

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 858 524**

51 Int. Cl.:

C08G 18/68 (2006.01)
C08F 283/00 (2006.01)
C08G 63/181 (2006.01)
C08G 63/199 (2006.01)
C08G 63/676 (2006.01)
C09D 151/08 (2006.01)
C08G 18/10 (2006.01)
C09D 167/02 (2006.01)
C09D 161/28 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **13.05.2015 PCT/EP2015/060683**
- 87 Fecha y número de publicación internacional: **19.11.2015 WO15173348**
- 96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **13.05.2015 E 15725539 (9)**
- 97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **23.12.2020 EP 3143064**

54 Título: **Dispersión acuosa de al menos dos resinas poliméricas y composición de revestimiento acuosa que contiene esta para la aplicación de una capa de barniz transparente**

30 Prioridad:

14.05.2014 EP 14168232

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
30.09.2021

73 Titular/es:

**AKZO NOBEL COATINGS INTERNATIONAL B.V.
(100.0%)
Christian Neefestraat 2
1077 WW Amsterdam, NL**

72 Inventor/es:

**JÖGE, FRANK;
VOLLMANN, DOMINIK;
RESSEL, JÖRG y
SCHWARZENBERG, LARA**

74 Agente/Representante:

LEHMANN NOVO, María Isabel

ES 2 858 524 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

Dispersión acuosa de al menos dos resinas poliméricas y composición de revestimiento acuosa que contiene esta para la aplicación de una capa de barniz transparente

5 La presente invención se refiere a una dispersión acuosa (P) que contiene al menos dos resinas poliméricas (P1) y (P2) diferentes entre sí, siendo (P1) un copolímero que es obtenible mediante copolimerización de monómeros con insaturación etilénica en presencia de al menos una resina de poliuretano que presenta dobles enlaces de carbono polimerizables, y (P2) un poliéster que presenta grupos hidroxilo funcionales, que presenta un índice de ácido de < 25 mg de KOH por g de poliéster, y siendo obtenible (P) mediante un procedimiento que comprende al menos cuatro pasos (1), (2), (3) y (4), a una composición de revestimiento acuosa que contiene la dispersión
10 acuosa (P), a un procedimiento para el revestimiento al menos parcial de al menos una superficie metálica de un sustrato, recubierta con al menos una capa de imprimación, con una capa de barniz de acabado bajo empleo de la composición de revestimiento acuosa, y a un sustrato revestido al menos parcialmente obtenible mediante tal procedimiento.

15 Para la producción de componentes metálicos planos y de paredes delgadas, como por ejemplo componentes de automóviles y componentes de carrocería, pero también componentes correspondientes del sector de revestimientos de aparatos, revestimientos de fachadas, revestimientos de cubierta o perfiles de ventanas se moldean chapas metálicas apropiadas, como por ejemplo chapas de acero o aluminio, por medio de técnicas convencionales, como punzonado y/o perforación. En caso dado, mediante soldadura de varias piezas individuales se ensamblan componentes metálicos mayores. Como material bruto para la producción de tales
20 componentes se emplean habitualmente bandas metálicas largas, que se producen mediante laminación del respectivo metal y se arrollan para el almacenamiento y para el mejor transporte para dar rodillos ("bobinas").

El documento DE 40 10 176 A1 se refiere a un procedimiento para la producción de un barnizado de varias capas y un barniz acuoso. El barniz acuoso contiene como agente aglutinante un polímero que es obtenible polimerizándose monómeros con insaturación etilénica en un disolvente orgánico o una mezcla de disolventes
25 orgánicos, o una mezcla de monómeros con insaturación etilénica de una resina de poliuretano que presenta un peso molecular promedio en número de 200 a 30.000, y obteniéndose en media estadística 0,01 a 1,1 dobles enlaces polimerizables por molécula, y trasladándose el producto de reacción obtenido de este modo a una dispersión acuosa.

30 El documento WO 96/12747 da a conocer la producción de barnices pigmentados que contienen poliacrilatos modificados con poliuretano.

El documento WO 01/04222 se refiere a sustancias de revestimiento acuosas que contienen al menos un poliéster hidrosoluble o dispersable en agua, al menos un acrilato de poliuretano hidrosoluble o dispersable en agua, al menos una resina aminoplástica, que es dispersable en agua como tal o en presencia de los componentes citados anteriormente, y al menos un pigmento que da color o efecto y/o un material de relleno.

35 El documento WO 2009/100938 A1 da a conocer composiciones de agentes de revestimiento a base de agua, que comprenden al menos una composición de resina para una composición de revestimiento a base de agua y como agente auxiliar reológico al menos una poliamida y al menos un espesante de acrilato a base de ácido poli(met)acrílico.

40 El documento DE 40 09 858 A1 se refiere a barnices de base para la producción de barnizados de tipo capa de base – capa transparente, que contienen una resina de poliacrilato diluible con agua, que es obtenible polimerizándose en una primera etapa monómeros con insaturación etilénica exentos de grupos carboxilo en un disolvente orgánico, y habiéndose hecho reaccionar al menos 80 % en peso de estos monómeros, polimerizándose monómeros que contienen grupos carboxilo en una segunda etapa y neutralizándose la resina de poliacrilato obtenida de este modo.

45 En este caso, los citados componentes metálicos se deben proteger habitualmente contra corrosión. Precisamente en el sector del automóvil, los requisitos en protección anticorrosiva son muy elevados, en especial ya que, frecuentemente, se da una garantía anticorrosión durante muchos años por parte del fabricante.

50 En este caso, el tratamiento anticorrosivo se puede efectuar en el componente metálico acabado, como por ejemplo una carrocería de automóvil soldada. No obstante, en medida creciente, el tratamiento anticorrosivo se efectúa actualmente en un momento más temprano, es decir, ya en la producción de bandas metálicas empleadas para la producción de estos componentes por medio del "procedimiento Coil-Coating".

Se entiende por "Coil-Coating" (revestimiento de bandas) el revestimiento continuo por uno o ambos lados de bandas metálicas planas laminadas, como por ejemplo de bandas de acero o aluminio, con composiciones de

revestimiento habitualmente líquidas con velocidades de aproximadamente 60 a 200 m/min. En este caso, el revestimiento de banda se efectúa habitualmente en aplicación por rodillos con rodillos de giro opuesto. Tras realización del procedimiento Coil-Coating, las bandas metálicas presentan generalmente varias capas de barniz diferentes, de las cuales al menos una es responsable de una protección anticorrosiva suficiente. Habitualmente, tras un paso de purificación opcional de la banda metálica y una aplicación de una capa delgada de tratamiento previo sobre la banda metálica, se efectúa la aplicación de una capa de imprimación ("imprimador") sobre la capa de tratamiento previo, seguida de la aplicación de al menos una capa de barniz de acabado sobre la capa de imprimación (aplicación de 2 pasos). Alternativamente, en lugar de la aplicación, a efectuar sucesivamente, de la capa de tratamiento previo y la imprimación, también se puede efectuar la aplicación de un total de solo una capa de imprimación, que representa una combinación de una capa de tratamiento previo e imprimación aplicada en aplicación de en 2 pasos, sobre la que se aplica entonces al menos una capa de barniz de acabado (aplicación de 1 paso). A modo de ejemplo, en el documento WO 2006/079628 A2 se da a conocer un procedimiento Coil-Coating conocido por el estado de la técnica. Ya que la elaboración (ulterior) de metal de las bandas metálicas revestidas de este modo se efectúa habitualmente solo tras el barnizado por medio del procedimiento Coil-Coating, los barnices empleados a tal efecto, en especial barnices de acabado, deben presentar una resistencia mecánica muy elevada, y según fin de empleo además una resistencia muy elevada a las condiciones climáticas y/o a productos químicos, en especial ya que estos se emplean frecuentemente en el exterior.

En las composiciones de revestimiento líquidas empleadas habitualmente en el procedimiento Coil-Coating, en especial para la aplicación de al menos una de capa de barniz transparente, es desventajoso su contenido en disolventes orgánicos, en especial su contenido en disolventes orgánicos poco volátiles. La presencia de estos disolventes orgánicos es necesaria habitualmente para impedir una aparición de inclusiones de aire, es decir, la aparición de burbujas aún cerradas o ya reventadas dentro de la respectiva capa a aplicar. Tales inclusiones de aire se pueden ocasionar durante el secado, o bien durante la cochura de la respectiva capa, en especial de la capa de barniz de acabado, debido a disolventes o productos de disociación de reticulación química que se evaporan muy rápidamente, por lo cual se añaden habitualmente disolventes orgánicos poco volátiles a las respectivas composiciones de revestimiento, como por ejemplo alcoholes de cadena larga, como alcohol dodecílico, glicoles de cadena larga, compuestos aromáticos o alcanos, para impedir una formación de inclusiones de aire, lo que es cuestionable, no obstante, por motivos ecológicos. La presencia de disolventes orgánicos empleados habitualmente es necesaria además para garantizar buenas propiedades de adherencia de la capa de barniz resultante, en especial la capa de barniz de acabado, del revestimiento situado por debajo como una capa de imprimación mediante una buena humectación. Además, habitualmente es necesaria la presencia de disolventes orgánicos empleados, en especial en las composiciones de revestimiento empleadas para la producción de composiciones de barniz de acabado, ya que las composiciones de revestimiento convencionales puramente acuosas, que contienen agentes aglutinantes convencionales empleables en sistemas acuosos, no garantizan una suficiente estabilidad a la temperatura, resistencia a productos químicos y al agua y/o una suficiente estabilidad en UV de las capas de barniz de acabado resultantes de ello.

