeritritoltriacrilato modificado, resina de epóxido modificada así como sus mezclas. De modo particular preferiblemente se usa 1,6-hexanodioldiacrilato como monómero (i). El uso de los monómeros (i) conduce a un entrecruzamiento de los polímeros que surgen. Tales polímeros exhiben por ello una fracción de microgel, en donde la fracción de microgel depende de la cantidad del agente de entrecruzamiento o del monómero (i) usados. Preferiblemente la cantidad del monómero (i) es de 50 a 80 % en peso, en particular 60 a 70 % en peso, referido al peso total de los monómeros (i) y (ii).

15 El monómero (ii) tiene una insaturación olefínica y por ello exhibe solamente un grupo alqueno. Preferiblemente se usa una mezcla de dos monómeros (ii) diferentes, en donde un monómero exhibe un grupo hidroxilo, -carboxilamida o epóxido y el otro monómero es un alquil C₁-C₄ éster del ácido (met)acrílico o un monómero vinilaromático. Los monómeros que exhiben grupos hidroxilo, -carboxilamida o epóxidos son elegidos por ejemplo de entre el grupo de ácido (met)acrílico, hidroxietil(met)acrilato así como hidroxipropil(met)acrilato. Los alquil C₁-C₄-ésteres del ácido (met)acrílico son en particular metil-, etil-, propil- o butil(met)acrilato. Los compuestos vinilaromáticos adecuados son estireno o alfa-metilestireno. De modo particular preferiblemente, como monómero (ii) se usa una mezcla de 10 a 90 % en peso de hidroxipropil(met)acrilato y 10 a 90 % en peso de metil(met)acrilato, en donde los datos en peso se refieren al peso total de los monómeros (i) y (ii).

La polimerización preferida en una etapa en emulsión es ejecutada en agua usando emulsificantes e iniciadores conocidos por los expertos. Por ejemplo, en el documento de divulgación US 4 598 111 A se describen emulsificantes e iniciadores adecuados.

25 De modo particular preferiblemente, la dispersión (b-1) de microgel a base de acrilato es obtenible mediante en particular polimerización de una etapa en emulsión por radicales, de - referido al peso total de los monómeros (i) y (ii) -

(i) 60 a 70 % en peso de un primer monómero, que exhibe por lo menos dos grupos alqueno, en particular 1,6-hexanodioldiacrilato, y
30 (ii) una mezcla de 10 a 90 % en peso de hidroxialquil C₁-C₁₀- (met)acrilato, en particular hidroxipropilmetacrilato, y 10 a 90 % en peso alquil C₁-C₁₀- (met)acrilato, en particular metilmetacrilato.

35 El componente B libre de pigmento contiene la dispersión (b-1) de microgel a base de acrilato, preferiblemente en una determinada cantidad total. Preferiblemente, el componente B libre de pigmento contiene la dispersión (b-1) de microgel a base de acrilato en una cantidad total de 1 a 15 % en peso, preferiblemente de 5 a 12 % en peso, en particular de 6 a 9 % en peso, referida en cada caso al peso total del componente B libre de pigmento. El uso de la dispersión (b-1) de microgel a base de acrilato en las cantidades totales citadas anteriormente conduce a buenas propiedades mecánicas. En particular, la dureza de las superficies del agente acuoso de recubrimiento puede ser elevada por uso de la dispersión (b-1) de microgel a base de acrilato.

40 De acuerdo con una forma de realización preferida de modo particular de la presente invención, el componente B libre de pigmento contiene, aparte de la dispersión acuosa de microgel a base de acrilato descrita anteriormente, además por lo menos un aglutinante (b-2) estabilizado de modo aniónico.

Aglutinante (b-2) estabilizado de modo aniónico:

45 Los aglutinantes (b-2) estabilizados de modo aniónico adecuados son elegidos de entre el grupo de poliuretanos estabilizados de modo aniónico, (met)acrilatos estabilizados de modo aniónico, polímeros híbridos de poliuretano-poli(met)acrilato estabilizados de modo aniónico, así como sus mezclas.

50 Para alcanzar el bajo contenido de COVs descrito anteriormente del componente B libre de pigmento, se usan de modo particular preferiblemente aglutinantes (b-2) estabilizados de modo aniónico, en forma de dispersiones acuosas de polímeros estabilizados de modo aniónico. De modo particular preferiblemente, en el componente B se usa el mismo aglutinante estabilizado de modo aniónico que en la pasta A de pigmento acuosa, por consiguiente la dispersión acuosa de polímero de poliuretano estabilizado de modo aniónico descrita anteriormente. Además, de acuerdo con la invención se prefiere si el componente B contiene otro aglutinante estabilizado de modo aniónico, en particular una dispersión acuosa de polímero de acrilato estabilizado de modo aniónico. En una forma de realización preferida de modo particular, el componente B libre de pigmento contiene por ello como aglutinante (b-2) estabilizado de modo aniónico, una mezcla del polímero (b-2a) de poliuretano estabilizado de modo aniónico disperso en agua descrito anteriormente en el contexto de la pasta A de pigmento, el polímero (b-2b) de acrilato estabilizado de modo aniónico disperso en agua descrito a continuación así como polímero (b-2c) híbrido de poliuretano-poli(met)acrilato estabilizado de modo aniónico disperso en agua descrito a continuación.

Por ello, de acuerdo con la invención, es particularmente ventajoso si el componente B libre de pigmento contiene como aglutinante (b-2b) estabilizado de modo aniónico por lo menos un polimerizado estabilizado de modo aniónico disperso en agua con un tamaño de partícula de 100 a 500 nm, en donde la preparación del polimerizado comprende la polimerización sucesiva en emulsión por radicales de tres mezclas (A), (B) y (C) de monómeros con insaturación olefínica, en donde

- la mezcla (A) contiene por lo menos 50 % en peso de monómeros vinilaromáticos, y un polímero que es fabricado a partir de la mezcla (A), posee una temperatura de transición vítrea de 10 a 65 °C,
- la mezcla (B) contiene por lo menos un monómero poliinsaturado, y un polímero que es fabricado a partir de la mezcla (B) posee una temperatura de transición vítrea de -35 a 15 °C y
- la mezcla (C) contiene por lo menos un monómero aniónico, un polímero que es fabricado a partir de la mezcla (C) posee una temperatura de transición vítrea de -50 a 15 °C,

y en donde

- i. primero se polimeriza la mezcla (A),
- ii. después se polimeriza la mezcla (B) en presencia del polimerizado fabricado bajo i., y
- iii. después de ello se polimeriza la mezcla (C) en presencia del polimerizado fabricado bajo ii..

Preferiblemente, la dispersión contiene exactamente un polimerizado (b-2b) descrito anteriormente. La fabricación del polimerizado comprende la polimerización sucesiva en emulsión por radicales de tres mezclas (A), (B) y (C) de monómeros con insaturación olefínica. Los pasos pueden tener lugar, visto a lo largo del tiempo, de forma directamente consecutiva. Del mismo modo, es posible que después de la conclusión de un paso se almacene por cierto intervalo de tiempo la correspondiente solución de reacción y/o se transfiera a otro recipiente de reacción y justo entonces tenga lugar el siguiente paso. Preferiblemente la fabricación del polimerizado especial en varios pasos no comprende, aparte de la polimerización de la mezcla (A) de monómeros, (B) y (C), otros pasos de polimerización.

Durante la polimerización en emulsión por radicales se polimerizan monómeros con insaturación olefínica en medio acuoso, mediante el uso de por lo menos un iniciador soluble en agua y en presencia de por lo menos un emulsificante. Los correspondientes iniciadores solubles en agua son conocidos. Preferiblemente el por lo menos un iniciador soluble en agua es elegido de entre el grupo de peroxodisulfato de potasio, de sodio o de amonio, peróxido de hidrógeno, tert.-butilhidroperóxido, diclorhidrato de 2,2'-azobis(2-amidoisopropano), diclorhidrato de 2,2'-azo- bis-(N,N'-dimetilenisobutiramidina), ácido 2,2'-azo- bis-(4-cianopentanoico) así como mezclas de los iniciadores mencionados anteriormente, por ejemplo peróxido de hidrógeno y persulfato de sodio. Por ejemplo, en el documento de divulgación WO 2017/088988 A1 se divulgan otros iniciadores y catalizadores de metales de transición adecuados. Los iniciadores son usados preferiblemente en una cantidad de 0,05 a 20 % en peso, preferiblemente 0,05 a 10, de modo particular preferiblemente de 0,1 a 5 % en peso, referida al peso total de los monómeros usados en los respectivos pasos de polimerización.

Una polimerización en emulsión transcurre en un medio de reacción, que contiene agua como medio continuo y el por lo menos un emulsificante en forma de micelas. La polimerización es iniciada mediante descomposición en agua del iniciador soluble en agua. La cadena de polímero en crecimiento se acumula en las micelas de emulsificante y la otra polimerización tiene lugar entonces en las micelas. El por lo menos un emulsificante es usado preferiblemente en una cantidad de 0,1-10 % en peso, de modo particular preferiblemente 0,1-5 % en peso, de modo muy particular preferiblemente 0,1-3 % en peso, referida en cada caso al peso total de los monómeros usados en el respectivo paso de polimerización. También los emulsificantes son conocidos básicamente. Pueden usarse emulsificantes iónicos o no iónicos, también zwiteriónicos, dado el caso también mezclas de los emulsificantes mencionados anteriormente, como se describen por ejemplo en el documento de divulgación WO 2017/088988 A1.

Las polimerizaciones en emulsión son ejecutadas de manera apropiada a una temperatura de 0 a 160 °C, preferiblemente de 15 a 95 °C, aún más preferiblemente 60 a 95 °C. Al respecto, preferiblemente se trabaja bajo exclusión de oxígeno, preferiblemente bajo atmósfera inerte. Por regla general, la polimerización es ejecutada a presión normal, aunque también es posible la aplicación de presiones bajas o elevadas. En particular cuando se aplican temperaturas de polimerización que están por encima del punto de ebullición, bajo presión normal, del agua, de los monómeros y/o de los solventes orgánicos usados, como una regla se eligen presiones elevadas.

Los pasos individuales de polimerización para la fabricación del polimerizado especial son ejecutados, por ejemplo, como las denominadas "polimerizaciones bajo privación" (también conocidas como polimerizaciones "starve feed", "starve fed" o "starved feed"). En el sentido de la presente invención, se ve como polimerización bajo privación, una polimerización en emulsión en la cual se minimiza el contenido de monómeros libres con insaturación olefínica en la solución de reacción (también llamada mezcla de reacción), durante la totalidad de la duración de la reacción. Es decir, que la dosificación de los monómeros con insaturación olefínica ocurre de modo que durante la totalidad de la duración de la reacción en la solución de reacción no se supera una proporción de monómeros libres de 6,0 % en peso, preferiblemente 5,0 % en peso, de modo particular preferiblemente 4,0 % en peso, de modo particular ventajosamente 3,5 % en peso, referida en cada caso a la cantidad total de los monómeros usados en el respectivo paso de polimerización.

La concentración de los monómeros en la solución de reacción puede ser determinada al respecto, por ejemplo, por cromatografía de gases, como se describe en el documento de divulgación WO 2017/088988 A1. La proporción de los monómeros libres puede ser controlada mediante la interacción de la cantidad del iniciador, velocidad de adición del iniciador, velocidad de adición de los monómeros y por la elección de los monómeros. Tanto la ralentización de la dosificación, como también la elevación de la cantidad de iniciador, así como el comienzo temprano de la adición del iniciador, sirven para el objetivo de mantener la concentración de los monómeros libres por debajo de los límites mencionados.

En el marco de la presente invención, se prefiere que los pasos ii. y iii. de polimerización sean ejecutados bajo condiciones de privación. Esto tiene como ventaja que se minimiza de manera efectiva la formación de nuevos núcleos de partículas, en el marco de estos dos pasos de polimerización. En su lugar, se tiene éxito en dejar crecer adicionalmente las partículas existentes de acuerdo con el paso i. (nombradas por ello también a continuación como semillas) en el paso ii. mediante la polimerización de la mezcla B de monómeros (nombrada por ello a continuación también como núcleo). Así mismo, se tiene éxito en dejar crecer adicionalmente las partículas existentes de acuerdo con el paso ii. (nombradas también a continuación polimerizado que comprende semilla y núcleo) en el paso iii. mediante la polimerización de la mezcla C de monómeros (nombrada por ello a continuación también como concha), de modo que finalmente resulta un polimerizado que comprende partículas que contienen semilla, núcleo y concha. Evidentemente, también puede ejecutarse el paso i. bajo condiciones de privación.