No obstante, existe una necesidad de composiciones de revestimiento líquidas a emplear en un procedimiento como el procedimiento Coil-Coating, en especial para la producción de la capa de barniz de acabado, que sean más inofensivas que las composiciones empleadas habitualmente desde el punto de vista ecológico, es decir, que estén sensiblemente exentas de disolventes orgánicos, en especial disolventes orgánicos poco volátiles, pero aún sean así sean apropiadas para impedir la aparición de inclusiones de aire. Además, existe una necesidad de aquellas composiciones de revestimiento que sean apropiadas para la producción de revestimientos, como capas de barniz de acabado, no presentando estos revestimientos inconvenientes respecto a estabilidad a la temperatura y/o estabilidad en UV, así como propiedades de adherencia frente a revestimientos obtenidos a partir de composiciones de revestimiento que contienen disolvente empleadas convencionalmente.

Por lo tanto, una tarea de la presente invención es poner a disposición una composición líquida de agente de revestimiento que sea apropiada en especial para la producción de una capa de barniz de acabado en el procedimiento Coil-Coating y presente además una acción de mejora de la protección anticorrosión. En especial es una tarea de la presente invención poner a disposición tal composición de revestimiento líquida que no presente inconvenientes, y que presente en especial ventajas frente a composiciones de revestimiento líquidas convencionales empleadas en el procedimiento Coil-Coating para la producción de una capa de barniz de acabado. Además, en especial es una tarea de la presente invención poner a disposición tal composición de revestimiento líquida que sea más inofensiva desde el punto de vista ecológico, en especial que esté sensiblemente exenta de disolventes orgánicos, que las composiciones empleadas habitualmente, pero que sea aun así igualmente apropiada para impedir la aparición de alteraciones de la superficie, como inclusiones de aire, en especial si se desean capas de barniz de acabado que presenten un grosor de capa seca como máximo de 25 µm o como máximo de 20 µm.

Además, en especial es una tarea de la presente invención poner a disposición tal composición de revestimiento líquida que se pueda emplear para la producción de revestimientos, como capas de barniz de acabado, que no presenten inconvenientes respecto a la entrada de luz UV y/o la exposición a temperaturas elevadas o muy reducidas, y no se puedan desprender fácilmente de la imprimación situada por debajo.

Esta tarea se soluciona mediante una dispersión acuosa (P) que contiene al menos dos resinas poliméricas (P1) y (P2) diferentes entre sí,

5 siendo la resina polimérica (P1) es un copolímero que es obtenible mediante copolimerización de monómeros con insaturación etilénica en presencia de al menos una resina de poliuretano que presenta dobles enlaces de carbono polimerizables, y

 siendo la resina polimérica (P2) un poliéster que presenta grupos hidroxilo funcionales, que presenta un índice de ácido de < 25 mg de KOH por g de poliéster,

caracterizada por que la dispersión acuosa (P) es obtenible mediante un procedimiento que comprende al menos los pasos (1), (2), (3) y (4), esto es

- 10 (1) producción de una dispersión o disolución de al menos una resina polimérica (P1) en al menos un disolvente orgánico,
- (2) producción de una mezcla a partir de la dispersión o disolución obtenida según el paso (1) y una fusión o disolución de al menos una resina polimérica (P2),
- (3) adición de agua a la mezcla obtenida según el paso (2), y
- 15 (4) eliminación del disolvente orgánico a partir de la mezcla obtenida tras el paso (3) bajo obtención de la dispersión acuosa (P).

Por lo tanto, un primer objeto de la presente invención es tal composición acuosa según la invención (P) que contiene al menos dos resinas poliméricas (P1) y (P2) diferentes entre sí.

20 Sorprendentemente se descubrió que tal dispersión acuosa (P) es apropiada como parte de un componente de agente aglutinante en una composición de revestimiento acuosa, que se puede emplear en especial para la aplicación de una capa de barniz de acabado sobre sustratos apropiados.

25 Sorprendentemente se descubrió en especial que el procedimiento empleado para la producción de la dispersión acuosa (P) según la invención, que comprende al menos los pasos (1), (2), (3) y (4), posibilita poner a disposición la resina polimérica (P2), que hasta el momento se pudo emplear exclusivamente como parte de un componente de agente aglutinante en composiciones de revestimiento convencionales basadas en disolvente, que son apropiadas para la producción de capas de barniz de acabado – a modo de ejemplo en el procedimiento Coil-Coating – en combinación con la resina polimérica (P1), también para un empleo como componente de agente aglutinante en composiciones de revestimiento acuosas.

30 Sorprendentemente se descubrió también que los citados pasos de procedimiento (1) a (4) posibilitan poner a disposición una dispersión homogénea acuosa de las resinas poliméricas (P1) y (P2).

Por lo tanto, otro objeto de la presente invención es una composición de revestimiento acuosa que comprende

- (A1) al menos la dispersión acuosa (P) según la invención de al menos dos resinas poliméricas (P1) y (P2) diferentes entre sí,
- (A2) al menos un agente reticulante,
- 35 (A3) al menos un pigmento y
- (A4) en caso dado al menos un aditivo,

para el revestimiento al menos parcial de al menos una superficie metálica de un sustrato, revestida con al menos una capa de imprimación, con una capa de barniz de acabado.

40 Por consiguiente, la composición de revestimiento acuosa según la invención es una composición de revestimiento de barniz de acabado que se emplea preferentemente para el revestimiento al menos parcial de al menos una superficie metálica de un sustrato, revestida con al menos una capa de imprimación, con una capa de barniz de acabado en el procedimiento Coil-Coating.

45 En este caso, en base a los componentes (A1) y (A2), la composición de revestimiento según la invención contiene al menos un agente aglutinante (A). Este agente aglutinante (A) comprende en especial el agente reticulante (A2), al menos uno, y las resinas poliméricas (P1) y (P2), al menos dos, contenidas en la dispersión acuosa (P) empleadas como componente (A1).

Sorprendentemente se descubrió que la composición de revestimiento acuosa según la invención es apropiada en especial en el procedimiento Coil-Coating para el revestimiento al menos parcial de al menos una superficie metálica de un sustrato, revestida con al menos una capa de imprimación, con una capa de barniz de acabado.

Sorprendentemente se descubrió además que, mediante los componentes especiales de la composición según la invención, en especial mediante la presencia del componente (A1) en la composición de revestimiento acuosa, se puede impedir la aparición de alteraciones de la superficie dentro de la capa de barniz aplicada, como por ejemplo de pinchazos ("pinholes") o inclusiones de aire, en especial de inclusiones de aire. Sorprendentemente se descubrió en especial que no se produce tal formación de inclusiones de aire aunque, en el caso de la composición de revestimiento según la invención, se trate de una composición de revestimiento acuosa, es decir de aquella composición que está exenta esencialmente de disolventes orgánicos, a pesar de que habitualmente se deban emplear tales composiciones de revestimiento convencionales que contienen disolvente para impedir tal formación de inclusiones de aire.

Sorprendentemente se descubrió además que la composición de revestimiento acuosa según la invención se distingue por una buena adherencia en húmedo y por una acción de mejora de protección anticorrosiva. Además, la composición de revestimiento según la invención se distingue generalmente por que es acuosa y, por lo tanto, más inofensiva desde el punto de vista ecológico que las composiciones de revestimiento convencionales que contienen disolventes orgánicos.

Sorprendentemente se determinó además que la composición de revestimiento acuosa según la invención posibilita poner a disposición capas de barniz de acabado con las propiedades ventajosas descritas anteriormente, en especial sin formación de inclusiones de aire, en grosores de capa seca en especial hasta un máximo de 25 µm o hasta un máximo de 20 µm, como por ejemplo en un intervalo de 10 a 25 µm o en un intervalo de 10 a 20 µm, en especial en el procedimiento Coil-Coating.

Sorprendentemente se descubrió además que la composición de revestimiento acuosa según la invención es apropiada para la producción de revestimientos, como capas de barniz de acabado, distinguiéndose el revestimiento resultante por buenas propiedades de adherencia con la capa situada por debajo, como una capa de imprimación, y distinguiéndose además por un buen brillo. Además, el revestimiento resultante se distingue por una buena estabilidad a la temperatura y/o estabilidad en UV.

Los conceptos "inclusiones de aire", "pinchazos", "adherencia en húmedo", "alteraciones de nivelado", "Coil-Coating", o bien "revestimiento de bandas", así como "barnices para Coil-Coating", son conocidos por el especialista y se definen, a modo de ejemplo, en Römpf Lexikon, Lacke und Druckfarben, editorial Georg Thieme 1998.

En una forma de realización preferente, el concepto "que comprende" en el sentido de la presente invención, a modo de ejemplo en relación con la dispersión acuosa (P) según la invención y la composición de revestimiento acuosa según la invención tiene el significado "constituida por". En este caso – respecto a la dispersión acuosa (P) según la invención – en esta forma de realización preferente, además de los componentes agua, (P1) y (P2), pueden estar contenidos uno o varios de los componentes ulteriores citados a continuación, contenidos opcionalmente en la dispersión acuosa (P) según la invención, como por ejemplo (A4). En este caso – respecto a la composición de revestimiento según la invención acuosa según la invención – en esta forma de realización preferente, además de los componentes (A1), (A2) y (A3), en caso dado además pueden estar contenidos (A4) y/o agua adicional en la composición de revestimiento según la invención. En cada caso, en una de sus formas de realización preferente citadas a continuación, todos los componentes pueden estar contenidos en la composición de revestimiento según la invención, o bien en la dispersión acuosa (P) según la invención.

Preferentemente, las proporciones en % en peso de las resinas poliméricas (P1) y (P2) contenidas en la dispersión acuosa (P) según la invención, así como agua, se suman para dar 100 % en peso, referido al peso total de la dispersión acuosa (P).

Preferentemente, las proporciones en % en peso de los componentes (A1), (A2), (A3), y en caso dado (A4), contenidos en la composición de revestimiento según la invención, así como agua, se suman para dar 100 % en peso, referido al peso total de la composición de revestimiento.

La dispersión acuosa (P) según la invención y la composición de revestimiento acuosa según la invención contienen respectivamente agua como agente diluyente líquido.

En relación con la dispersión acuosa (P) según la invención y la composición de revestimiento según la invención, bajo el concepto "acuoso" se entiende preferentemente aquellas dispersiones (P), o bien composiciones de revestimiento, que contienen agua como componente principal – como agente diluyente líquido, es decir, como disolvente y/o dispersante líquido – y, por consiguiente, están exentas de disolventes orgánicos al menos

sensiblemente. No obstante, en caso dado, las dispersiones (P) según la invención y las composiciones de revestimiento según la invención pueden contener al menos un disolvente orgánico en bajas proporciones. Como ejemplos de tales disolventes orgánicos cítese hidrocarburos heterocíclicos, hidrocarburos alifáticos o aromáticos, alcoholes mono- o polivalentes, éteres, ésteres, cetonas y amidas, como por ejemplo N-metilpirrolidona, N-etilpirrolidona, dimetilformamida, tolueno, xileno, butanol, etil- y butilglicol, así como sus acetatos, butildiglicol, dimetiléter de dietilenglicol, ciclohexanona, metiletilcetona (MEK), metilisobutylcetona (MIBK), acetona, isoforona o mezclas de los mismos, en especial metiletilcetona (MEK) y/o metilisobutylcetona (MIBK). Preferentemente, la proporción de estos disolventes orgánicos asciende como máximo a 20,0 % en peso, de modo especialmente preferente como máximo 15,0 % en peso, de modo muy especialmente preferente como máximo 10,0 % en peso, en especial como máximo 5,0 % en peso o como máximo 4,0 % en peso o como máximo 3,0 % en peso, de modo aún más preferente como máximo 2,5 % en peso o como máximo 2,0 % en peso o como máximo 1,5 % en peso, del modo más preferente como máximo 1,0 % en peso o como máximo 0,5 % en peso, referido respectivamente a la proporción total de dispersión acuosa (P) según la invención, o bien de agentes diluyentes líquidos contenidos en la composición de revestimiento según la invención, es decir, disolventes y/o dispersantes líquidos. No obstante, en especial no se presentan disolventes orgánicos en la dispersión acuosa (P) según la invención ni en la composición de revestimiento según la invención, es decir, la dispersión acuosa (P) según la invención, o bien la composición de revestimiento según la invención, no contiene agua como único agente diluyente.

Dispersión acuosa (P)

La dispersión acuosa (P) según la invención es obtenible mediante un procedimiento que comprende al menos los pasos (1), (2), (3) y (4), esto es

- (1) producción de una dispersión o disolución, preferentemente dispersión, de al menos una resina polimérica (P1) en al menos un disolvente orgánico,
- (2) producción de una mezcla a partir de la dispersión o disolución, preferentemente dispersión, obtenida según el paso (1), y una fusión o disolución, preferentemente fusión, de al menos una resina polimérica (P2),
- (3) adición de agua a la mezcla obtenida según el paso (2), y
- (4) eliminación del disolvente orgánico a partir de la mezcla obtenida tras el paso (3) bajo obtención de la dispersión acuosa (P).

Preferentemente, el procedimiento comprende además un paso (2a), que se realiza entre los pasos (2) y (3), esto es, una neutralización al menos parcial del producto intermedio obtenido tras el paso (2) mediante la adición de al menos un agente de neutralización, como por ejemplo al menos una amina que presenta grupos OH, apropiada en caso dado, que puede portar, por ejemplo, 1 a 12 átomos de carbono. Un ejemplo de tal amina es dimetiletanolamina.

En el paso (1) se puede emplear en principio cualquier disolvente orgánico apropiado. Como ejemplos de tales disolventes orgánicos cítese hidrocarburos heterocíclicos, alifáticos o aromáticos, alcoholes mono- o polivalentes, éteres, ésteres, cetonas y amidas, como por ejemplo N-metilpirrolidona, N-etilpirrolidona, dimetilformamida, tolueno, xileno, butanol, etil- y butilglicol, así como sus acetatos, butildiglicol, dimetiléter de dietilenglicol, ciclohexanona, metiletilcetona (MEK), metilisobutylcetona (MIBK), acetona, isoforona o mezclas de los mismos, en especial metiletilcetona (MEK) y/o metilisobutylcetona (MIBK).

El paso (1) y/o el paso (2) y/o el paso (2a) se realiza preferentemente a una temperatura en el intervalo de 60 a 180°C, en especial a una temperatura en el intervalo de 90 a 150°C.

Preferentemente, en el paso (2) se dispone la dispersión o disolución obtenida tras el paso (1) y se añade a esta la fusión o disolución, preferentemente la fusión, de al menos una resina polimérica (P2). Si se emplea una disolución de al menos una resina polimérica (P2) en el paso (2), en este caso se trata preferentemente de una disolución de (P2) en al menos un disolvente orgánico.

En el paso (3) se emplea preferentemente agua desionizada. La mezcla obtenida tras el paso (3) es preferentemente una dispersión.

El paso (4) se puede efectuar, a modo de ejemplo, mediante aplicación de una presión reducida o mediante destilación a temperatura elevada y/o en vacío. En base a la dispersión o disolución que contiene disolvente empleada en el paso (1), la dispersión acuosa (P) obtenida tras el paso (4) puede contener, en caso dado, una fracción reducida de disolvente orgánico, como por ejemplo MEK y/o MIBK, que, no obstante, se sitúa como máximo en un intervalo de 0,2 a 1,5 % en peso, preferentemente de 0,2 a 1,0 % en peso, de modo especialmente preferente de 0,2 a 0,6 % en peso, referido respectivamente al peso total de la dispersión acuosa (P).

La proporción ponderal relativa de las resinas poliméricas (P1) y (P2) entre sí en la dispersión acuosa (P), referida respectivamente a su contenido en cuerpo sólido, se sitúa de modo preferente en un intervalo de 5:1 a 1:5, de modo especialmente preferente en un intervalo de 4:1 a 1:4, de modo muy especialmente preferente en un intervalo de 3:1 a 1:3, en especial preferentemente en un intervalo de 2:1 a 1:2, de modo aún más preferente en un intervalo de 1,5:1 a 1:1,5 o en un intervalo de 1,2:1 a 1:1,2.

Preferentemente, la dispersión acuosa (P) según la invención presenta un contenido en cuerpo sólido en el intervalo de 30 a 80 % en peso, de modo especialmente preferente de 35 a 75 % en peso, de modo muy especialmente preferente de 40 a 70 % en peso, en especial preferentemente de 40 a 65 % en peso, referido respectivamente al peso total de la dispersión (P).

La dispersión acuosa (P) según la invención es preferentemente una dispersión homogénea. Las partículas contenidas en la dispersión acuosa (P) según la invención presentan preferentemente un diámetro medio de partícula en el intervalo de 100 a 500 nm, de modo especialmente preferente de 150 a 400 nm, de modo muy especialmente preferente de 150 a 250 nm. En este caso se trata del diámetro medio de partícula referido al volumen de muestra (valor medio D_{50}) determinado por medio del aparato Mastersizer 2000 de la firma Malvern Instruments Ltd, UK mediante difracción de láser en etanol.

Resina polimérica P1

La resina polimérica (P1) es un copolímero que es obtenible mediante copolimerización de monómeros con insaturación etilénica en presencia de al menos una resina de poliuretano que presenta dobles enlaces de carbono polimerizables. Tales copolímeros son conocidos, a modo de ejemplo, por el documento WO 91/15528 A1, y por lo tanto se pueden producir por un especialista sin más.

La resina polimérica (P1) empleada para la producción de la dispersión acuosa (P) según la invención es preferentemente una resina polimérica (P1) disuelta o dispersada en al menos un disolvente orgánico. Una dispersión correspondiente de tal resina polimérica (P1) presenta preferentemente una proporción no volátil, es decir, una proporción de cuerpo sólido, en el intervalo de 35 a 80 % en peso, de modo especialmente preferente en el intervalo de 40 a 75 % en peso, de modo muy especialmente preferente en el intervalo de 45 a 75 % en peso, del modo más preferente en el intervalo de 50 a 70 % en peso, referido respectivamente al peso total de la dispersión.

La resina polimérica (P1) presenta preferentemente un peso molecular promedio en peso de 2 000 a 100 000 g/mol, de modo especialmente preferente de 5 000 a 80 000 g/mol, de modo muy especialmente preferente de 15 000 a 60 000 g/mol, en especial de 30 000 a 55 000 g/mol o de 35 000 a 50 000 g/mol. El método de determinación para el cálculo del peso molecular promedio en peso se describe a continuación.

La resina polimérica (P1) presenta preferentemente un peso molecular promedio en número de 100 a 50 000 g/mol, de modo especialmente preferente de 1 000 a 40 000 g/mol, de modo muy especialmente preferente de 2 500 a 25 000 g/mol, en especial de 3 000 a 20 000 g/mol o de 4 000 a 15 000 g/mol. El método de determinación para el cálculo del peso molecular promedio en número se describe a continuación.

La resina polimérica (P1) presenta preferentemente un índice de ácido de 5 a 200, de modo especialmente preferente de 10 a 150, de modo muy especialmente preferente de 15 a 100, en especial de 20 a 50 o de 25 a 40 mg de KOH por g de resina polimérica (P1). El método de determinación para el cálculo del índice de ácido se describe a continuación.