Las mezclas (A), (B) y (C) son mezclas de monómeros con insaturación olefínica, en donde las mezclas (A), (B) y (C) son diferentes una de otra. Contienen por consiguiente en cada caso diferentes monómeros y/o diferentes proporciones de por lo menos un determinado monómero.

La mezcla (A) contiene por lo menos 50 % en peso, preferiblemente por lo menos 55 % en peso, de compuestos vinilaromáticos. Un monómero correspondiente preferido es estireno. Aparte de los compuestos vinilaromáticos, la mezcla (A) no contiene monómeros con grupos funcionales que contengan heteroátomos. De modo particular preferiblemente, la mezcla (A) de monómeros contiene por lo menos un éster monoinsaturado del ácido (met)acrílico con un radical alquilo y por lo menos un monómero que tiene grupos vinilo con una insaturación olefínica con un radical dispuesto en el grupo vinilo, el cual es aromático o que es mixto saturado-alifático-aromático, en donde entonces la porción alifática del radical son grupos alquilo.

Los monómeros presentes en la mezcla (A) son elegidos de modo que un polímero fabricado a partir de ellos posee una temperatura de transición vítrea de 10 a 65 °C, preferiblemente de 30 a 50 °C. Para una estimación efectiva de la temperatura de transición vítrea que debe esperarse durante la medición, puede recurrirse a la conocida ecuación de Fox. Puesto que la ecuación de Fox representa una buena aproximación, que se basa en las temperaturas de transición vítrea de los homopolímeros y sus proporciones en peso sin incluir el peso molecular, puede ser usada como ayuda efectiva para el experto durante la síntesis, de modo que puede ajustarse una temperatura de transición vítrea deseada mediante pocos ensayos focalizados.

El polimerizado preparado en el paso i. mediante la polimerización en emulsión de la mezcla (A) de monómeros, posee preferiblemente un tamaño de partícula de 20 a 125 nm (respecto a la medición del tamaño de partícula véase el punto 3 de la descripción del método).

La mezcla (B) contiene por lo menos un monómero con varias insaturaciones olefínicas, preferiblemente por lo menos un monómero con dos insaturaciones olefínicas. Un correspondiente monómero preferido es 1,6-hexanodioldiacrilato. Preferiblemente la mezcla (B) de monómeros tampoco contiene monómeros con grupos funcionales que tienen heteroátomos. De modo particular preferiblemente la mezcla (B) de monómeros contiene, aparte de por lo menos un monómero con varias insaturaciones olefínicas, en cada caso aún los siguientes monómeros. Por un lado, por lo menos un éster monoinsaturado del ácido (met)acrílico con un radical alquilo y, por otro, por lo menos un monómero con una insaturación olefínica que tiene grupos vinilo con un radical dispuesto en el grupo vinilo, el cual es aromático o es mixto saturado-alifático-aromático, en donde entonces las fracciones alifáticas del radical son grupos alquilo.

La proporción de monómeros monoinsaturados es preferiblemente de 0,05 a 3 % molar, referida a la cantidad molar total de monómeros de la mezcla (B) de monómeros.

Los monómeros presentes en la mezcla (B) son elegidos de modo que un polímero preparado a partir de ellos posee una temperatura de transición vítrea de -35 a 15 °C, preferiblemente de -25 a +7 °C.

El polimerizado, que es obtenido de acuerdo con el paso ii. posee preferiblemente un tamaño de partícula de 80 a 280 nm, preferiblemente 120 a 250 nm.

Los monómeros presentes en la mezcla (C) son elegidos de modo que un polímero preparado a partir de ellos posee una temperatura de transición vítrea de -50 a 15 °C, preferiblemente de -20 a +12 °C.

Los monómeros con insaturación olefínica de la mezcla (C) son elegidos al respecto preferiblemente de modo que el polimerizado resultante, que comprende semilla, núcleo y concha, tiene un Índice de ácido de 10 a 25. En consecuencia, la mezcla (C) contiene preferiblemente por lo menos un ácido carboxílico insaturado en alfa-beta, en particular preferiblemente ácido (met)acrílico.

Los monómeros con insaturación olefínica de la mezcla (C) son elegidos además preferiblemente de modo que el polimerizado resultante, que comprende semilla, núcleo y concha, tiene un Índice de OH de 0 a 30, preferiblemente 10 a 25. Todos los Índices de ácido e Índices de OH mencionados anteriormente son valores calculados sobre la base de la totalidad de las mezclas de monómeros usadas.

- 5 De modo particular preferiblemente la mezcla (C) de monómeros contiene por lo menos un ácido carboxílico insaturado en alfa-beta, por lo menos un éster monoinsaturado del ácido (met)acrílico con un radical alquilo sustituido con un grupo hidroxilo por lo menos un éster monoinsaturado del ácido (met)acrílico con un radical alquilo.

De modo particular preferiblemente, ni la mezcla (A) de monómeros ni las mezclas (B) o (C) de monómeros contienen un polímero de poliuretano, que exhiba por lo menos un enlace doble polimerizable.

- 10 Después de su fabricación, el polimerizado posee un tamaño de partícula de 100 a 500 nm, preferiblemente 125 a 400 nm, de modo muy particular preferiblemente de 130 a 300 nm así como una temperatura T_g de transición vítrea de -20 a -5°C.

- 15 Preferiblemente las proporciones de las mezclas de monómeros son alineadas como sigue. La proporción de la mezcla (A) es de 0,1 a 10 % en peso, la proporción de la mezcla (B) es de 60 a 80 % en peso y la proporción de la mezcla (C) es de 10 a 30 % en peso, referidas en cada caso a la suma de las cantidades individuales de las mezclas (A), (B) y (C).

- 20 La dispersión acuosa tiene preferiblemente un valor de pH de 5,0 a 9,0, todavía más preferiblemente 7,0 a 8,5, de modo muy particular preferiblemente 7,5 a 8,5. El valor de pH puede ser mantenido constante ya durante la preparación, por ejemplo mediante el uso de bases como se menciona abajo, o también ser ajustado de modo focalizado después de la fabricación del polimerizado. Preferiblemente, los pasos i. a iii. descritos son ejecutados sin adición de ácidos o bases conocidos para el ajuste del valor de pH y del valor de pH justo después de la fabricación del polimerizado, por adición de bases orgánicas nitrogenadas, hidrogenocarbonato de sodio, boratos y también mezclas de las sustancias mencionadas anteriormente.

- 25 El contenido de sólidos de la dispersión acuosa es preferiblemente de 15 a 40 %, todavía más preferiblemente 20 a 30 %.

La dispersión acuosa contiene preferiblemente una proporción de 55 a 75 % en peso, en particular preferiblemente 60 a 70 % en peso, referida en cada caso al peso total de la dispersión, de agua.

Un polimerizado (b-2b) estabilizado de modo aniónico usado de modo particular preferiblemente en el marco de la presente invención, puede ser fabricado mediante reacción de

- 30 - una mezcla (A) de 50 a 85 % en peso de un monómero vinilaromático y 15 a 50 % en peso de un éster monoinsaturado del ácido (met)acrílico con un radical alquilo,
 - una mezcla (B) de 1 a 4 % en peso de un monómero con varias insaturaciones olefínicas, 60 a 80 % en peso de un éster monoinsaturado del ácido (met)acrílico con un radical alquilo 16 a 39 % en peso de un monómero vinilaromático, y
 35 - una mezcla (C) de 8 a 15 % en peso de un ácido carboxílico insaturado en alfa-beta, 10 a 20 % en peso de un éster monoinsaturado del ácido (met)acrílico con un radical alquilo sustituido con un grupo hidroxilo y 65 a 82 % en peso de ésteres monoinsaturado del ácido (met)acrílico con un radical alquilo,

en donde

- 40 i. en primera instancia se polimeriza la mezcla (A),
 ii. después se polimeriza la mezcla (B) en presencia del polimerizado fabricado bajo i., y
 iii. después de ello se polimeriza la mezcla (C) en presencia del polimerizado fabricado bajo ii..

Los precedentes datos de % en peso se refieren en cada caso al peso total de la mezcla (A) o (B) o (C).

- 45 El aglutinante estabilizado de modo aniónico es preferiblemente una dispersión acuosa de un polímero (b-2c) híbrido de poliuretano-poli(met)acrilato estabilizado de modo aniónico, en donde el polímero híbrido es obtenible mediante reacción por radicales de

(i) un polímero de poliuretano no iónico con un promedio aritmético de peso molecular de 1000 a 30.000 Da, en particular 1500 a 20.000 Da, y en promedio estático por molécula 0,05 a 1,1, en particular 0,2 a 0,9, enlaces dobles polimerizables con

(ii) por lo menos un monómero etilénicamente insaturado con por lo menos un grupo ácido carboxílico

- 50 en presencia de por lo menos un iniciador insoluble en agua,

en donde la relación en peso entre el polímero de poliuretano iónico y el por lo menos un monómero insaturado etilénicamente es de 1:10 a 10:1.

El polímero no iónico de poliuretano es obtenible preferiblemente mediante reacción de

- (a) un poliesterpoliol con un promedio aritmético de peso molecular de 400 a 5000 Da,
- (b) por lo menos un poliisocianato dado el caso junto con por lo menos un monoisocianato,
- (c) por lo menos un compuesto que, aparte de un grupo con una insaturación olefínica, contiene todavía por lo menos un grupo reactivo frente a grupos NCO y
- (d) por lo menos un compuesto orgánico que tiene grupos hidroxilo y/o amino con un peso molecular de 60 a 399 Da.

El polímero no iónico de poliuretano es preparado preferiblemente de modo que en primera instancia se prepara un prepolímero de NCO de (a) a (d), el cual reacciona después en cantidades equimolares, referidas a los grupos NCO, de nuevo con el componente (d). La reacción de los componentes (a) a (d) puede ser ejecutada también en presencia de catalizadores, como por ejemplo dibutilestañodilaurato, dibutilestañomaleato y aminas terciarias.

Las cantidades que van a ser usadas de (a) a (d) son el resultado del promedio M_n aritmético de peso molecular que va a buscarse. Los grupos con insaturación olefínica son preferiblemente grupos acrilato, metacrilato o aliléter, en particular son grupos aliléter.

Los poliesterdioles (a) así como poliisocianatos (b) adecuados son los compuestos descritos en el contexto del polímero (a-2) de poliuretano estabilizado de modo aniónico.

De manera particularmente preferida se usan compuestos (c) que, aparte de un grupo con una insaturación olefínica, en particular grupos aliléter, contienen aún dos grupos reactivos frente a grupos NCO. Como ejemplos de grupos reactivos frente a grupos NCO se mencionan los grupos -OH, -SH, > NH y -NH₂, en donde se prefieren los grupos -OH. Por ejemplo pueden usarse 2,3-dihidroxipropilmonoaliléter, aliléster de ácido 2,3-dihidroxipropanoico, glicerínmonoaliléter, pentaeritritolmonoaliléter, pentaeritritoldialiléter, trimetilolpropanomonoaliléter, trimetilolpropanodialiléter.

De modo particular preferiblemente se usa trimetilolpropanomonoaliléter. Preferiblemente se incorpora el compuesto (c) dentro de la cadena (no al final de la cadena) en el polímero no iónico de poliuretano.

Como componentes (d) se usan preferiblemente di- y/o poliaminas con grupos amino primarios y/o secundarios así como dioles de la fórmula anterior (1). Preferiblemente se usan diaminas así como dioles de la fórmula anterior (1). Como diaminas se mencionan hidracina, etilendiamina, propilendiamina, 1,4- butilendiamina, piperacina, 1,4-ciclohexildimetilamina, hexametilendiamina-1,6, trimetilhexametilendiamina, mentanodiamina, isoforondiamina, dietanolamina y aminoetiletanolamina. de modo particular preferiblemente se usa dietanolamina.

El polímero híbrido es obtenible, mediante polimerización por radicales de un monómero etilénicamente insaturado o una mezcla de monómeros etilénicamente insaturados, en presencia del poliuretano no iónico usando un iniciador insoluble en agua o una mezcla de iniciadores insolubles en agua, en donde la relación en peso entre el polímero de poliuretano iónico y el monómero etilénicamente insaturado o la mezcla de monómeros etilénicamente insaturados está entre 1:10 y 10:1, preferiblemente entre 1:2 y 2:1.