La resina polimérica (P1) empleada según la invención presenta preferentemente grupos OH funcionales. La resina polimérica (P1) presenta preferentemente un índice de OH (índice de hidroxilo) de 5 a 100, de modo especialmente preferente de 10 a 90, de modo muy especialmente preferente de 20 a 80, en especial de 30 a 70 o de 40 a 60 mg de KOH por g de resina polimérica (P1). El método de determinación para el cálculo del índice de hidroxilo se describe a continuación.

La resina de poliuretano que presenta dobles enlaces de carbono polimerizables empleada para la producción de la resina polimérica (P1) presenta preferentemente 0,05 a 1,1, de modo preferente 0,2 a 0,9, de modo especialmente preferente 0,3 a 0,7 dobles enlaces de carbono polimerizables en media estadística. Es preferente que la resina de poliuretano empleada para la producción de la resina polimérica (P1) presente un índice de ácido de 0 a 2 mg de KOH por g de resina de poliuretano.

Preferentemente, la resina de poliuretano que presenta dobles enlaces de carbono polimerizables empleada para la producción de la resina polimérica (P1), es obtenible al menos mediante reacción de al menos un poliisocianato con al menos un polioliol, de modo especialmente preferente con al menos un poliéster-polioliol.

Como poliisocianatos, como por ejemplo como diisocianatos, se emplean preferentemente diisocianatos (hetero)alifáticos, (hetero)cicloalifáticos, (hetero)aromáticos o (hetero)alifáticos-(hetero)aromáticos. Son preferentes diisocianatos que contienen 2 a 36, en especial 6 a 15 átomos de carbono. Son ejemplos preferentes diisocianato de 1,2-etileno, diisocianato de 1,4-tetrametileno, diisocianato de 1,6-hexametileno (HDI), diisocianato de 2,2,4-(2,4,4)-trimetil-1,6-hexametileno (TMDI), 1,3-bis(1-isocianato-1-metiletil)benceno, diisocianato de difenilmetano (MDI), 1,9-diisocianato-5-metilnonano, 1,8-diisocianato-2,4-dimetiloctano, diisocianato de 1,12-dodecano, ω,ω' -diisocianatodipropiléter, 1,3-diisocianato de ciclobuteno, 1,3- y 1,4-diisocianato de ciclohexano, isocianato de 3-isocianatometil-3,5,5-trimetilciclohexilo (diisocianato de isoforona, IPDI), 1,4-diisocianatometil-2,3,5,6-tetrametilciclohexano, diisocianato de decahidro-8-metil-(1,4-metano-naftalen-2 (o 3), 5-ilendimetileno, diisocianato de hexahidro-4,7-metano-indan-1 (o 2), 5 (o 6)ilendimetileno, diisocianato de hexahidro-4,7-metanoindan-1 (o 2), 5 (o 6)-ileno, diisocianato de 2,4- y/o 2,6-hexahidrotoluleno (H6-TDI), diisocianato de 2,4- y/o 2,6-tolueno (TDI), diisocianato de perhidro-2,4'-difenilmetano, diisocianato de perhidro-4,4'-difenilmetano (H_{12} MDI), 4,4'-diisocianato-3,3',5,5'-tetrametildiciclohexilmetano, 4,4'-diisocianato-2,2',3,3',5,5',6,6'-octametildiciclohexilmetano, ω,ω' -diisocianato-1,4-diethylbenceno, 1,4-diisocianatometil-2,3,5,6-tetrametilbenceno, 2-metil-1,5-diisocianatopentano (MPDI), 2-etil-1,4-diisocianatobutano, 1,10-diisocianatodecano, 1,5-diisocianatohexano, 1,3-diisocianatometilciclohexano, 1,4-diisocianatometilciclohexano, diisocianato de naftileno, 2,5(2,6)-bis(isocianatometil)biciclo[2.2.1]heptano (NBDI), así como cualquier mezcla de estos compuestos. También se pueden emplear poliisocianatos de funcionalidad isocianato más elevada. Son ejemplos a tal efecto diisocianato de hexametileno trimerizado y diisocianato de isoforona trimerizado. Además, también se pueden utilizar mezclas de poliisocianatos. Son muy especialmente preferentes diisocianato de 2,4-tolueno y/o diisocianato de 2,6-tolueno (TDI), o bien mezclas de isómeros de diisocianato de 2,4-tolueno y diisocianato de 2,6-tolueno y/o diisocianato de difenilmetano (MDI) y/o diisocianato de 1,6-hexametileno (HDI). Como poliisocianato empleado para la producción de la resina de poliuretano es especialmente preferente HDI.

Como componente de polioli de la resina de poliuretano que presenta dobles enlaces de carbono polimerizables empleada para la producción de la resina polimérica (P1) se emplean preferentemente poliéster-poliolios y/o poliéter-poliolios. Son especialmente preferentes los poliéster-poliolios. Por lo tanto, la resina de poliuretano empleada según la invención es preferentemente una resina de poliéster-poliuretano. Por consiguiente, como componente de polioli prepolimérico se emplea un poliéster-polioli. Como poliéster-poliolios son apropiados en especial aquellos compuestos que se derivan de al menos un polioli, como al menos un dioli, a modo de ejemplo etilenglicol, propilenglicol (1,2-propanodiol), trimetilenglicol (1,3-propanodiol), neopentilglicol, 1,4-butanodiol y/o 1,6-hexanodiol, o como al menos un trioli, como 1,1,1-trimetilolpropano (TMP), y al menos un ácido dicarboxílico, como por ejemplo ácido adípico, ácido tereftálico, ácido isoftálico, ácido orto-ftálico y/o ácido dimetilolpropiónico, y/o al menos un derivado de ácido dicarboxílico como un dicarboxilato y/o un anhídrido de ácido dicarboxílico como anhídrido de ácido ftálico. En especial es preferente aquel poliéster-polioli empleado como componente de polioli prepolimérico que se deriva de al menos un dioli y/o un trioli del grupo constituido por 1,6-hexanodiol, neopentilglicol, trimetilolpropano y mezclas de estos, y al menos un ácido dicarboxílico (o al menos un derivado de ácido dicarboxílico de este) seleccionado a partir del grupo constituido por ácido adípico, ácido tereftálico, ácido isoftálico, ácido orto-ftálico, ácido dimetilolpropiónico y mezclas de estos. Preferentemente se emplea al menos tal poliéster-polioli con al menos un poliisocianato, en especial con HDI y/o IPDI, para la producción de la resina polimérica (P1).

La resina de poliuretano empleada para la producción de la resina polimérica (P1) presenta dobles enlaces de carbono polimerizables como grupos funcionales reactivos, que posibilitan una reacción de reticulación. Estos grupos funcionales reactivos se seleccionan preferentemente a partir del grupo constituido por grupos vinilo como grupos alilo y grupos (met)acrilato, así como mezclas de estos. Son especialmente preferentes grupos vinilo como grupos alilo, en especial grupos aliléter.

Para introducir en el polímero dobles enlaces de carbono polimerizables empleados en la producción de la resina polimérica (P1), al menos una, como grupos funcionales, para la producción de la resina de poliuretano, además de al menos un poliisocianato y al menos un polioli, como por ejemplo al menos un poliéster-polioli, a modo de monómero se emplea asimismo otro polioli, como al menos un dioli, que presenta al menos un doble enlace de carbono polimerizable como grupo funcional reactivo, y asimismo presenta preferentemente un grupo reactivo frente a grupos isocianato, como por ejemplo al menos un grupo hidroxilo. Como monómero se emplea preferentemente al menos un dioli, que presenta asimismo al menos un doble enlace de carbono polimerizable como grupo funcional reactivo, de modo especialmente preferente un grupo funcional reactivo seleccionado a partir del grupo constituido por grupos vinilo como grupos alilo, grupos aliléter y grupos (met)acrilato, así como mezclas de estos. Son especialmente preferentes grupos vinilo, en especial grupos aliléter. Tal monómero empleado preferentemente es monoaliléter de trimetilolpropano. De manera alternativa y/o adicional, también se puede emplear al menos un polioli seleccionado a partir del grupo constituido por monoaliléter de glicerina, monoaliléter de pentaeritrita y dialiléter de pentaeritrita, y mezclas de estos.

Por consiguiente, los dobles enlaces de carbono polimerizables contenidos en la resina de poliuretano empleada para la producción de la resina polimérica (P1) se introducen en la resina de poliuretano preferentemente a través de selección de un componente de polioli apropiado, en especial un componente de dioli, como monómero. Por lo

tanto, al menos un correspondiente doble enlace de carbono polimerizable está ya contenido en estos monómeros. La resina de poliuretano empleada para la producción de la resina polimérica (P1) presenta de modo especialmente preferente grupos aliléter como dobles enlaces de carbono polimerizables, que se han incorporado a la resina de poliuretano preferentemente mediante selección de monoaliléter de trimetilolpropano como componente de polioliol. En caso dado, los grupos isocianato aún contenidos en el segmento de poliuretano obtenido de este modo se pueden transformar mediante reacción con al menos un polioliol como trimetilolpropano hasta que ya no se pueden identificar grupos isocianato. En caso dado, el segmento de poliuretano se puede producir mediante adición de al menos un catalizador como dilaurato de dibutilestano. La producción del segmento de poliuretano se efectúa preferentemente en un disolvente orgánico, como por ejemplo metiletilcetona (MEK) y/o metilisobutilcetona (MIBK).

Para la producción de la resina polimérica (P1) empleada según la invención, la resina de poliuretano que presenta al menos un doble enlace de carbono polimerizable obtenida de este modo se copolimeriza en presencia de monómeros con insaturación etilénica. En caso dado, también se pueden incorporar por polimerización otros monómeros que no presenten dobles enlaces de carbono polimerizables.

Los monómeros empleables como monómeros con insaturación etilénica para la producción de la resina polimérica (P1) se seleccionan preferentemente a partir del grupo constituido por ésteres alifáticos y cicloalifáticos de ácido acrílico o ácido metacrílico ((met)acrilatos), monómeros con insaturación etilénica que portan al menos un grupo hidroxilo en la molécula, preferentemente (met)acrilatos que portan al menos un grupo hidroxilo en la molécula, monómeros con insaturación etilénica que portan al menos un grupo carboxilo en la molécula, preferentemente ácido (met)acrílico y mezclas de estos. De modo especialmente preferente, los monómeros con insaturación etilénica se seleccionan a partir del grupo constituido por acrilato de ciclohexilo, metacrilato de ciclohexilo, acrilato de alquilo y metacrilato de alquilo con hasta 20 átomos de carbono en el resto alquilo, como por ejemplo (met)acrilato de metilo, (met)acrilato de etilo, (met)acrilato de n-propilo, (met)acrilato de iso-propilo, (met)acrilato de n-butilo, (met)acrilato de terc-butilo, (met)acrilato de n-hexilo, (met)acrilato de etilhexilo, (met)acrilato de estearilo y (met)acrilato de laurilo, o mezclas de estos monómeros, hidroxialquilésteres de ácido acrílico y/o ácido metacrílico, como (met)acrilato de 2-hidroxietilo, (met)acrilato de 2-hidroxipropilo, (met)acrilato de 3-hidroxipropilo, (met)acrilato de 3-hidroxibutilo y (met)acrilato de 4-hidroxibutilo, ácido (met)acrílico, di(met)acrilato de etanodiol, di(met)acrilato de 1,4-butanodiol, di(met)acrilato de 1,6-hexanodiol, tri(met)acrilato de trimetilolpropano, di(met)acrilato de pentaeritrita y (met)acrilato de alilo. Los monómeros con insaturación etilénica para la producción de la resina polimérica (P1) muy especialmente preferentes se seleccionan a partir del grupo constituido por (met)acrilato de n-butilo, (met)acrilato de metilo, (met)acrilato de 2-hidroxipropilo, (met)acrilato de 3-hidroxipropilo, ácido (met)acrílico y mezclas de estos.

En el sentido de la presente invención, la expresión “(met)acrilo”, o bien “(met)acrilato” comprende respectivamente los significados “metacrilo” y/o “acrilo”, o bien “metacrilato” y/o “acrilato”.

Para la iniciación de la copolimerización se puede emplear al menos un iniciador, como por ejemplo peroxi-2-etilhexanoato de terc-butilo. La copolimerización se efectúa preferentemente en un disolvente orgánico, como por ejemplo metiletilcetona (MEK) y/o metilisobutilcetona (MIBK).

Resina polimérica P2

La resina polimérica (P2) es un poliéster que presenta grupos hidroxilo funcionales, que presenta un índice de ácido de < 25 mg de KOH por g de poliéster. En caso dado se puede emplear una mezcla de dos resinas poliméricas (P2) diferentes.

En el paso (2) del procedimiento para la producción de la dispersión acuosa según la invención se emplea preferentemente una resina polimérica (P2) con un contenido en cuerpo sólido de 100 % en peso, si se emplea una fusión de la resina polimérica (P2).

La resina polimérica (P2) presenta preferentemente un peso molecular promedio en peso de 1 000 a 100 000 g/mol, de modo especialmente preferente de 2 000 a 80 000 g/mol, de modo muy especialmente preferente de 3 000 a 60 000 g/mol, en especial de 4 000 a 55 000 g/mol o de 5 000 a 50 000 g/mol. El método de determinación para el cálculo del peso molecular promedio en peso se describe a continuación.

La resina polimérica (P2) presenta preferentemente un peso molecular promedio en número de 100 a 50 000 g/mol, de modo especialmente preferente de 200 a 40 000 g/mol, de modo muy especialmente preferente de 300 a 25 000 g/mol, en especial de 500 a 20 000 g/mol o de 1 000 a 10 000 g/mol. El método de determinación para el cálculo del peso molecular promedio en número se describe a continuación.

La resina polimérica (P2) presenta preferentemente un índice de ácido de < 25 mg KOH por g de (P2), preferentemente de < 20 mg KOH por g de (P2), de modo especialmente preferente de < 18 mg KOH por g de (P2). La resina polimérica

(P2) presenta preferentemente un índice de ácido de 0 a < 25, de modo especialmente preferente de 0 a < 2, de modo muy especialmente preferente de 1 a < 25, en especial de 1 a < 20 o de 1 a < 18 mg KOH por g de resina polimérica (P2). El método de determinación para el cálculo del índice de ácido se describe a continuación.

La resina polimérica (P2) empleada según la invención presenta preferentemente grupos OH funcionales. La resina polimérica (P2) presenta preferentemente un índice de OH (índice de hidroxilo) de 5 a 100, de modo especialmente preferente de 10 a 90, de modo muy especialmente preferente de 20 a 80, en especial de 30 a 70 o de 40 a 60 mg de KOH por g de resina polimérica (P2). El método de determinación para el cálculo del índice de hidroxilo se describe a continuación. En otra forma de realización preferente, la resina polimérica (P2) presenta preferentemente un índice de hidroxilo de < 75 mg, de modo especialmente preferente de < 60 mg, de modo muy especialmente preferente de < 50 mg de KOH por g de (P2).

Como resinas poliméricas (P2) son apropiados preferentemente aquellos poliésteres que se derivan de al menos un poliol, como por ejemplo al menos un diol y/o triol y al menos un ácido policarboxílico, como por ejemplo al menos un ácido dicarboxílico y/o correspondientes anhídridos de este. Son polioles apropiados, por ejemplo, 1,6-hexanodiol, neopentilglicol, 2,2,4-trimetil-1,3-pentanodiol, trimetilolpropano, hidroxipivalato de neopentilglicol y mezclas de estos. Son ácidos policarboxílicos apropiados, por ejemplo, ácido adípico, ácido tereftálico, ácido isoftálico, ácido orto-ftálico, ácido dimetilolpropiónico y anhídrido de ácido hexahidroftálico y mezclas de estos.

La resina polimérica (P1) presenta preferentemente un peso molecular promedio en peso (M_w) en un intervalo de 15 000 a 60 000 g/mol y la resina polimérica (P2) presenta un peso molecular promedio en peso (M_w) en un intervalo de 5 000 a 40 000 g/mol.

Composición de revestimiento acuosa

Otro objeto de la presente invención es una composición de revestimiento acuosa que comprende

(A1) al menos la dispersión acuosa (P) según la invención de al menos dos resinas poliméricas (P1) y (P2) diferentes entre sí,

(A2) al menos un agente reticulante,

(A3) al menos un pigmento y

(A4) en caso dado al menos un aditivo,

para el revestimiento al menos parcial de al menos una superficie metálica de un sustrato, revestida con al menos una capa de imprimación, con una capa de barniz de acabado, preferentemente en un procedimiento Coil-Coating.

La composición de revestimiento según la invención, en base a los componentes (A1) y (A2) contenidos en esta, contiene al menos un agente aglutinante (A). Este agente aglutinante (A) comprende en especial el agente reticulante (A2), al menos uno, y las resinas poliméricas (P1) y (P2), al menos dos, contenidas en la dispersión acuosa (P) empleada como componente (A1). En el sentido de la presente invención, de acuerdo con la norma DIN EN ISO 4618 (versión alemana, fecha: marzo 2007), bajo el concepto "agente aglutinante" se entiende preferentemente las proporciones no volátiles, responsables preferentemente de la formación de película, de una composición de revestimiento como la composición de revestimiento según la invención. Por consiguiente, los pigmentos contenidos en esta como el componente (A3) y cargas, presentes en caso dado, no se subsumen bajo el concepto del agente aglutinante. La proporción no volátil se puede determinar según la norma DIN EN ISO 3251 (fecha: junio 2008) conforme al método descrito a continuación. Bajo el concepto "agente aglutinante" se entiende en especial las resinas poliméricas (P1) y (P2) del componente (A1) responsables de la formación de película contenidas en la composición de revestimiento. En el concepto de "agente aglutinante" se incluye asimismo el agente reticulante, es decir, el componente (A2), presente en la composición de revestimiento.

Todas las formas de realización preferentes aquí descritas en relación con la dispersión acuosa (P) según la invención son también formas de realización preferentes respecto al empleo de esta dispersión acuosa (P), incluyendo los componentes (P1) y (P2) contenidos en esta como componente (A1) de la composición de revestimiento acuosa según la invención.

Preferentemente, tanto la resina polimérica (P1) como también la resina polimérica (P2) presentan grupos funcionales reactivos que posibilitan una reacción de reticulación. En este caso, cada grupo funcional reticulable reactivo habitual conocido por el especialista se considera como grupo funcional reticulable reactivo. La resina polimérica (P2) presenta en este caso grupos OH. La resina polimérica (P1) también presenta preferentemente grupos OH. En este caso, las resinas poliméricas (P1) y (P2) pueden ser autorreticulantes o reticulantes externamente, de modo preferente reticulantes externamente. Por lo tanto, para posibilitar una reacción de

reticulación, la composición de revestimiento según la invención contiene asimismo al menos un agente reticulante (A2), además de las resinas poliméricas (P1) y (P2).

Preferentemente, aparte del agente aglutinante (A), la composición de revestimiento según la invención no contiene ningún otro agente aglutinante.