Como monómeros etilénicamente insaturados se usan preferiblemente:

- (i) ésteres alifáticos del ácido (met)acrílico, que no contienen grupos hidroxilo ni carboxilo, en particular metilo, etilo, propilo, butilo, hexilo, etilhexilo, estearilo y laurilacrilato y metacrilato o mezclas de estos monómeros,
- (ii) por lo menos un grupo carboxilo en la molécula que porta los monómeros etilénicamente insaturados, en particular ácido acrílico, ácido metacrílico, ácido etacrílico, ácido crotónico, ácido maleico, ácido fumárico, y ácido itacónico
- (iii) así como mezclas de los componentes (i) y (ii).

Como monómeros etilénicamente insaturados se usan preferiblemente mezclas que consisten en 40 a 95, preferiblemente 85 a 95 % en peso del componente (i) y 5 a 60 % en peso, preferiblemente 5 a 15 % en peso, del componente (ii), en donde la suma de las proporciones en peso de (i) y (ii) es siempre 100 % en peso.

Como iniciadores insolubles en agua pueden usarse por ejemplo compuestos azo insolubles en agua y compuestos de peróxido e insolubles en agua. Son ejemplos de compuestos de peróxido insolubles en agua t-amil-peroxi-2-etilhexanoato, t-butil-peroxi-2-etilhexanoato, di-tert-butilperóxido, dilaurilperóxido, dibenzoilperóxido y 1,1-dimetil-3-hidroxibutil-(1)-peroxietilhexanoato.

Formas preferidas de realización del componente B libre de pigmento se caracterizan porque contiene el polímero (b-2a) de poliuretano estabilizado de modo aniónico, el polimerizado (b-2b) estabilizado de modo aniónico así como el polímero híbrido de poliuretano-poli(met)acrilato estabilizado de modo aniónico, en determinados intervalos de cantidades. Por ello, de acuerdo con la invención es ventajoso cuando el componente B libre de pigmento contiene el polímero (b-2a) de poliuretano estabilizado de modo aniónico disperso en agua en una cantidad total de 1 a 15 % en peso, en particular de 6 a 10 % en peso, referida en cada caso al peso total del componente B libre de pigmento. Además, es ventajoso cuando el componente B libre de pigmento contiene el polimerizado (b-2b) estabilizado de modo aniónico disperso en agua, en una cantidad total de 1 a 10 % en peso, en particular de 3 a 6 % en peso, referida en cada caso al peso total del componente B libre de pigmento. Además, es ventajoso de acuerdo con la invención si el

componente B libre de pigmento contiene el polímero (b-2c) híbrido de poliuretano-poli(met)acrilato estabilizado de modo aniónico disperso en agua en una cantidad total de 1 a 15 % en peso, en particular de 6 a 10 % en peso, referida en cada caso al peso total del componente B libre de pigmento.

En el marco de la presente invención es ventajoso si el componente B libre de pigmento exhibe una determinada relación en peso de los tres aglutinantes (b-2) estabilizados de modo aniónico. Por ello, de acuerdo con la invención es preferible si el por lo menos un componente B exhibe una relación en peso de la cantidad total de polímero (b-2a) de poliuretano estabilizado de modo aniónico a la cantidad total de polimerizado (b-2b) estabilizado de modo aniónico así como a la cantidad total de polímero híbrido de poliuretano-poli(met)acrilato estabilizado de modo aniónico de 0,8:0,5:0,8 a 1,2:0,7:1,1. El polímero de poliuretano estabilizado de modo aniónico es el polímero disperso en agua que fue descrito en el contexto del componente (a). El polimerizado (b-2b) estabilizado de modo aniónico así como el polímero (b-2c) híbrido de poliuretano-poli(met)acrilato estabilizado de modo aniónico fueron descritos previamente.

El aglutinante (b-2) estabilizado de modo aniónico, en particular una mezcla de

- el polímero (b-2a) de poliuretano estabilizado de modo aniónico disperso en agua descrito en el contexto de la pasta A de pigmento,

- el polimerizado (b-2b) estabilizado de modo aniónico disperso en agua descrito anteriormente así como

- el polímero (b-2c) híbrido de poliuretano-poli(met)acrilato estabilizado de modo aniónico descrito anteriormente,

está presente en el componente B libre de pigmento preferiblemente en determinadas cantidades totales. Preferiblemente el componente B libre de pigmento contiene el por lo menos un aglutinante (b-2) estabilizado de modo aniónico, preferiblemente la mezcla citada anteriormente del polímero (b-2a) de poliuretano estabilizado de modo aniónico descrito anteriormente, el polimerizado (b-2b) estabilizado de modo aniónico así como el polímero (b-2c) híbrido de poliuretano-poli(met)acrilato estabilizado de modo aniónico, en una cantidad total de 10 a 35 % en peso, preferiblemente de 15 a 30 % en peso, en particular de 21 a 25 % en peso, referida en cada caso al peso total del componente B libre de pigmento. El uso del aglutinante (b-2) estabilizado de modo aniónico en las cantidades totales citadas anteriormente conduce a buenas propiedades mecánicas. Las propiedades mecánicas pueden ser elevadas ampliamente, si en el componente B libre de pigmento se usa en las cantidades totales citadas anteriormente, una combinación de tres aglutinantes (b-2) diferentes estabilizados de modo aniónico, en particular un polímero (b-2a) de poliuretano estabilizado de modo aniónico disperso en agua, un polimerizado (b-2b) estabilizado de modo aniónico disperso en agua así como un polímero (b-2c) híbrido de poliuretano-poli(met)acrilato estabilizado de modo aniónico disperso en agua.

El componente B libre de pigmento contiene la dispersión (b-1) acuosa de microgel a base de acrilato así como el aglutinante (b-2) estabilizado de modo aniónico descrito anteriormente, preferiblemente en una cantidad total determinada. Preferiblemente, el componente B libre de pigmento contiene la dispersión (b-1) acuosa de microgel a base de acrilato así como el por lo menos un aglutinante (b-2) estabilizado de modo aniónico, en particular una mezcla de los aglutinantes (b-2a) y (b-2b) estabilizados de modo aniónico descritos anteriormente, en una cantidad total de 10 a 35 % en peso, preferiblemente de 15 a 30 % en peso, en particular de 23 a 27 % en peso, referida en cada caso al peso total del componente B libre de pigmento. Las cantidades totales citadas anteriormente conducen a una elevada estabilidad mecánica, en particular una buena adherencia al barnizado original así como una elevada resistencia al agua condensada y adherencia ante el golpe de piedra, del agente acuoso de recubrimiento fabricado. Además, se alcanza un buen cubrimiento.

En el marco de la presente invención es ventajoso si el componente B libre de pigmento exhibe una determinada relación en peso de la dispersión (b-1) acuosa de microgel a base de acrilato al por lo menos un aglutinante (b-2) estabilizado de modo aniónico, en particular la mezcla de los aglutinantes (b-2a), (b-2b) y (b-2c) estabilizados de modo aniónico. Por ello, de acuerdo con la invención se prefiere si el por lo menos un componente B libre de pigmento exhibe una relación en peso de la cantidad total de dispersión (b-1) acuosa de microgel a base de acrilato a la cantidad total de las dispersiones acuosas del aglutinante (b-2) estabilizado de modo aniónico de 0,02 a 0,2, en particular de 0,05 a 0,1, referida en cada caso al contenido de sólidos de las dispersiones. Como aglutinantes (b-2) estabilizados de modo aniónico están presentes de modo particular preferiblemente las dispersiones acuosas mencionadas anteriormente del polímero (b-2a) de poliuretano estabilizado de modo aniónico, del polimerizado (b-2b) estabilizado de modo aniónico así como del polímero (b-2c) híbrido de poliuretano-poli(met)acrilato estabilizado de modo aniónico. El uso del aglutinante en las relaciones en peso citadas anteriormente conduce a una estabilización sobresaliente de los pigmentos coloreados en los agentes acuosos de recubrimiento. Mediante ello se alcanza una elevada exactitud en el matiz del color. Además, se alcanza un buen cubrimiento. Además, los agentes acuosos de recubrimiento fabricados a partir de este componente exhiben una elevada estabilidad mecánica, en particular buena adherencia sobre el barnizado original así como una elevada estabilidad frente al agua condensada y adherencia frente al golpe de piedra

El componente B libre de pigmento exhibe así mismo un contenido de COVs menor que o igual a 250 g/l. Para alcanzar este contenido de COVs, el contenido de solventes orgánicos en el componente B libre de pigmento debería ser tan bajo como fuese posible. Una forma de realización preferida de modo particular del primer objeto de la invención se caracteriza por ello porque el por lo menos un componente B libre de pigmento contiene solvente orgánico en una cantidad total de 0 a 8 % en peso, preferiblemente de 0 a 7,9 % en peso, en particular de 0 a 7,7 % en peso, referida

en cada caso al peso total del componente B. Bajo el término solvente orgánico se entienden los compuestos volátiles, que a 20 °C exhiben una presión de vapor de más de 10 Pascal o que presentan un comienzo de ebullición menor que o igual a 250 °C a una presión estándar de 101,3 kPa. Mediante el uso de máximo 8 % en peso de solvente orgánico en el componente B libre de pigmento, puede alcanzarse un contenido de COVs menor o igual que 250 g/l.

- 5 Preferiblemente, también el componente B libre de pigmento es una composición acuosa. El componente B exhibe por ello preferiblemente un contenido de agua de 20 a 90 % en peso, en particular 30 a 85 % en peso, de modo muy particular preferiblemente 50 a 70 % en peso, referido en cada caso al peso total del componente B.

Otros componentes:

- 10 El por lo menos un componente B libre de pigmento puede contener además otros aditivos comunes, como se describen también en el marco de la pasta A de pigmento acuosa.

La fabricación del componente B libre de pigmento ocurre en general de modo que se añade el aglutinante (b-2a), (b-2b) y (b-2c) estabilizado de modo aniónico y se mezcla bajo agitación con todos los otros componentes. A continuación, se filtra la dispersión.

- 15 A continuación se reproducen las formas AF1 a AF14 de realización preferidas de modo particular del componente B libre de pigmento (todos los datos de cantidades están referidos al peso total del componente B libre de pigmento; si se usan dispersiones, todos los datos de cantidades se refieren al contenido de sólidos de las dispersiones en el peso total del componente B libre de pigmento).

AF1: Componente B libre de pigmento, que contiene adicionalmente por lo menos un aglutinante (b-2) estabilizado de modo aniónico.

- 20 AF2: Componente B libre de pigmento, que contiene adicionalmente 21 a 25 % en peso de aglutinante (b-2) estabilizado de modo aniónico.

AF3: Componente B libre de pigmento, que contiene adicionalmente un primer aglutinante (b-2a) estabilizado de modo aniónico, un segundo aglutinante (b-2b) estabilizado de modo aniónico así como un tercer aglutinante (b-2c) estabilizado de modo aniónico.

- 25 AF4: Componente B libre de pigmento, que contiene adicionalmente 6 a 10 % en peso de primer aglutinante (b-2a) estabilizado de modo aniónico, 3 a 6 % en peso de segundo aglutinante (b-2b) estabilizado de modo aniónico y 6 a 10 % en peso de tercer aglutinante (b-2c) estabilizado de modo aniónico.

- 30 AF5: Componente B libre de pigmento, que contiene 6 a 9 % en peso de una dispersión (b-1) acuosa de microgel a base de acrilato, en donde el microgel a base de acrilato exhibe una temperatura T_g de transición vítrea de 50 a 60 °C, así como adicionalmente 6 a 10 % en peso de primer aglutinante (b-2a) estabilizado de modo aniónico, 3 a 6 % en peso de segundo aglutinante (b-2b) estabilizado de modo aniónico y 6 a 10 % en peso de tercer aglutinante (b-2c) estabilizado de modo aniónico.

- 35 AF6: Componente B libre de pigmento, que tiene una relación en peso de la cantidad total de dispersión (b-1) acuosa de microgel a base de acrilato a la cantidad total de las dispersiones acuosas del aglutinante (b-2) estabilizado de modo aniónico, de 0,05 a 0,1, referida en cada caso al contenido de sólidos de las dispersiones.

AF7: Componente B libre de pigmento, que tiene una relación en peso de la cantidad total de polímero (b-2a) de poliuretano estabilizado de modo aniónico a la cantidad total de polimerizado (b-2b) estabilizado de modo aniónico, a la cantidad total de polímero (b-2c) híbrido de poliuretano-poli(met)acrilato estabilizado de modo aniónico, de 0,8:0,5:0,8 a 1,2:0,7:1,1.

- 40 AF8: Componente B libre de pigmento, en donde la dispersión (b-1) de microgel a base de acrilato de las formas AF1 a AF7 de realización exhibe una fracción de gel de 80 a 100 %, preferiblemente de 85 a 100 %, preferiblemente de 88 a 98 %, en particular de 90 a 98 %, referida en cada caso al contenido de sólidos de la dispersión.