- 5 El agente aglutinante (A) contenido en la composición de revestimiento acuosa empleada según la invención es reticulable térmicamente de modo preferente. El agente reticulante (A) es reticulable preferentemente en el caso de calentamiento a una temperatura de sustrato por encima de temperatura ambiente, es decir, a una temperatura de sustrato de 18-23°C. El agente aglutinante (A) es reticulable preferentemente solo a temperaturas de sustrato \geq 80°C, preferentemente \geq 110°C, de modo especialmente preferente \geq 130°C, y de modo muy especialmente preferente \geq 140°C. De modo especialmente ventajoso, el agente aglutinante (A) es reticulable a una temperatura de sustrato en el intervalo de 100 a 275°C, de modo más preferente a 125 hasta 275°C, de modo especialmente preferente a 150 hasta 275°C, de modo muy especialmente preferente a 175 hasta 275°C, en especial preferentemente a 200 hasta 275°C, del modo más preferente a 225 hasta 275°C.

- 15 La composición de revestimiento acuosa según la invención presenta preferentemente un contenido en cuerpo sólido en el intervalo de 30 a 80 % en peso, de modo especialmente preferente de 35 a 77,5 % en peso, de modo muy especialmente preferente de 40 a 75 % en peso, en especial preferentemente de 40 a 70 % en peso, referido respectivamente al peso total de la composición de revestimiento.

- 20 La composición de revestimiento acuosa según la invención presenta preferentemente un contenido en cuerpo sólido en las resinas poliméricas (P1) y (P2), al menos dos, en un intervalo de 15 a 45 % en peso, de modo especialmente preferente de 20 a 40 % en peso, de modo muy especialmente preferente de 20 a 35 % en peso, en especial de 25 a 35 % en peso, referido respectivamente al peso total de la composición de revestimiento acuosa.

La composición de revestimiento según la invención contiene al menos un agente reticulante como componente (A2).

- 25 El agente reticulante (A2) es apropiado preferentemente para la reticulación, o bien el endurecimiento térmico. Tales agentes reticulantes son conocidos por el especialista. Para la aceleración de la reticulación se pueden añadir catalizadores apropiados a la composición de revestimiento acuosa.

- 30 Todos los agentes reticulantes (A2) habituales conocidos por el especialista se pueden emplear para la producción de la composición de revestimiento acuosa según la invención. Son ejemplos de agentes reticulantes apropiados resinas aminoplásticas, compuestos que contienen grupos anhídrido o resinas, compuestos que contienen grupos epóxido o resinas, tris(alcoxycarbonilamino)triazinas, compuestos que contienen grupos carbonato o resinas, poliisocianatos bloqueados y/o no bloqueados, β -hidroxialquilamidas, así como compuestos con al menos dos grupos aptos para transesterificación en media, a modo de ejemplo productos de reacción de diésteres de ácido malónico y poliisocianatos, o de ésteres y ésteres parciales de alcoholes polivalentes de ácido malónico con monoisocianatos. Si se seleccionan poliisocianatos bloqueados como agentes reticulantes, la composición de revestimiento acuosa empleada según la invención se formula como composición de 1 componente (1-K). Si se seleccionan poliisocianatos no bloqueados como agente de reticulación, la composición de revestimiento acuosa se formula como composición de 2 componentes (2-K).

- 40 Un agente reticulante (A2) especialmente preferente se selecciona a partir del grupo constituido por poliisocianatos bloqueados y resinas de melamina como productos de condensación de melamina-formaldehído, en especial productos de condensación de melamina-formaldehído eterificados (alquilados).

- 45 Como poliisocianatos bloqueados se puede utilizar cualquier poliisocianato, como por ejemplo diisocianatos en los que los grupos isocianato se han hecho reaccionar con un compuesto, de modo que el poliisocianato bloqueado formado es estable en especial frente a grupos funcionales reactivos, como por ejemplo grupos hidroxilo, a temperatura ambiente, es decir, a una temperatura de 18 a 23°C, pero reacciona a temperaturas elevadas, a modo de ejemplo a \geq 80°C, de modo aún más preferente \geq 110°C, de modo especialmente preferente \geq 130°C y de modo muy especialmente preferente \geq 140°C o a 90°C hasta 300°C o a 100 hasta 250°C, de modo aún más preferente a 125 hasta 250°C y de modo especialmente preferente a 150 hasta 250°C. En la producción de poliisocianatos bloqueados se puede emplear cualquier poliisocianato orgánico apropiado para la reticulación.
- 50 Como poliisocianatos, como por ejemplo como diisocianatos, se emplean preferentemente diisocianatos (hetero)alifáticos, (hetero)cicloalifáticos, (hetero)aromáticos o (hetero)alifáticos-(hetero)aromáticos. Son preferentes diisocianatos que contienen 2 a 36, en especial 6 a 15 átomos de carbono. Son ejemplos preferentes diisocianato de 1,2-etileno, diisocianato de 1,4-tetrametileno, diisocianato de 1,6-hexametileno (HDI), diisocianato de 2,2,4-(2,4,4)-trimetil-1,6-hexametileno (TMDI), 1,3-bis(1-isocianato-1-metiletil)benceno, diisocianato de difenilmetano (MDI), 1,9-diisocianato-5-metilnonano, 1,8-diisocianato-2,4-dimetiloctano, diisocianato de 1,12-dodecano, ω,ω' -

diisocianatodipropiléter, 1,3-diisocianato de ciclobuteno, 1,3- y 1,4-diisocianato de ciclohexano, isocianato de 3-isocianatometil-3,5,5-trimetilciclohexilo (diisocianato de isoforona, IPDI), 1,4-diisocianatometil-2,3,5,6-tetrametilciclohexano, diisocianato de decahidro-8-metil-(1,4-metano-naftalen-2 (o 3), 5-ilendimetileno, diisocianato de hexahidro-4,7-metano-indan-1 (o 2), 5 (o 6)ilendimetileno, diisocianato de hexahidro-4,7-metanoindan-1 (o 2), 5 (o 6)-ileno, diisocianato de 2,4- y/o 2,6-hexahidrotoluleno (H6-TDI), diisocianato de 2,4- y/o 2,6-tolueno (TDI), diisocianato de perhidro-2,4'-difenilmetano, diisocianato de perhidro-4,4'-difenilmetano (H₁₂MDI), 4,4'-diisocianato-3,3',5,5'-tetrametildiciclohexilmetano, 4,4'-diisocianato-2,2',3,3',5,5',6,6'-octametildiciclohexilmetano, ω,ω' -diisocianato-1,4-dietilbenceno, 1,4-diisocianatometil-2,3,5,6-tetrametilbenceno, 2-metil-1,5-diisocianatopentano (MPDI), 2-etil-1,4-diisocianatobutano, 1,10-diisocianatodecano, 1,5-diisocianatohexano, 1,3-diisocianatometilciclohexano, 1,4-diisocianatometilciclohexano, diisocianato de naftileno, 2,5(2,6)-bis(isocianatometil)biciclo[2.2.1]heptano (NBDI), así como cualquier mezcla de estos compuestos. También se pueden emplear poliisocianatos de funcionalidad isocianato más elevada. Son ejemplos a tal efecto diisocianato de hexametileno trimerizado y diisocianato de isoforona trimerizado. Además, también se pueden utilizar mezclas de poliisocianatos. Son muy especialmente preferentes diisocianato de 2,4-tolueno y/o diisocianato de 2,6-tolueno (TDI), o bien mezclas de isómeros de diisocianato de 2,4-tolueno y diisocianato de 2,6-tolueno y/o diisocianato de difenilmetano (MDI) y/o diisocianato de 1,6-hexametileno (HDI). Como poliisocianato empleado para la producción de la resina de poliuretano es especialmente preferente HDI.

Como agente reticulante (A2) apropiado son igualmente empleables resinas de melamina solubles o dispersables en agua, preferentemente productos de condensación de melamina-formaldehído, en especial productos de condensación de melamina-formaldehído, en caso dado eterificados (alquilados, como por ejemplo C₁-C₆-alquilados). Su solubilidad en agua, o bien dispersabilidad en agua – aparte del grado de condensación, que debe ser lo más reducido posible – depende del componente de eterificación, dando por resultado condensados hidrosolubles los miembros más reducidos de la serie de monoéteres de alcanol-, o bien etilenglicol. Son especialmente preferentes resinas de melamina eterificadas (metiladas) con al menos un C₁₋₆-alcohol, preferentemente con al menos un C₁₋₄-alcohol, en especial con metanol, como productos de condensación de melamina-formaldehído. En el caso de empleo de solubilizadores como aditivos opcionales ulteriores también se pueden disolver o dispersar en fase acuosa resinas de melamina eterificadas con etanol, propanol y/o butanol, en especial los correspondientes productos de condensación de melamina-formaldehído eterificados.

En una forma de realización preferente, el agente de reticulación (A2) de la composición de revestimiento según la invención es al menos una resina de melamina soluble o dispersable en agua, preferentemente al menos un producto de condensación de melamina-formaldehído soluble o dispersable en agua, en especial al menos un producto de condensación de melamina-formaldehído eterificado (alquilado), preferentemente metilado, soluble o dispersable en agua.

Por consiguiente, la composición de revestimiento acuosa según la invención contiene preferentemente como agente reticulante (A2) al menos un producto de condensación de melamina-formaldehído, en caso dado alquilado. La composición de revestimiento acuosa según la invención contiene preferentemente el agente reticulante (A2) en una cantidad de 5 a 35 % en peso, preferentemente en una cantidad de 10 a 30 % en peso, de modo especialmente preferente en una cantidad de 15 a 25 % en peso, referido al peso total de las resinas poliméricas (P1) y (P2), referido al respectivo contenido en cuerpo sólido.