- 45 AF9: Componente B libre de pigmento, en donde la dispersión (b-1) de microgel a base de acrilato de las formas AF1 a AF8 de realización es obtenible mediante polimerización en emulsión por radicales, en particular polimerización en emulsión por radicales en un paso, de

(i) 60 a 70 % en peso, referido al peso total de los monómeros (i) y (ii), 1,6-hexanodioldiacrilato y
(i) una mezcla de 10 a 90 % en peso de hidroxietil(met)acrilato y 10 a 90 % en peso, referido en cada caso al peso total de los monómeros (i) y (ii), de metil(met)acrilato.

- 50 AF10: Componente B libre de pigmento, en donde el aglutinante (b-2) estabilizado de modo aniónico, en particular el primer aglutinante (b-2a) estabilizado de modo aniónico, de las formas AF1 a AF7 de realización exhibe un promedio M aritmético de peso molecular de 750 a 2.000.000, preferiblemente 750 a 1.000.000, de modo particular preferiblemente 750 a 500.000 y en particular 950 a 15.000 Dalton, un Índice de ácido de 5 a 150, preferiblemente 10

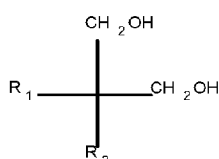
a 100, de modo particular preferiblemente 15 a 80 y en particular 20 a 35 mg de KOH/g y un Índice de OH de 1 a 150, preferiblemente 2 a 100, de modo particular preferiblemente 5 a 70 y en particular 10 a 25 mg de KOH/g.

AF11: Componente B libre de pigmento, en donde el aglutinante (b-2) estabilizado de modo aniónico, en particular el primer aglutinante (b-2a) estabilizado de modo aniónico, de las formas AF1 a AF7 de realización así como AF10 es un polímero de poliuretano estabilizado de modo aniónico disperso en agua, en donde el polímero de poliuretano estabilizado de modo aniónico es obtenible mediante reacción de un prepolímero de NCO con un agente de modificación en forma de un poliol, en particular trimetilolpropano, en la relación equivalente de prepolímero de NCO al agente de modificación de 1,1:1 a 1:1,1 y en donde el prepolímero de NCO es obtenible mediante reacción de

(i) 55 a 70 % en peso, referido al peso total de los compuestos (i) a (iv), de por lo menos un poliesterpoliol con un Índice de OH de 40 a 100 mg de KOH/g, referido al contenido de sólidos, y un promedio M_n aritmético de peso molecular de 1000 a 3000 Da, en donde el poliesterpoliol no tiene enlaces dobles olefínicos,

(ii) 3 a 7 % en peso, referido al peso total de los compuestos (i) a (iv), de por lo menos un ácido alcanoico con 3 a 8 átomos de carbono así como dos grupos hidroxilo en el átomo de carbono en posición alfa, en particular ácido dimetilolpropiónico,

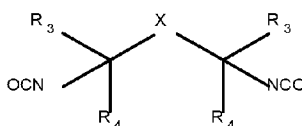
(iii) 0,5 a 3 % en peso, referido al peso total de los compuestos (i) a (iv), de por lo menos un poliol de la fórmula (1)



(1)

con $\text{R}_1 = \text{R}_2 = \text{metilo}$ y

(iv) 25 a 30 % en peso, referido al peso total de los compuestos (i) a (iv), de por lo menos un diisocianato de la fórmula (2)



(2)

con $\text{X} = \text{radical diciclohexilmetilo}$ y $\text{R}_3 = \text{R}_4 = \text{hidrógeno}$.

AF12: Componente B libre de pigmento, en donde el aglutinante (b-2) estabilizado de modo aniónico, en particular el segundo aglutinante (b-2b) estabilizado de modo aniónico de las formas AF1 a AF7 de realización exhibe una temperatura T_g de transición vítrea de -20 a -5°C.

AF13: Componente B libre de pigmento, en donde el aglutinante (b-2) estabilizado de modo aniónico, en particular el segundo aglutinante (b-2b) estabilizado de modo aniónico de las formas AF1 a AF7 de realización así como AF12 es un polimerizado estabilizado de modo aniónicos polimerizado disperso en agua, en donde el polimerizado estabilizado de modo aniónico polimerizado puede ser fabricado mediante reacción de

- una mezcla (A) de 50 a 85 % en peso de un monómero vinilaromático y 15 a 50 % en peso de un éster monoinsaturado del ácido (met)acrílico con un radical alquilo,

- una mezcla (B) de 1 a 4 % en peso de un monómero con varias insaturaciones olefínicas, 60 a 80 % en peso de un éster monoinsaturado del ácido (met)acrílico con un radical alquilo 16 a 39 % en peso de un monómero vinilaromático,

- una mezcla (C) de 8 a 15 % en peso de un ácido carboxílico insaturado en posición alfa-beta, 10 a 20 % en peso de un éster monoinsaturado del ácido (met)acrílico con un radical alquilo sustituido con un grupo hidroxilo y 65 a 82 % en peso del éster monoinsaturado de ácido (met)acrílico con un radical alquilo,

en donde

iv. en primera instancia se polimeriza la mezcla (A),

v. después se polimeriza la mezcla (B) en presencia del polimerizado fabricado bajo i., y

vi. a continuación se polimeriza la mezcla (C) en presencia del polimerizado fabricado bajo ii..

AF14: Componente B libre de pigmento, en donde el aglutinante (b-2) estabilizado de modo aniónico, en particular el tercer aglutinante (b-2c) estabilizado de modo aniónico de las formas AF1 a AF7 de realización es un polímero híbrido de poliuretano-poli(met)acrilato estabilizado de modo aniónico disperso en agua, en donde el polímero híbrido es obtenible mediante reacción por radicales de

(iii) un polímero de poliuretano no iónico con un promedio aritmético de peso molecular de 1000 a 30.000 Da, en particular 1500 a 20.000 Da, y en promedio estático por molécula de 0,05 a 1,1, en particular 0,2 a 0,9, enlaces dobles polimerizables con

(iv) por lo menos un monómero etilénicamente insaturado con por lo menos grupo ácido carboxílico

5 en presencia de por lo menos un iniciador insoluble en agua,

en donde la relación en peso entre polímero de poliuretano no iónico y el por lo menos monómero etilénicamente insaturado de 1:10 a 10:1.

10 Las formas AF1 a AF14 de realización citadas anteriormente del componente B libre de pigmento, en particular en combinación con las formas AF1 a AF12 de realización citadas en el contexto del componente A, conducen a una elevada exactitud en el matiz del tono. Las propiedades mecánicas del agente acuoso de recubrimiento, en particular la adherencia al barnizado original, la estabilidad frente al agua condensada así como la adherencia frente al golpe de piedra, pueden ser mejoradas ampliamente si adicionalmente se usa por lo menos un aglutinante (b-2) estabilizado de modo aniónico, en particular una mezcla de los aglutinante (b-2a), (b-2b) y (b-2c) estabilizados de modo aniónico citados anteriormente.

15 Está de acuerdo con la invención que la pasta A de pigmento acuosa y el componente B libre de pigmento exhiban en cada caso un contenido de COVs menor o igual que 250 g/l. De modo particular preferiblemente, la pasta A de pigmento acuosa y el componente B libre de pigmento exhiben en cada caso un contenido de COVs de 100 a 250 g/l. Mediante ello se asegura que también el sistema mezclado exhiba un contenido de COVs menor o igual que 250 g/l. De este modo se disminuye de manera significativa la cantidad de solvente orgánico que es liberada durante la aplicación del sistema mezclado y por ello se disminuye también fuertemente la carga al medio ambiente, aunque sin influir negativamente en la exactitud del matiz de tono, el cubrimiento así como las propiedades mecánicas.

Componente (c):

25 Aparte de los componentes A y B citados anteriormente, el sistema mixto puede contener también otros componentes. De modo particular preferiblemente el sistema mixto contiene todavía un componente C que controla la reología del agente acuoso de recubrimiento. Por ello, de acuerdo con la invención es particularmente ventajoso si el sistema mixto comprende adicionalmente un componente C, en donde el componente C contiene por lo menos un agente espesante así como 90 a 98 % en peso de agua, referido al peso total del componente C.

30 Como agentes espesantes son adecuados agentes espesantes inorgánicos del grupo de los silicatos en capas, como silicatos de litio-aluminio-magnesio. Así mismo, puede usarse un agente espesante orgánico, por ejemplo un espesante de copolimerizado de ácido (met)acrílico-(met)acrilato o un espesante de poliuretano, como por ejemplo los espesantes asociativos conocidos de poliuretano. Se denominan como espesantes asociativos los polímeros solubles en agua que exhiben grupos fuertemente hidrófobos en los extremos de la cadena o en los lados de la cadena y/o cuyas cadenas hidrofílicas contienen en el interior bloques o agrupaciones hidrófobos. Por ello, estos polímeros poseen un carácter tensioactivo y en fase acuosa son capaces de formar micelas. De manera similar a los tensioactivos, las zonas hidrofílicas permanecen en la fase acuosa, mientras las zonas hidrófobas se acumulan en las partículas de las dispersiones de polímero, se adsorben en la superficie de otras partículas sólidas como pigmentos y/o materiales de relleno y/o forman micelas en la fase acuosa. Finalmente se alcanza un efecto espesante, sin que ocurra un elevado comportamiento de deposición. En el marco de la presente invención, son agentes espesantes preferidos de modo particular los silicatos en capas, en particular silicatos de litio-aluminio.

40 Los agentes espesantes mencionados anteriormente, en particular los silicatos en capas de litio-aluminio, están presentes en el componente C en una cantidad total de 0,1 a 5,0 % en peso, preferiblemente 0,2 a 3,0 % en peso, en particular 0,3 a 2,0 % en peso, referida en cada caso al peso total del componente C.

Componente (d):

45 Además, puede preverse que el sistema mixto contenga, aparte los componentes A, B y C descritos anteriormente, todavía otro componente D. Este componente D es una pasta acuosa de pigmento, que contiene por lo menos un pigmento de efecto así como por lo menos un aglutinante estabilizado de modo aniónico y/o por lo menos un aglutinante estabilizado de modo no iónico. Contrario al componente A, el componente D no contiene pigmentos coloreados, la proporción de pigmentos coloreados en el componente D es por ello 0 % en peso, referida al peso total del componente D. De modo particular preferiblemente el componente D contiene por lo menos un pigmento de efecto, por lo menos un aglutinante estabilizado de modo aniónico y por lo menos un aglutinante estabilizado de modo no iónico. Una forma de realización preferida de modo muy particular del componente D contiene - referido en cada caso al peso total del componente D-

55 - 5 a 35 % en peso de por lo menos un pigmento de efecto,
- 5 a 30 % en peso de un aglutinante estabilizado de modo aniónico,
- 0,1 a 12 % en peso de un aglutinante estabilizado de modo no iónico.

Como pigmentos de efecto, aglutinantes estabilizados de modo aniónico y no iónico se incluyen los pigmentos de efecto descritos en el contexto del componente A, aglutinantes (a-2) estabilizados de modo aniónico y aglutinantes (a-3) estabilizados de modo no iónico.

5 En el marco de la presente invención, se prefiere particularmente si el sistema mixto comprende por lo menos 1 a 100 componentes D.

Componente (e):

Además, puede preverse que el sistema mixto de acuerdo con la invención contenga otro componente E libre de pigmentos, que es diferente del componente B libre de pigmento. El otro componente E libre de pigmento contiene, aparte de la dispersión (b-1) acuosa de microgel a base de acrilato, aglutinantes (b-2a) y (b-2b) estabilizados de modo aniónico citados anteriormente.

En el marco de la presente invención, el sistema mixto puede comprender por lo menos 1 a 3 componentes E.

Componente (f):

Además, el sistema mixto puede comprender por lo menos un componente F de entrecruzamiento, que contiene por lo menos un agente de entrecruzamiento. Son ejemplos de tales agentes de entrecruzamiento las resinas de aminoplasto, poliisocianatos, así como poliisocianatos bloqueados, como se describen en el documento de divulgación EP 0 614 951 A2. Aparte del agente de entrecruzamiento, pueden estar presentes aglutinantes. Preferiblemente están presentes los mismos aglutinantes que en el componente B libre de pigmento.

De modo particular preferiblemente, los componentes C, D, E y F exhiben así mismo en cada caso un contenido de COVs de 0 a 250 g/l, en particular de 100 a 250 g/l.