Preferentemente, la composición de revestimiento acuosa contiene el agente reticulante (A2) en una cantidad de 1 a 20 % en peso, preferentemente en una cantidad de 2 a 15 % en peso, de modo especialmente preferente en una cantidad de 3 a 10 % en peso, referido al peso total de la composición de revestimiento acuosa.

La composición de revestimiento según la invención contiene al menos un pigmento como componente (A3).

Tal pigmento se selecciona preferentemente a partir del grupo constituido por pigmentos orgánicos e inorgánicos, colorantes y de relleno. Son ejemplos de pigmentos colorantes inorgánicos apropiados pigmentos blancos como blanco de zinc, sulfuro de zinc o litopones; pigmentos negros como hollín, negro de hierro-manganeso o negro de espinela; pigmentos de color, como óxido de cromo, verde de hidrato de óxido de cromo, verde de cobalto o verde ultramarino, azul de cobalto, azul ultramarino o azul de manganeso, violeta ultramarino o violeta de cobalto y manganeso, rojo de óxido de hierro, sulfoseleniuro de cadmio, rojo de molibdato o rojo ultramarino; marrón de óxido de hierro, marrón mixto, fases de espinela y corindón o naranja de cromo; o amarillo de óxido de hierro, amarillo de titanato de níquel, amarillo de titanato de cromo, sulfuro de cadmio, sulfuro de cadmio-zinc, amarillo de cromo o vanadato de bismuto. Son ejemplos de pigmentos colorantes orgánicos apropiados pigmentos monoazoicos, pigmentos bisazoicos, pigmentos de antraquinona, pigmentos de bencimidazol, pigmentos de quinacridona, pigmentos de quinoftalona, pigmentos de dicetopirrolpirrol, pigmentos de dioxazina, pigmentos de indantrona, pigmentos de isoindolina, pigmentos de isoindolinona, pigmentos de azometina, pigmentos de tioindigo, pigmentos de complejos metálicos, pigmentos de perinona, pigmentos de perileno, pigmentos de ftalocianina o negro de anilina. Son ejemplos de pigmentos de relleno o materiales apropiados cretas, sulfato de calcio, sulfato de bario, silicatos, como talco o caolín, ácidos silícicos, óxidos como hidróxido de aluminio o hidróxido de magnesio, o materiales de relleno orgánicos como fibras textiles, fibras de celulosa, fibras de

polietileno o polvos poliméricos; adicionalmente remítase a Römp Lexikon Lacke und Druckfarben, editorial Georg Thieme, 1998, páginas 250 y siguientes, «Füllstoffe».

Son especialmente preferentes dióxido de titanio y/o pigmentos blancos, como blanco de zinc, sulfuro de zinc y/o litopones, como al menos un pigmento (A3).

5 Como pigmentos (A3) contenidos en la composición de revestimiento acuosa se pueden emplear asimismo pigmentos de efecto. Un especialista está familiarizado con el concepto de pigmentos de efecto. En el caso de pigmentos de efecto se trata en especial de aquellos pigmentos que conceden efecto ópticamente o conceden efecto cromática y ópticamente, en especial pigmentos que conceden efecto ópticamente. Se puede efectuar una correspondiente clasificación de pigmentos según la norma DIN 55944 (fecha: diciembre 2011). Los pigmentos de efecto se seleccionan preferentemente a partir del grupo constituido por pigmentos orgánicos e inorgánicos, que conceden efecto ópticamente, que conceden efecto cromática y ópticamente. Estos se seleccionan preferentemente a partir del grupo constituido por pigmentos orgánicos e inorgánicos que conceden efecto ópticamente o que conceden efecto cromática y ópticamente. Los pigmentos orgánicos e inorgánicos, que conceden efecto ópticamente o que conceden efecto cromática y ópticamente, se seleccionan en especial a partir del grupo constituido por pigmentos de efecto metálico, en caso dado revestidos, pigmentos de efecto de óxido metálico, en caso dado revestidos, pigmentos de efecto compuestos por metales y no metales revestidos, y pigmentos de efecto no metálicos, en caso dado revestidos. En especial, los pigmentos de efecto metálico, en caso dado revestidos, como por ejemplo revestidos con silicato, son pigmentos de efecto de aluminio, pigmentos de efecto de hierro o pigmentos de efecto de cobre. Son muy especialmente preferentes pigmentos de efecto de aluminio, en caso dado revestidos, como por ejemplo revestidos con silicato, en especial productos disponibles comercialmente de la firma Eckart como Stapa® Hydrolac, Stapa® Hydroxal, Stapa® Hydrolux y Stapa® Hydrolan, del modo más preferente Stapa® Hydrolux y Stapa® Hydrolan. Los pigmentos de efecto empleados según la invención, en especial pigmentos de efecto de aluminio, en caso dado revestidos, como por ejemplo revestidos con silicato, se pueden presentar en cualquier forma habitual conocida por el especialista, como por ejemplo una forma de laminillas y/o plaquetas, en especial una forma de copos (de maíz) o dólares de plata. Los pigmentos de efecto compuestos por metales y no metales son en especial pigmentos de aluminio en forma de plaquetas revestidos con óxido de hierro, como se describen, a modo de ejemplo, en la solicitud de patente europea EP 0 562 329 A2; laminillas de vidrio que están revestidas con metales, en especial aluminio; o pigmentos de interferencia, que contienen una capa de reflector de metal, en especial aluminio, y presentan un flop de color intenso. Los pigmentos de efecto no metálicos son especiales pigmentos de brillo nacarado, en especial pigmentos de mica; pigmentos de grafito en forma de plaquetas revestidos con óxidos metálicos; pigmentos de interferencia que no contienen capa reflectora de metal y presentan un flop de color intenso; pigmentos de efecto en forma de plaqueta a base de óxido de hierro, que presentan un tono de color de rosa a pardo rojizo; o pigmentos de efecto orgánicos fluidocristalinos. Respecto a los pigmentos de efecto empleados según la invención remítase adicionalmente a Römp Lexikon Lacke und Druckfarben, editorial Georg Thieme, 1998, páginas 176, «Effektpigmente» y páginas 380 y 381, «Metalloxid-Glimmer-Pigmente» a «Metallpigmente».

El contenido en pigmento metálico en el pigmento (A3) en las composiciones de revestimiento acuosas según la invención puede variar. El contenido en pigmento, referido a las composiciones de revestimiento acuosas proporcionadas según la invención, se sitúa preferentemente en el intervalo de 0,1 a 50 % en peso, preferentemente en el intervalo de 1,0 a 45 % en peso, de modo especialmente preferente en el intervalo de 2,0 a 40 % en peso, de modo muy especialmente preferente en el intervalo de 3,0 a 35 % en peso, y en especial en el intervalo de 4,0 a 35 % en peso. Alternativamente, la composición de revestimiento acuosa según la invención contiene el pigmento (A3), al menos uno, preferentemente en una cantidad en un intervalo de 10 a 60 % en peso, de modo especialmente preferente de 15 a 55 % en peso, de modo muy especialmente preferente de 20 a 50 % en peso, en especial de 25 a 45 % en peso, referido respectivamente al peso total de la composición de revestimiento acuosa.

La composición de revestimiento según la invención, y también la dispersión (P) según la invención, puede contener uno o varios aditivos empleados habitualmente como componente (A4) según aplicación deseada. Estos aditivos (A4) se seleccionan preferentemente a partir del grupo constituido por antioxidantes, antiestáticos, agentes humectantes y dispersantes, emulsionantes, adyuvantes de nivelado, solubilizadores, agentes antiespumantes, agentes humectantes, agentes estabilizadores, preferentemente estabilizadores al calor y/o térmicos, estabilizadores de proceso y estabilizadores a UV y/o a la luz, agentes de protección lumínica, agentes de ventilación, inhibidores, catalizadores, ceras, agentes humectantes y dispersantes, agentes de flexibilización, agentes ignífugos, disolventes, diluyentes reactivos, medios soporte, resinas, ceras, agentes hidrofobizantes, agentes hidrofílicos, hollín, óxidos metálicos y/u óxidos semimetálicos, espesantes, agentes tixotrópicos, rectificadores de tenacidad al impacto, agentes de hinchamiento, adyuvantes de proceso, plastificantes, sustancias sólidas pulverulentas o fibrosas, preferentemente sustancias sólidas pulverulentas y fibrosas seleccionadas a partir del grupo constituido por materiales de relleno, fibras de vidrio y agentes de refuerzo, y mezclas de los aditivos ulteriores citados anteriormente. El contenido en aditivo del aditivo (A4) en la composición de revestimiento según la invención puede variar. El contenido, referido al peso total de la composición de revestimiento según la invención, se sitúa preferentemente en 0,01 a 20,0 % en peso, de modo más preferente

en 0,05 a 18,0 % en peso, de modo especialmente preferente en 0,1 a 16,0 % en peso, de modo muy especialmente preferente en 0,1 a 14,0 % en peso, en especial en 0,1 a 12,0 % en peso, y del modo más preferente en 0,1 a 10,0 % en peso. El contenido, referido al peso total de la dispersión (P) según la invención, se sitúa preferentemente en 0,01 a 20,0 % en peso, de modo aún más preferente en 0,05 a 18,0 % en peso, de modo especialmente preferente en 0,1 a 16,0 % en peso, de modo muy especialmente preferente en 0,1 a 14,0 % en peso, en especial en 0,1 a 12,0 % en peso, y del modo más preferente en 0,1 a 10,0 % en peso.

Procedimiento para la producción de la composición de revestimiento acuosa

La presente invención se refiere además a un procedimiento para la producción de la composición de revestimiento según la invención.