20 Una forma preferida de realización del sistema mixto de acuerdo con la invención es un sistema mixto en el cual todas las pastas A de pigmento y dado el caso D, contienen el mismo o en el caso de una mezcla de aglutinantes, los mismos aglutinantes. Mediante ello se asegura una buena aptitud para la mezcla así como una buena compatibilidad de los componentes del sistema mixto.

Los sistemas mixtos preferidos de modo particular de la presente invención contienen los siguientes componentes:

- 25 (a) por lo menos una, en particular 1 a 100, pasta(s) A acuosa(s) de pigmento descritas anteriormente,
- (b) por lo menos un componente B libre de pigmento descrito anteriormente,
- (c) por lo menos un componente C descrito anteriormente
- (d) por lo menos una, en particular 1 a 100, pasta(s) D acuosa(s) de pigmento descritas anteriormente,
- (e) dado el caso por lo menos un componente E libre de pigmento descrito anteriormente y
- 30 (f) dado el caso por lo menos un componente F de entrecruzamiento descrito anteriormente.

Dependiendo del matiz de color deseado del agente acuoso de recubrimiento, para la fabricación del agente acuoso de recubrimiento, se mezclan a continuación uno o varios componentes (a) del sistema mixto con por lo menos un componente (b), dado el caso, por lo menos un componente (c) y, dado el caso, uno o varios componentes (d) y (f), directamente antes de la aplicación del agente acuoso de recubrimiento.

35 Por ello, el segundo objeto de la presente invención se refiere a un procedimiento para la fabricación de agentes acuosos de recubrimiento con un contenido de COVs de 0 a 250 g/l, en particular de 100 a 250 g/l, mediante mezcla de por lo menos dos componentes acuosos, caracterizado porque se usa un sistema mixto de acuerdo con la invención, y se fabrica el agente acuoso de recubrimiento mediante mezcla de la pasta A de pigmento con el componente B libre de pigmento y, dado el caso, del componente C.

40 Las diferentes pastas A y, dado el caso, D de pigmento acuosas son mezcladas para la fabricación del agente acuoso de recubrimiento en una relación tal que se tiene como resultado el matiz deseado de color. La relación de mezcla del componente A y, dado el caso, D con el o los diferentes componentes B es determinada por el requerimiento de que el agente de recubrimiento resultante exhiba, independientemente del matiz de color, la viscosidad deseada, el contenido de sólidos deseado y el contenido deseado de solventes orgánicos, etc. Además, la relación de mezcla es determinada por las propiedades tecnológicas necesarias, por ejemplo, la adherencia.

45 El agente acuoso de recubrimiento fabricado a partir del sistema mixto de acuerdo con la invención exhibe un contenido de COVs de 0 a 250 g/l, en particular de 100 a 250 g/l. Una forma de realización preferida de modo particular del segundo objeto de acuerdo con la invención se caracteriza por ello porque el agente acuoso de recubrimiento contiene solventes orgánicos en una cantidad total de 0 a 7 % en peso, en particular de 0 a 6 % en peso, referida en cada caso al peso total del agente de recubrimiento. Respecto a la definición de solvente orgánico, es válido lo dicho para los componentes A y B.

El agente acuoso de recubrimiento fabricado a partir del sistema mixto de acuerdo con la invención exhibe una sobresaliente exactitud de matiz de color, un buen cubrimiento así como buenas propiedades mecánicas, en particular

una buena adherencia al barnizado original así como una elevada estabilidad frente al agua condensada y adherencia frente al golpe de piedra.

Los agentes acuosos de recubrimiento fabricados usando el sistema mixto de acuerdo con la invención pueden ser aplicados sobre los más diversos sustratos, como por ejemplo metal, madera, plástico o papel. En particular, los agentes acuosos de recubrimiento fabricados mediante el sistema mixto de acuerdo con la invención son adecuados para el barnizado de reparación de sitios defectuosos, en particular para el barnizado de reparación de autos. En este caso, los agentes de recubrimiento son aplicados directamente después de su fabricación mediante mezcla de los componentes (a) y (b) así como, dado el caso, de los otros componentes (c), (d) y (f), sobre el correspondiente sitio defectuoso preparado con anterioridad (por ejemplo por aplicación de masilla y relleno) mediante diferentes métodos, en particular atomización. En este caso, se prefiere de modo particular si entre la aplicación múltiple del agente acuoso de recubrimiento, no ocurre ninguna aireación. Preferiblemente, los agentes acuosos de recubrimiento fabricados mediante el uso del sistema mixto de acuerdo con la invención son usados para la generación de una capa base.

Después del secado a temperatura ambiente o por secado forzado (por ejemplo 10 min. a 60 °C, 80 °C o secado por IR) de la capa base así fabricada, se aplica una composición transparente adecuada de recubrimiento. Como barnices de cobertura son adecuados tanto barnices transparentes de 1 o 2 componentes disueltos en medio orgánico o también acuoso, así como barnices transparentes en polvo. Frecuentemente se usan barnices transparentes de 2 componentes a base de un copolimerizado de acrilato que tiene grupos hidroxilo y de un poliisocianato. Tales barnices transparentes son descritos por ejemplo en las inscripciones de patente DE 34 12 534, DE 36 09 519, DE 37 31 652 y DE 38 23 005. Así mismo, son conocidos los barnices transparentes adecuados de 1 componente, por ejemplo a base de un aglutinante que tiene grupos hidroxilo y de un agente de curado de resina amino y descritos por ejemplo en Kittel, Lehrbuch der Lacke und Beschichtungen, volumen IV; editorial W.A. Colomb en el H. Heeremann GmbH, Berlin-Oberschwandorf 1976. Sin embargo, evidentemente son adecuados también todos los otros barnices transparentes no mencionados explícitamente en este documento.

Después de un tiempo de aireación, dado el caso, necesario de aproximadamente 5 minutos se seca la capa base junto con la capa de cobertura. Durante el uso de barnices transparentes de 2 componentes ocurre el secado en general a temperaturas inferiores a 100 °C, preferiblemente de inferiores a 80 °C. Los espesores de capa de película seca de la capa base están en general entre 5 y 25 µm, los de la capa de cobertura en general entre 30 y 70 µm.

Durante el uso de barnices transparentes de 1 componente, se seca la capa base junto con la capa de cobertura a temperaturas elevadas, por ejemplo aproximadamente 120 °C. Los espesores de capa de película seca de la capa de cobertura están en este caso en general entre 30 y 50 µm.

Respecto a otras formas de realización del procedimiento de acuerdo con la invención, en particular respecto a los componentes usados para la fabricación del agente acuoso de recubrimiento, es válido *mutatis mutandis* lo dicho respecto al sistema mixto de acuerdo con la invención.

Finalmente, es un tercer objeto de la presente invención el uso de un sistema mixto de acuerdo con la invención para la fabricación de agentes acuosos de recubrimiento, para el barnizado de reparación y/o para el recubrimiento de carrocerías de automóviles y/o de partes plásticas.

Respecto a otras formas de realización del uso de acuerdo con la invención, en particular respecto al sistema mixto usado, es válido *mutatis mutandis* lo dicho en referencia al sistema mixto de acuerdo con la invención así como al procedimiento de acuerdo con la invención.

Ejemplos

Descripción de métodos:

1. Contenido de sólidos (sólidos, fracción no volátil)

La determinación de la fracción no volátil ocurre de acuerdo con la norma DIN EN ISO 3251 (fecha: junio de 2008). Al respecto se pesa 1 g de muestra en una cápsula de aluminio secada previamente y se seca durante 60 minutos a 110 °C en la cámara de secado, se enfría en el desecador, y a continuación se pesa nuevamente. El residuo, referido a la cantidad total de la muestra usada, corresponde a la fracción no volátil. El volumen de la fracción no volátil puede ser determinado, en caso de ser necesario, dado el caso, de acuerdo con la norma DIN 53219 (fecha: agosto de 2009).

2. Temperatura T_g de transición vítrea

En el marco de la invención, la temperatura T_g de transición vítrea es determinada experimentalmente siguiendo las normas DIN 51005 "Thermische Analyse (TA) - Begriffe" y DIN 53765 "Thermische Analyse - Dynamische differenzkalorimetrie (DDK)". Al respecto se pesa una muestra de 15 mg en una cápsula de muestras y se introduce en un aparato de DSC. Se enfría a la temperatura de inicio y a continuación de ello se ejecuta un 1º y 2º cursos de medición bajo una purga de gas inerte (N_2) de 50 ml/min con una tasa de calentamiento de 10 K/min, en donde entre los cursos de medición se enfría nuevamente a la temperatura de inicio. La medición ocurre usualmente en el intervalo de temperatura de aproximadamente 50 °C más bajo que la temperatura esperada de transición vítrea a

aproximadamente 50 °C por encima de la temperatura de transición vítrea. En el marco de la presente invención, se denomina la temperatura de transición vítrea siguiendo la norma DIN 53765, punto 8.1, a la temperatura en el 2º curso de medición, durante el cual se alcanza la mitad del cambio de la capacidad calorífica específica (0,5 Delta c_p). Es determinada a partir del diagrama DDK (gráfica del flujo de calor contra la temperatura). Es la temperatura, que corresponde al punto de corte de la línea central entre las líneas base extrapoladas, antes y después de la transición vítrea, con la curva de medición.

3. Tamaño de partícula

La determinación del tamaño de partícula del polimerizado ocurre mediante dispersión dinámica de luz de acuerdo con DIN ISO 13321 (octubre de 2004). En el marco de la presente invención, se entiende por tamaño de partícula el promedio de diámetro medido de partícula (media de valor promedio de Z).

4. Determinación del contenido de grupos NCO libres

La determinación del contenido de grupos isocianato libres, denominado en adelante también como contenido de NCO, es realizada por adición de un exceso de una solución al 2 % de N,N'-dibutilamina en xileno a una solución homogénea de la muestra en acetona/N-etilpirrolidona (1:1 Vol.-%), mediante titulación potenciométrica en retroceso del exceso de amina con una solución 0.1 N de ácido clorhídrico de acuerdo con las normas DIN EN ISO 3251, DIN EN ISO 11909 y DIN EN ISO 14896. Mediante la proporción de un polimerizado (sólidos) en solución puede calcularse el contenido de NCO del polimerizado, referido al contenido de sólidos.

5. Determinación del Índice de ácido

La determinación del Índice de ácido ocurre de acuerdo con la norma DIN EN ISO 2114 (fecha: junio de 2002), en donde se usa el "procedimiento A". el Índice de ácido corresponde a la masa de hidróxido de potasio en mg, que es necesaria para la neutralización de 1 g de muestra bajo las condiciones estipuladas en la norma DIN EN ISO 2114. El Índice indicado de ácido corresponde al respecto al Índice total de ácido indicado en la norma DIN, referido al contenido de sólidos.

6. Determinación del Índice de OH

La determinación del Índice de OH ocurre de acuerdo con la norma DIN 53240-2 (fecha: noviembre de 2007). Al respecto, reaccionan los grupos OH mediante acetilación con un exceso de anhídrido acético. A continuación se escinde el exceso de anhídrido acético mediante adición de agua hasta dar ácido acético, y se titula por retroceso la totalidad de ácido acético con KOH etanólico. El Índice de OH indica la cantidad de KOH en mg, que es equivalente a la cantidad de ácido acético unido por la acetilación de 1 g de muestra, y está referida al contenido de sólidos.

7. Determinación de los promedios aritmético y ponderado de peso molecular

La determinación del promedio aritmético de peso molecular (M_n) ocurre mediante cromatografía de permeación en gel (GPC) de acuerdo con la norma DIN 55672-1 (fecha: agosto de 2007). Aparte del promedio aritmético de peso molecular, con este método pueden determinarse además el promedio ponderado de peso molecular (M_w) así como la polidispersidad d (relación del promedio ponderado de peso molecular (M_w) al promedio aritmético de peso molecular (M_n)). Como eluyente se usa tetrahidrofurano. La determinación ocurre contra estándares de polimetilmetacrilato. El material de la columna consiste en copolímeros de estireno-divinilbenceno.

8. Fabricación de estructuras de varias capas

8.1 Sistema mixto de acuerdo con la invención

Para la evaluación de las propiedades del agente acuoso de recubrimiento, que son obtenidas por el uso del sistema mixto de acuerdo con la invención, se fabrican barnizados de varias capas de acuerdo con el siguiente instructivo general:

Se torna áspera (esmerilado manual del sustrato con una tela abrasiva 3M™ Scotch-Brite™) una chapa de acero recubierta con un KTL estándar (CathoGuard® 580 Schwarz de la compañía BASF Coatings) y a continuación se limpia con un detergente (Glasurit® 700-1). En primera instancia, se aplica con ayuda de una pistola de atomización (SATAjet® HVLP 4000, presión de entrada: 2 bar, presión en la boquilla : 0,7 bar) un material de relleno común en el mercado (Glasurit® 285-270 Grundfüller Pro, Glasurit® 929-58 Füllerhärter Pro y Glasurit® 352-91, adición de ajuste en la relación de volumen 5:1:1) en 2 procesos de atomización y a continuación se seca durante 30 minutos a 60 °C; el espesor de capa seca resultante debería ser de 60 µm.

Después del esmerilado mediante un esmeril excéntrico (lámina adhesiva de lijado 150 mm P 500) y subsiguiente limpieza con un detergente (Glasurit® 700-1) con una pistola de atomización (SATAjet® HVLP 4000, presión de entrada: 2 bar, presión en la boquilla: 0,7 bar) se aplica el respectivo agente acuoso de recubrimiento en dos procedimientos de atomización sin aireación intermedia (por consiguiente aplicación húmedo en húmedo) y a continuación se airea hasta que la superficie luce homogéneamente opaca. El espesor total de capa seca resultante del respectivo agente de recubrimiento debería ser al respecto 10 a 20 µm. A continuación, en dos procedimientos de

atomización ocurre la aplicación de un barniz transparente común en el mercado (Glasurit® 923-335 HS-Multi-Klarlack y Glasurit® 929-33 Härter en la relación de volumen 2:1 y sobre esta mezcla una proporción de volumen al 10% de Glasurit® 352-91 I) con un espesor objetivo de capa seca de 50-60 µm. El secado es ejecutado durante 30 minutos a 60 °C.

5 8.2 Sistema mixto no de acuerdo con la invención (Glasurit® serie 90)

La evaluación de las propiedades de agentes acuosos de recubrimiento, que son obtenidos usando un sistema mixto no de acuerdo con la invención (Glasurit® serie 90), se fabrican barnizados de varias capas de acuerdo con el siguiente instructivo general:

10 Se toma áspera una chapa de acero recubierta con un KTL estándar (CathoGuard® 580 Schwarz de la compañía BASF Coatings), se limpia y a continuación se recubre con un agente de relleno común en el mercado, como se describe en el punto 8.1.

15 Después del esmerilado mediante un esmeril excéntrico (lámina adhesiva de lijado 150 mm P 500) y subsiguiente limpieza con un detergente (Glasurit® 700-1) con una pistola de atomización (SATAjet® HVLP 4000, presión de entrada: 2 bar, presión en la boquilla: 0,7 bar) se aplica el respectivo agente acuoso de recubrimiento en dos a tres procedimientos de atomización en donde después de cada procedimiento de atomización se airea durante 5 minutos, hasta que la superficie luce homogéneamente opaca. El espesor total de capa seca resultante del respectivo agente de recubrimiento debería ser al respecto 10 a 15 µm. A continuación, en dos procedimientos de atomización ocurre la aplicación de un barniz transparente común en el mercado como se describe bajo el punto 8.1. El secado es ejecutado durante 30 minutos a 60 °C.

20 9. Determinación de la resistencia frente a la humedad

Para la determinación de la resistencia de agentes acuosos de recubrimiento así como de composiciones comparativas frente a la humedad, se someten de modo correspondiente sustratos barnizados de acuerdo con la norma DIN EN ISO 6270-2 (fecha: septiembre de 2005) durante un intervalo de tiempo de 10 días en una cámara climática de acuerdo con clima CH de prueba, a un ensayo de clima constante con agua condensada. A continuación se examinaron las chapas visualmente respecto a la formación de ampollas, 1 hora o 24 horas después del retiro de la cámara climática.

La ocurrencia de ampollas es evaluada de la siguiente manera:

Se evalúa el número de ampollas mediante una medición de cantidad de 0 a 5, en donde significa muy pocas y 5 significa muchas ampollas.

30 Para la evaluación de las propiedades tecnológicas de las estructuras de varias capas después de carga con agua condensada, se ejecutan cortes en rejilla de acuerdo con la norma DIN EN ISO 2409 (nota 0 a 5; 0 = mejor valor; 5 = peor valor).

10. Determinación de las propiedades de adherencia en la prueba de golpe de piedra

35 La evaluación de barnizados de varias capas respecto a la adherencia por golpe de piedra ocurre de acuerdo con la norma DIN EN ISO 20567-1 (abril de 2007), procedimiento B. La evaluación del patrón de daño resultante ocurre así mismo de acuerdo con la norma DIN EN ISO 20567-1.

11. Determinación de los espesores de capa seca

La determinación de los espesores de capa ocurre de acuerdo con DIN EN ISO 2808 (fecha: mayo de 2007), procedimiento 12A usando el aparato de medición MiniTest® 3100 - 4100 de la compañía ElektroPhysik.

40 12. Determinación del contenido de COVs

[0222] La determinación del contenido de COVs de los agentes acuosos de recubrimiento de reparación ocurre de acuerdo con la norma DIN ISO 11890-1 o DIN ISO 11890-2 (septiembre de 2009).

13. Determinación de la fracción de gel del microgel acuoso

45 La fracción de gel puede ser determinada gravimétricamente, secando por congelación la dispersión, determinando la masa total del polímero secado por congelación y a continuación realizando extracción del polímero durante 24 horas a 25 °C en un exceso de tetrahidrofurano (relación de tetrahidrofurano a polímero secado por congelación = 300:1). Se separa la fracción insoluble y se seca a 50 °C durante cuatro horas en el horno de convección. A continuación se pesa la fracción insoluble seca y se forma el cociente con la masa total del polímero secado por congelación. el valor obtenido corresponde a la fracción de gel.

50 14. Prueba de la resistencia de recubrimientos contra chorro de agua a presión

La prueba de las estructuras de varias capas fabricadas de acuerdo con el punto 8, mediante chorro de agua a presión ocurre de acuerdo con la norma DIN EN ISO 16925 (2014-06).

15. Estabilidad de congelación de rocío

- 5 En primera instancia se determinan el valor de pH (medido a 23 °C) así como la viscosidad con una carga de cizallamiento de 10 s⁻¹, 100 s⁻¹ y 1000 s⁻¹ (medida con un viscosímetro de rotación (aparato Rheolab QC con sistema de atemperación C-LTD80/QC de la compañía Anton Paar) a 23 °C) de las correspondientes pastas de pigmento acuosas. A continuación se almacenan durante 8 h a -18 °C en frasco de vidrio cerrado herméticamente, 200 g de las correspondientes pastas de pigmento acuosas y entonces se retienen durante 16 h a temperatura ambiente. Se repite este procedimiento tres veces. A continuación se determinan nuevamente el valor de pH así como la viscosidad y se evalúa la pasta de pigmento respecto al comportamiento de deposición.

Ejemplos de realización

Los siguientes ejemplos y ejemplos comparativos sirven para ilustrar la invención, aunque no deben ser interpretados como limitantes.

- 15 En tanto no se indique de otro modo, los datos en partes son partes en peso y los datos en porcentaje son en cada caso porcentaje en peso.

1. Fabricación del aglutinante para los componentes A, B y, dado el caso, D y E

1.1 Fabricación del polímero D1 [(a-2) así como (b-2a)] de poliuretano estabilizado de modo aniónico disperso en agua

- 20 1.1.1 Fabricación de la resina PE1 de poliéster: Se condensan 55 % en peso de un dímero de ácido graso común en el mercado (Índice de yodo de 10 mg de I₂/g, contenido de monómero de max. 0,1%, contenido de trímero de máximo 2 %, Índice de ácido de 195 a 200 mg de KOH/g, Índice de saponificación de 197 a 202 mg de KOH/g), 30 % en peso de 1,6-hexanodiol y 15 % en peso de ácido isoftálico, con adición de ciclohexano como agente de arrastre, hasta un Índice de ácido (determinado sobre la fracción no volátil) de 3 a 4 mg de KOH/g. Dado el caso, se retira al vacío el ciclohexano presente y se disuelve el poliéster mediante metiletilcetona hasta un contenido de sólidos de 73 %. La resina PE1 de poliéster así obtenida exhibe un Índice de OH (sólido) de 71 a 75 mg de KOH/g así como un peso molecular calculado de 1400 D.

1.1.2 Fabricación del polímero D1 [(a-2) así como (b-2a)] de poliuretano estabilizado de modo aniónico disperso en agua

- 30 Bajo nitrógeno como atmósfera de gas inerte se combinan 4,36 partes de ácido dimetilolpropiónico, 23,5 partes de dicitclohexilmetano-4,4'-diisocianato, 0,9 partes de neopentilglicol y 48,75 partes de del poliéster PE1. Después de la adición de metiletilcetona se hace reaccionar bajo agitación la mezcla (a un contenido de sólidos de 67 ± 1 %) a 80 – 82 °C. La reacción es controlada mediante la determinación del contenido de isocianato de la solución. Cuando se alcanza un valor constante del contenido de isocianato de 1,0 a 1,2 % (en la solución), mediante adición de trimetilolpropano (TMP) para el alargamiento de la cadena en una relación NCO:TMP de 1: 1,1, reacciona el prepolímero hasta dar un polímero de poliuretano con funcionalidad OH con un Índice de OH analítico de 17 mg de KOH/g (referido a las resina sólida). El polímero es a continuación neutralizado hasta 70 % con N,N'-dimetiletanolamina y es dispersado mediante adición de agua así como de un polipropilenglicol con una masa molar media de 900 D. A continuación se separa por destilación la metiletilcetona. La dispersión aniónica de polímero de poliuretano así obtenida exhibe un contenido de sólidos de 29 - 31% y un valor de pH de 7,7 y contiene, referido al contenido de polímero de poliuretano, 20% de polipropilenglicol.

1.2 Fabricación del polímero D2 [(a-3)] de acrilato estabilizado de modo no iónico disperso en agua

- 45 En un recipiente con agitación equipado con 2 conducciones separadas, agitador de ancla y termómetro se coloca una mezcla de butilglicol y agua (1:1). A continuación al recipiente con agitación se aplica nitrógeno con una presión absoluta de 2,5 bar. Bajo agitación continua, se dosifica a través de una conducción una mezcla de 3,7 partes de butilglicol y 6,4 partes de tert.-butil-peroxi-2-etilhexanoato en un periodo de 4 h 45 minutos. A través de la segunda conducción se dosifica una mezcla de 26 partes de éster de ácido metacrílico de metoxipoliethylenglicol con un promedio de masa molar de 2000 D como solución acuosa al 50 % (por ejemplo BisomerS20V® de la compañía GEO Speciality Chemicals), 8,55 partes de estireno, 4,7 partes de n-butilacrilato, 8,34 partes de N-(2-metacrililoiloxietil)etilen-urea como solución acuosa al 50 %, 3,36 partes de metilmetacrilato 0,84 partes de N,N'-dimetilaminopropilmetacrilamida, 6,5 partes de hidroxietilmetacrilato así como 18,5 partes de butilglicol, dentro de un periodo de 4 horas 30 minutos, en donde la segunda adición comienza 15 minutos después del inicio de la primera adición.

Después de una fase posterior de polimerización de 60 minutos, con butilglicol se ajusta una relación de agua:butilglicol = 45:55 para un contenido de sólidos de 45 % ± 1 %. El Índice de ácido de la resina es 4,0 a 6,0 mg de KOH/g, referido al contenido de sólidos.

1.3 Preparación de la dispersión acuosa de microgel D3 [(b-1)1] a base de acrilato

En un recipiente de reacción equipado con agitador, termómetro, 2 conducciones y un enfriador de reflujo se colocan previamente bajo nitrógeno 50,73 partes de agua así como 0,6 partes de Aerosol MA 80 Surfactant. El recipiente de monómeros es llenado con 0,25 partes de Aerosol MA 80 Surfactant, 0,6 partes de Aerosol EF 800 Surfactant, 603 partes de hexanodioldiacrilato, 12,605 partes de metilmetacrilato, 2,105 partes de hidroxipropilmetacrilato así como 0,151 partes de agua desionizada.

Se llena el recipiente de iniciador con 7,5 partes de agua desionizada en la cual están disueltas 0,255 partes de peroxidisulfato de amonio.

A temperatura del reactor de 83 °C se añade, dentro de un período de 10 minutos, 10 % de la alimentación de iniciador, el reactor es mantenido a continuación por otros 15 minutos a 83 °C. A continuación se inicia simultáneamente la adición de la mezcla de monómeros y la mezcla de iniciador, se dosifica la mezcla de monómeros en un periodo de 180 minutos, la solución de iniciador en un periodo de 210 minutos. A continuación se enjuaga del recipiente de monómeros con 0,5 partes de agua desionizada y el recipiente de iniciador con 0,37 partes de agua desionizada. Las cantidades del enjuague son alimentadas a la mezcla de reacción. Se mantiene por otros 60 minutos a 83 °C, a continuación se drena la dispersión de polímero y se enjuaga el reactor con 0,628 partes de agua desionizada, en donde así mismo la cantidad de enjuague es añadida a la dispersión de polímero. A continuación se filtra con una bolsa de filtro a 5 µm. Se obtiene una dispersión blanca con un contenido de sólidos de 22 ± 1 %, medido a 110 °C durante 60. El promedio aritmético de tamaño de partícula está en 130 a 230 nm.

1.4 Fabricación del por lo menos un polimerizado D4 [(b-2b)] estabilizado de modo aniónico disperso en agua

La fabricación del polimerizado disperso en agua ocurre como se describe en el documento de divulgación WO 2017/088988 A1 para el ejemplo BM2.

La dispersión D4 preparada exhibe un contenido de sólidos de 25,5 %, un tamaño de partícula de 240 nm así como una temperatura T_g de transición vítrea de -9 °C.

1.5 Fabricación del polímero D5 [(b-2c)] híbrido de poliuretano-(met)acrilato estabilizado de modo aniónico disperso en agua

1.5.1 Precursor de poliuretano

En un recipiente con agitación, equipado con un agitador de ancla, termómetro y un enfriador de reflujo se mantienen 53 partes de la resina PE1 de poliéster, 0,05 partes de dibutil-estañodilaurato, 2,1 partes de neopentilglicol, 0,7 partes de trimetilolpropanomonoaliléter, 16,5 partes de diciohexilmetano-4,4'-diisocianato (número CAS: 5124-30-1), así como 22,5 partes de metiletilcetona a 80 °C, hasta que se alcanza un contenido de NCO de la solución de 1,0 - 1,2 %. Después de alcanzar los índices, reacciona el prepolímero de isocianato así obtenido con dietanolamina, en donde se calcula la cantidad de la dietanolamina para que sea equimolar a la cantidad del isocianato. A continuación se ajusta con metiletilcetona a un contenido de sólidos de 60 a 62 %.

1.5.2 Paso de acrilato

En un recipiente con agitación, equipado con 2 conducciones separadas, agitador de ancla y termómetro se colocan previamente 24 partes del precursor de poliuretano. Mediante nitrógeno se genera en el reactor una atmósfera de gas protector. Se dosifican 2,7 partes de n-butilacrilato, 2,6 partes de butilmetacrilato, 8 partes de metilmetacrilato así como 1,13 partes de ácido metacrílico, dentro de un periodo de 3 horas. En paralelo se dosifica así mismo en el recipiente una mezcla de 3 partes de metiletilcetona y 0,7 partes de tert.-butil-per-2-etilhexanoato durante 3h y 45 minutos, la 2ª adición comienza al respecto 5 minutos antes de la 1ª adición. Al respecto, se mantiene la temperatura del recipiente en 80 °C. Después de una fase de polimerización posterior de 60 minutos se dosifican 0,9 partes de N,N'-dimetiletanolamina y a continuación 50 partes de agua dentro de un periodo de 1 h. A continuación se aplica vacío y se separa por destilación completamente la metiletilcetona. A continuación, mediante adición de agua se ajusta el contenido de sólidos a 35 %. Se obtiene una dispersión blanca con un Índice de ácido de 28 a 30 mg de KOH/g, referido al contenido de sólidos, con un valor de pH de 8,5 a 9,0.

2. Fabricación de pastas A de pigmento acuosas

2.1 Solución SL de silicato en capas

Se dispersan en agua desionizada 3 % en peso de un silicato en capas (Laponite RD) con 0,1 % en peso de un biocida (Acticide MBR1) y 3% de polipropilenglicol (Pluriol P900, obtenible de la compañía BASF SE).

2.2 Color 1 base negro

En una mezcla de 14,8 partes de D2, 53,6 partes de D1 y 13,5 partes de agua se incorporan agitando bajo fuertes y cizallamiento, 1 parte de humectante (BYK 345) libre de solvente, 2,4 partes de butilglicol, 1,5 partes de una solución al 10 % de N,N'-dimetiletanolamina, 0,5 partes de un aditivo tensioactivo común en el mercado (BYK 199), 1,5 partes

de talco y 4,4 partes de negro de humo (color negro FW171). Se dispersa la mezcla en un molino de perlas, se completa con otras 1,5 partes de agua, 5 partes de D1 así como 0,3 partes de un espesante PUR común en el mercado (Acrysol RM8) y a continuación se filtra. El color 1 base negro resultante tiene un valor de COVs de 186 g/l.

2.3 Color 2 base negro

- 5 En una mezcla de 15,5 partes de D2, 9,9 partes de agua, 1 parte de un humectante (BYK 345) común en el mercado libre de solvente y 2,5 partes de butilglicol se incorporan agitando con elevada tasa de cizallamiento 1 parte de una solución al 10 % de N,N'-dimetiletanolamina, 0,3 partes de un aditivo tensioactivo común en el mercado (BYK 199), 1,5 partes de talco y 3,3 partes de negro de humo (color negro FW171). A continuación se dosifican lentamente 54 partes de D1 y 3,2 partes de agua. Se dispersa la mezcla en un molino de agitador, se completa con 2,5 partes de agua, otras 5 partes de D1 y 0,3 partes de un espesante PUR común en el mercado (Acrysol RM8) y a continuación se filtra. El color 2 base negro resultante de exhibe un COV de 191,8 g/l.

2.4 Color 1 base rojo

- 15 A una mezcla de 21 partes de D2, 17,6 partes de agua y 1,25 partes de 1-propoxi-2-propanol se añaden bajo agitación 15 partes de un pigmento rojo (pigmento rojo 177). A continuación se añaden a la mezcla 3 partes de agua, 0,2 partes de una solución al 10 % de N,N'-dimetiletanolamina, 0,25 partes de un aditivo de dispersión común en el mercado (Disperbyk 180) y 31,7 partes de D1. Se dispersa la mezcla en un molino de perlas, a continuación se completa con 4,5 partes de agua y 5,5 partes de D1 y finalmente se filtra. El color 1 base rojo tiene un COV de 221 g/l.

2.5 Color 2 base rojo

- 20 A una mezcla de 20 partes de D2 y 11,1 partes de agua se añaden bajo fuerte agitación 0,4 partes de una solución al 10 % de N,N'-dimetiletanolamina y 0,25 partes de un aditivo tensioactivo común en el mercado (BYK 199) así como 3 partes de 1-propoxi-2-propanol, 25 partes de pigmento rojo (pigmento rojo 254), 5 partes de agua y 20 partes de D1. Se dispersa la mezcla homogénea en un molino de perlas, a continuación de ello se completa con 7,75 partes de agua y otras 7,5 partes de D1 y finalmente se filtra. El color 2 base rojo tiene un COV de 217,3 g/l.

2.6 Color 3 base rojo

- 25 A una mezcla de 20,3 partes de D2 y 18 partes de agua se añaden bajo agitación 1 parte de ácido silícico pirógeno transformado en hidrófobo (Aerosil R972) y 18 partes de un pigmento rojo (pigmento rojo 101), se completa con 29 partes de D1 y 4,5 partes de agua y se dispersa en un molino de perlas. A continuación se completa el producto de molienda con 3,7 partes de agua, 5 partes de D1 y 0,5 partes de un aditivo tensioactivo común en el mercado (BYK 345) y se filtra. El color 3 base rojo tiene un COV de 205 g/l.

30 2.7 Color base blanco

- 35 A una mezcla de 10,55 partes de D2, 20 partes de D1, 4 partes de butilglicol, 0,9 partes de humectante (BYK 199), 0,45 partes de dióxido de silicio modificado con silano (Aerosil R805), 1,2 partes de una solución al 10 % de N,N'-dimetiletanolamina y 9,4 partes de agua se añaden bajo agitación intensa 48,5 partes de dióxido de titanio del tipo rutilo. Se disuelve esta mezcla a elevada velocidad de agitación y se dispersa en un molino de perlas. A continuación se completa esta dispersión 5 partes adicionales de D1. El color base blanco exhibe un COV de 231 g/l.

2.8 Color base amarillo

- 40 A 13 partes de D2, 19 partes de agua, 1,5 partes de butilglicol, 0,5 partes de un humectante (BYK 345) común en el mercado y 0,5 partes de un agente de dispersión (Disperbyk 199) común en el mercado se añaden bajo agitación fuerte 34 partes de pigmento amarillo (pigmento amarillo 184) y 25 partes de D1. Se dispersa esta mezcla en el molino de perlas, se completa con otras 2,5 partes de agua, 3 partes de D1 y 1 parte de un espesante PUR (Acrysol RM8) y a continuación se filtra. El color base amarillo exhibe un COV de 220 g/l.

2.9 Color base azul

- 45 A una mezcla de 23,5 partes de D2 y 10,8 partes de agua se añaden bajo fuerte agitación 0,6 partes de una solución al 10 % de N,N'-dimetiletanolamina y 8 partes de un pigmento azul (pigmento azul 15:1) y se cizalla fuertemente durante 30 minutos. A continuación se dosifican lentamente 16,4 partes de agua y 31 partes de D1 en la manga y se dispersa la mezcla en un molino de perlas. Se enjuaga el molino con otras 3 partes de agua y se completa con 6,7 partes de D1. La pasta azul tiene un COV de 228,4 g/l.

3. Fabricación del componente B libre de pigmento:

- 50 Se añaden 20 partes de D4 y 30 partes de dispersión D1 de poliuretano bajo agitación a 1,6 partes de una solución al 52 % de TMDD en butilglicol, 2,5 partes de butilglicol, 2,5 partes de 1-n-pentanol, 1 parte de Rheovis AS 130, 7,5 partes de D3 y 24,8 partes de D5 y se le añaden 10 partes de una dispersión acuosa al 12 % de un ácido silícico amorfo (Siloid ED3). A continuación se filtra la mezcla homogénea. El componente B resultante libre de pigmento tiene un COV de 215 g/l.

4. Fabricación del componente C:

Se dispersan en agua desionizada 1,5 % en peso de un silicato en capas (Laponite RD) con 0,18 % en peso de un biocida (Acticide MBR1) y 1 % en peso de polipropilenglicol (Pluriol P900, obtenible de la compañía BASF SE).

5. Fabricación de agente acuoso de recubrimiento de acuerdo con la invención

- 5 El agente acuoso de recubrimiento surge mediante mezcla de pasta A de pigmento acuosa, componente B libre de pigmento así como componente C.

5.1 Barniz base rojo (R1)

- 10 Se mezclan 50 g de componente B con 22,62 g de color 1 base rojo, 16,75 g de color 2 base rojo, 10,52 g de color 3 base rojo y 0,1 g de color base blanco y se agita de modo que surge una mezcla homogénea. A esta mezcla se añade componente C en la relación volumétrica 2:1. El agente acuoso de recubrimiento exhibe un COV de 212 g/l.

5.2 Barniz base negro (S1)

Se mezclan 50 g de componente B con 50 g de color 1 base negro hasta que se forma una mezcla homogénea. A esta mezcla se añade el componente C en la relación volumétrica 2:1. El agente acuoso de recubrimiento exhibe un COV de 204 g/l.

- 15 5.3 Barniz base blanco (W1)

Se mezclan 44,47 g de componente B con 55,34 g de color base blanco, 0,09 g de color 3 base rojo, 0,08 g de color base amarillo y 0,03 color 2 base negro y se agita de modo que surge una mezcla homogénea. A esta mezcla se añade componente C en la relación volumétrica 2:1. El agente acuoso de recubrimiento exhibe un COV de 216 g/l.

6. Estabilidad al almacenamiento

- 20 El almacenamiento de las pastas A de pigmento acuosas a temperatura ambiente y a 40 °C durante 8 semanas no muestra cambios respecto a la composición, comportamiento de fluidez y de colores de la película seca aplicada.

7. Estabilidad de congelación de rocío

Ocurrió una evaluación de la estabilidad de congelación de rocío, de acuerdo con los procedimientos descritos anteriormente. En la tabla 1 se compilan los resultados.

- 25 Tabla 1 (viscosidades en mPa*s)

Pasta A de pigmento		Inicio	4 ciclos de congelación de rocío
Color 2 base negro 2	pH	8,41	8,46
	Deposición	-	no
	Viscosidad 10 s ⁻¹	1028	1064
	Viscosidad 100 s ⁻¹	835	848
	Viscosidad 1000 s ⁻¹	440	453
Color 1 base negro	pH	8,55	8,65
	Deposición	-	no
	Viscosidad 10 s ⁻¹	872	1116
	Viscosidad 100 s ⁻¹	721	871
	Viscosidad 1000 s ⁻¹	364	409
Color 1 base rojo	pH	7,45	7,66

Pasta A de pigmento		Inicio	4 ciclos de congelación de rocío
	Deposición	-	no
	Viscosidad 10 s ⁻¹	1205	1807
	Viscosidad 100 s ⁻¹	579	566
	Viscosidad 1000 s ⁻¹	253	233
Color base blanco	pH	7,40	7,64
	Deposición	-	no
	Viscosidad 10 s ⁻¹	4352	4369
	Viscosidad 100 s ⁻¹	2935	2940
	Viscosidad 1000 s ⁻¹	1412	1429
Color base azul	pH	7,77	7,75
	Deposición	-	no
	Viscosidad 10 s ⁻¹	834	1111
	Viscosidad 100 s ⁻¹	606	671
	Viscosidad 1000 s ⁻¹	303	312

Las pastas de pigmento acuosas congeladas y descongeladas varias veces no muestran ningún comportamiento notable de deposición y el valor de pH permanece casi inalterado. Además, el cambio mismo de la viscosidad después de 4 ciclos de congelación-descongelación está en el intervalo tolerable. las pastas de pigmento acuosas usadas en el sistema mixto de acuerdo con la invención exhiben por ello una buena estabilidad frente a la congelación-descongelación.

8. Evaluación de la resistencia frente al clima y al golpe de piedra

De acuerdo con los procedimientos descritos anteriormente, ocurrió una evaluación de la sensibilidad frente al agua condensada, así como de la adhesión ante golpe de piedra. En las Tablas 2 y 3 se compilan los resultados. Como comparación se usa un sistema mixto obtenible comercialmente de la compañía BASF Coatings GmbH (Glasurit® serie 90), para preparar el correspondiente matiz de color. El contenido de COVs de los agentes de recubrimiento obtenibles con este sistema (Glasurit® serie 90) está en 312 a 419 g/l.

Tabla 2

KK 240h (DIN EN ISO 6220-2)										
Corte de rejilla							Grado de ampollas			
Antes de carga		1 h después de carga		24 h después de carga		Cantidad después de 1 h		Tamaño después de 1 h		
EF*	R90	EF*	R90	EF*	R90	EF*	R90	EF*	R90	
Rojo R1	1	4	1	1	1	1	0	1	0	1

	KK 240h (DIN EN ISO 6220-2)									
	Corte de rejilla						Grado de ampollas			
	Antes de carga		1 h después de carga		24 h después de carga		Cantidad después de 1 h		Tamaño después de 1 h	
	EF*	R90	EF*	R90	EF*	R90	EF*	R90	EF*	R90
Negro S1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
Blanco W1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
* de acuerdo con la invención										

Tabla 3

	Golpe múltiple DIN 20567-1		T DIN ISO 16925	
	Nota		Nota	
	EF*	R90	EF*	R90
Rojo R1	2,0	2,0	D0	D1
Negro S1	2,0	2,0	D3	D3
Blanco W1	2,0	2,0	D3	D3
* de acuerdo con la invención				

5 De las Tablas precedentes se desprende que los agentes acuosos de recubrimiento (EF) fabricados a partir del sistema mixto de acuerdo con la invención exhiben propiedades mecánicas igualmente buenas que el agente de recubrimiento (R90), que fue preparado usando un sistema mixto obtenible comercialmente. Sin embargo, los agentes acuosos de recubrimiento preparados a partir del sistema mixto de acuerdo con la invención exhiben un contenido de COVs claramente disminuido.

REIVINDICACIONES

1. Sistema mixto para la fabricación de agentes acuosos de recubrimiento, que contiene

(a) por lo menos una pasta A de pigmento acuosa, que comprende por lo menos un pigmento (a-1) coloreado así como por lo menos un aglutinante (a-2) estabilizado de modo aniónico y/o por lo menos un aglutinante (a-3) estabilizado de modo no iónico y

(b) por lo menos un componente B libre de pigmento, que comprende por lo menos una dispersión (b-1) de microgel a base de acrilato, en donde el microgel a base de acrilato exhibe una temperatura T_g de transición vítrea de 50 a 60°C,

en donde la pasta A de pigmento acuosa y el componente B libre de pigmento exhiben en cada caso un valor de COV de menor que o igual a 250 g/l.

2. Sistema mixto de acuerdo con la reivindicación 1, caracterizado porque el aglutinante (a-2) estabilizado de modo aniónico de la pasta A de pigmento es un polímero de poliuretano estabilizado de modo aniónico disperso en agua, en donde el polímero de poliuretano estabilizado de modo aniónico exhibe un Índice de ácido de 20 a 40 mg de KOH/g, referido al contenido de sólidos, en donde la dispersión exhibe un valor de pH de 7,0 a 8,0 y en donde la dispersión contiene un poliol, en particular polipropilenglicol, con un promedio de masa molar de 500 a 1500 Da.

3. Sistema mixto de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 o 2, caracterizado porque el aglutinante (a-3) estabilizado de modo no iónico de la pasta A de pigmento es un copolímero de acrilato estabilizado de modo no iónico disperso en agua, en donde el copolímero de acrilato estabilizado de modo no iónico es obtenible mediante reacción de

(I) por lo menos una unidad de monómero de grupo ancla con al menos un grupo funcional ionizable, un grupo funcional con hidrógeno activo o su combinación, en donde

- la funcionalidad ionizable es diferente de un grupo ácido carboxílico, en el cual el carbono de carbonilo está separado del carbono etilénicamente no saturado más cercano, por al menos cuatro átomos,

- las unidades (a) de monómero de grupo ancla no exhiben grupos polioialquilenos y

- una de las unidades de monómero de grupo ancla es 1-(2-metacrilatoiloxietil)-2-imidazolidinona copolimerizada;

(II) 5 % en peso a 45 % en peso, referido al peso total de los monómeros, de por lo menos una unidad de monómero, que comprende un grupo polioialquileno, un grupo gamma-hidroxicarbamato, un grupo beta-hidroxicarbamato y su combinación; y

(III) 1 a 50 por ciento en peso, referido al peso total de los monómeros los monómeros, de por lo menos una unidad de monómero aromáticos.

4. Sistema mixto de acuerdo con una de las reivindicaciones precedentes, caracterizado porque la por lo menos una pasta A de pigmento exhibe una relación en peso de la cantidad total de aglutinante (a-3) estabilizado de modo no iónico a la cantidad total de aglutinante (a-2) estabilizado de modo aniónico de 0,1 a 3, en particular de 0,25 a 1,5, referido en cada caso al contenido de sólidos del aglutinante.

5. Sistema mixto de acuerdo con una de las reivindicaciones precedentes, caracterizado porque la por lo menos una pasta A de pigmento contiene solvente orgánico en una cantidad total de 0 a 10 % en peso, preferiblemente de 0 a 9,8 % en peso, en particular de 0 a 9,5 % en peso, referido en cada caso al peso total de la pasta A de pigmento acuosa.

6. Sistema mixto de acuerdo con una de las reivindicaciones precedentes, caracterizado porque la dispersión (b-1) de microgel a base de acrilato exhibe una fracción de gel de 80 a 100 %, preferiblemente de 85 a 100 %, preferiblemente de 88 a 98 %, en particular de 90 a 98 %, referida en cada caso al contenido de sólidos de la dispersión.

7. Sistema mixto de acuerdo con una de las reivindicaciones precedentes, caracterizado porque la dispersión (b-1) de microgel a base de acrilato es obtenible mediante polimerización en emulsión por radicales, en particular polimerización en un paso en emulsión por radicales, de

(i) 60 a 70 % en peso, referido al peso total de los monómeros (i) y (ii), de un primer monómero, que exhibe por lo menos dos grupos alquénico, en particular 1,6-hexanodioldiacrilato, y

(ii) una mezcla de 10 a 90 % en peso de hidroalquil C_1 - C_{10} - (met)acrilato, en particular hidroxipropilmetacrilato, y 10 a 90 % en peso, referido en cada caso al peso total de los monómeros (i) y (ii), de alquil C_1 - C_{10} - (met)acrilato, en particular metilmetacrilato.

8. Sistema mixto de acuerdo con una de las reivindicaciones precedentes, caracterizado porque el componente B libre de pigmento contiene la dispersión (b-1) de microgel a base de acrilato en una cantidad total de 1 a 15 % en peso, preferiblemente de 5 a 12 % en peso, en particular de 6 a 9 % en peso, referida en cada caso al peso total del componente B libre de pigmento.

9. Sistema mixto de acuerdo con una de las reivindicaciones precedentes, caracterizado porque el componente B libre de pigmento contiene como aglutinante (b-2b) estabilizado de modo aniónico por lo menos un polimerizado estabilizado de modo aniónico disperso en agua, con un tamaño de partícula de 100 a 500 nm, en donde la fabricación del polimerizado comprende la polimerización sucesiva en emulsión por radicales de tres mezclas (A), (B) y (C) de monómeros olefinicamente insaturados, en donde
- 5 - la mezcla (A) contiene por lo menos 50 % en peso de monómeros vinilaromáticos, y un polímero que es preparado a partir de la mezcla (A) tiene una temperatura de transición vítrea de 10 a 65 °C,
- la mezcla (B) contiene por lo menos un monómero monoinsaturado, y un polímero que es preparado a partir de la mezcla (B), tiene una temperatura de transición vítrea de -35 a 15 °C, y
- 10 - la mezcla (C) contiene por lo menos un monómero aniónico, y un polímero que es preparado a partir de la mezcla (C) tiene una temperatura de transición vítrea de -50 a 15 °C,
- y en donde
- i. en primera instancia se polimeriza la mezcla (A),
- ii. a continuación se polimeriza la mezcla (B) en presencia del polimerizado preparado bajo i., y
- 15 iii. a continuación se polimeriza la mezcla (C) en presencia del polimerizado preparado bajo ii..
10. Sistema mixto de acuerdo con una de las reivindicaciones precedentes, caracterizado porque el componente B libre de pigmento contiene como aglutinante (b-2c) estabilizado de modo aniónico por lo menos un polímero híbrido de poliuretano-poli(met)acrilato estabilizado de modo aniónico disperso en agua, en donde el polímero híbrido es obtenible mediante reacción por radicales de
- 20 - un polímero de poliuretano no iónico con un promedio aritmético de peso molecular de 1000 a 30.000 Da y en promedio estático contiene por molécula de 0,05 a 1,1 enlaces dobles polymerizables, y
- por lo menos un monómero etilénicamente insaturados con por lo menos un grupo ácido carboxílico en presencia de por lo menos un iniciador insoluble en agua,
- 25 en donde la relación en peso entre polímero de poliuretano no iónico y el por lo menos un monómero etilénicamente insaturado es de 1:10 a 10:1.
11. Sistema mixto de acuerdo con una de las reivindicaciones precedentes, caracterizado porque la pasta A de pigmento acuosa y el componente B libre de pigmento exhibe en cada caso un contenido de COVs de 0 a 250 g/l, en particular de 100 a 250 g/l.
12. Sistema mixto de acuerdo con una de las reivindicaciones precedentes, caracterizado porque el sistema mixto comprende adicionalmente un componente C, en donde el componente C contiene por lo menos un agente espesante así como 90 a 98 % en peso de agua, referido al peso total del componente C.
- 30 13. Procedimiento para la fabricación de agentes acuosos de recubrimiento con un contenido de COVs de 0 a 250 g/l, en particular de 100 a 250 g/l, mediante mezcla de por lo menos dos componentes acuosos, caracterizado porque se usa un sistema mixto de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 12 y el agente acuoso de recubrimiento es fabricado mediante mezcla de la pasta A de pigmento con el componente B libre de pigmento y, dado el caso, el componente C.
- 35 14. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 13, caracterizado porque el agente acuoso de recubrimiento contiene solvente orgánico en una cantidad total de 0 a 7 % en peso, en particular de 0 a 6 % en peso, referido en cada caso al peso total del agente de recubrimiento.
- 40 15. Uso de un sistema mixto de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 12 para la fabricación de agentes acuosos de recubrimiento para el barnizado de reparación y/o para el recubrimiento de carrocerías de automóvil y/o partes plásticas.