10 La composición de revestimiento según la invención se puede producir elaborándose en primer lugar una dispersión acuosa (P), que es obtenible mediante un procedimiento que comprende al menos los pasos (1), (2), (3) y (4), esto es

- (1) producción de una dispersión o disolución de al menos una resina polimérica (P1) en al menos un disolvente orgánico,
- 15 (2) producción de una mezcla a partir de la dispersión o disolución obtenida según el paso (1) y una fusión o disolución de al menos una resina polimérica (P2),
- (3) adición de agua a la mezcla obtenida según el paso (2), y
- (4) eliminación del disolvente orgánico a partir de la mezcla obtenida tras el paso (3) bajo obtención de la dispersión acuosa (P).

20 En caso dado, entre el paso (2) y el paso (3), como se describe anteriormente, se puede realizar un paso (2a).

A continuación se mezcla la dispersión (P) obtenida de este modo como componente (A1) con los otros componentes (A2) y (A3), así como (A4) en caso dado y agua en caso dado, empleados según la invención para la producción de la composición de revestimiento según la invención, en un paso (5), a modo de ejemplo por medio de agitadores rápidos, calderas de agitación, molinos de agitación, disolvedores, amasadoras o disolvedores in-line.

Empleo de la composición de revestimiento acuosa

Otro objeto de la presente invención es un empleo de la composición de revestimiento acuosa según la invención para el revestimiento al menos parcial de al menos una superficie metálica de un sustrato, revestida con al menos una capa de imprimación, con una capa de barniz de acabado, preferentemente en un procedimiento Coil-Coating.

30 Todas las formas de realización preferentes aquí descritas anteriormente en relación con la composición de revestimiento acuosa según la invención son también formas de realización preferentes respecto a un empleo de esta composición de revestimiento acuosa según la invención para el revestimiento al menos parcial de al menos una superficie metálica de un sustrato, revestida con al menos una capa de imprimación, con una capa de barniz de acabado, preferentemente en un procedimiento Coil-Coating.

35 Como sustrato se puede emplear cualquier objeto que presente al menos una superficie metálica, en especial una banda metálica.

Procedimiento, en especial procedimiento Coil-Coating

40 Otro objeto de la presente invención es un procedimiento para el revestimiento al menos parcial de al menos una superficie metálica de un sustrato, revestida con al menos una capa de imprimación, con una capa de barniz de acabado, preferentemente que comprende al menos un paso (d)

- (d) revestimiento al menos parcial de al menos una superficie metálica de un sustrato, revestida con al menos una capa de imprimación, con la composición de revestimiento acuosa según la invención para la aplicación de una capa de barniz de acabado.

El paso (d) es preferentemente parte de un procedimiento Coil-Coating.

45 Otro objeto de la presente invención es un procedimiento, preferentemente un procedimiento Coil-Coating, para el revestimiento al menos parcial de al menos una superficie metálica de un sustrato, que comprende los pasos

- (a) en caso dado purificación de la superficie metálica de suciedades,
- (b) en caso dado aplicación al menos por un lado de una capa de tratamiento previo sobre la superficie metálica,
- 5 (c) aplicación al menos por un lado de una capa de imprimación sobre la superficie metálica o sobre la capa de tratamiento previo, aplicada en caso dado en el paso (b), y en caso dado endurecimiento de la capa de imprimación aplicada de este modo,
- (d) revestimiento al menos parcial de la superficie metálica revestida con la capa de imprimación según (c) con la composición de revestimiento acuosa según la invención para la aplicación de una capa de barniz de acabado,
- 10 (e) endurecimiento de la capa de barniz de acabado aplicada según el paso (d).

Todas las formas de realización aquí descritas anteriormente en relación con la composición de revestimiento acuosa según la invención son también formas de realización preferentes respecto a un empleo de esta composición de revestimiento acuosa según la invención para el revestimiento al menos parcial de al menos una superficie metálica de un sustrato, revestida con al menos una capa de imprimación, con una capa de barniz de acabado, preferentemente en un procedimiento Coil-Coating, o para el revestimiento al menos parcial de al menos una superficie metálica de un sustrato, en especial dentro del paso (d) de cada uno de estos procedimientos.

En este caso, el paso (d) del procedimiento según la invención se efectúa entre (c) y (e).

Los pasos (a) y/o (b) opcionales, así como el paso (c), se realizan antes del paso (d). El paso (e) se realiza tras el paso (d).

20 La purificación en el paso opcional (a) del procedimiento según la invención comprende preferentemente un desengrasado de la superficie metálica del sustrato, como por ejemplo de la banda metálica. En este caso se pueden eliminar suciedades que se han adicionado durante el almacenamiento o aceites de protección anticorrosión temporales con ayuda de baños de purificación.

25 La capa de tratamiento previo se aplica en el paso opcional (b) del procedimiento según la invención preferentemente en un grosor de capa seca en un intervalo de 1 a 10 μm , de modo especialmente preferente en un intervalo de 1 a 5 μm . Alternativamente, la capa de tratamiento previo puede presentar también un grosor de capa seca < 1 μm , por ejemplo en el intervalo de < 1 μm a 5 μm . La aplicación de la capa de tratamiento previo se efectúa preferentemente en el procedimiento de inmersión o pulverización o en aplicación por rodillo. Esta capa debe aumentar la resistencia a la corrosión y además puede servir para la mejora de la adherencia de capas de barniz subsiguientes en la superficie metálica. A modo de ejemplo son conocidos baños de tratamiento previo que contienen Cr(VI), que contienen Cr(III), así como también exentos de cromato, como por ejemplo que contienen fosfato.

Alternativamente, el paso (b) se puede efectuar también con una composición acuosa de tratamiento previo, que contiene al menos un compuesto hidrosoluble, que contiene al menos un átomo de Ti y/o al menos un átomo de Zr, y al menos un compuesto hidrosoluble como fuente de iones fluoruro, que contiene al menos un átomo de flúor, o con una composición acuosa de tratamiento previo que comprende un compuesto hidrosoluble, que es obtenible mediante reacción de al menos un compuesto hidrosoluble, que contiene al menos un átomo de Ti y/o al menos un átomo de Zr, con al menos un compuesto hidrosoluble como fuente de iones fluoruro, que contiene al menos un átomo de flúor. En este caso, el átomo de Ti, al menos uno, y/o el átomo de Zr, al menos uno, presentan preferentemente el grado de oxidación +4. La composición acuosa de tratamiento previo, debido a los componentes contenidos en esta, asimismo preferentemente debido a las correspondientes proporciones cuantitativas de esta seleccionadas correspondientemente, contiene un complejo de flúor, como por ejemplo un metalato de hexaflúor, es decir, en especial titanato de hexaflúor y/o al menos un zirconato de hexaflúor. La composición de tratamiento previo presenta preferentemente una concentración total en los elementos Ti y/o Zr que no sobrepasa $2,5 \cdot 10^{-4}$ mol/l, pero que no es mayor que $2,0 \cdot 10^{-2}$ mol/l. La producción de tales composiciones de tratamiento previo y su empleo en el tratamiento previo es conocida, a modo de ejemplo, por el documento WO 2009/115504 A1. Preferentemente, la composición de tratamiento previo contiene asimismo iones de cobre, preferentemente iones de cobre (II), así como, en caso dado, uno o varios compuestos hidrosolubles y/o dispersables en agua, que contienen al menos un ion metálico seleccionado a partir del grupo constituido por Ca, Mg, Al, B, Zn, Mn y W, así como mezclas de estos, preferentemente al menos un aluminosilicato, y en especial en este caso uno que presenta una proporción atómica de iones de Al respecto a Si de al menos 1 : 3. La producción de tales composiciones de tratamiento previo y su empleo en el tratamiento previo es conocida igualmente por el documento WO 2009/115504 A1. Los aluminosilicatos se presentan preferentemente como nanopartículas con un tamaño medio de partícula, determinable mediante dispersión lumínica dinámica, en el intervalo de 1 a 100 nm. El tamaño medio de partícula de tales nanopartículas en el intervalo de 1 a 100 nm, determinable mediante dispersión lumínica dinámica, se determina en este caso según la norma DIN ISO 13321 (fecha: 1.10.2004). La superficie metálica tras el paso (b) presenta preferentemente un paso de tratamiento previo. Alternativamente, el paso (b) se puede efectuar también con una composición de sol-gel acuosa.

La capa de imprimación, es decir, una capa de imprimador, se aplica en el paso (c) del procedimiento según la invención en un grosor de capa seca en un intervalo de 5 a 45 μm , de modo especialmente preferente en un intervalo de 2 a 35 μm , en especial en un intervalo de 2 a 25 μm . La aplicación de esta capa se efectúa habitualmente en el procedimiento de aplicación por rodillo. Tales capas de imprimador son conocidas, por ejemplo, por el documento WO 2006/079628 A1.

Preferentemente, la capa de imprimación, es decir, una capa de imprimador, se aplica en el paso (d) del procedimiento según la invención con un grosor de capa seca hasta 30 μm , en especial hasta 25 μm , como por ejemplo un grosor de capa seca en el intervalo de 10 a 27 μm o 10 a 25 μm sobre una superficie metálica de un sustrato, revestida al menos parcialmente con la capa de imprimación según el paso (c), por medio de la composición de revestimiento acuosa según la invención. La composición de revestimiento según la invención se aplica preferentemente como capa de barniz de acabado en un grosor de capa seca en el intervalo de 10 a 25 μm o de 10 a < 28 μm o de 10 a < 27 μm , en especial de 10 a 25 μm . De modo especialmente preferente, la composición de revestimiento según la invención se aplica como capa de barniz de acabado en un grosor de capa seca en el intervalo de 10 a 25 μm o de 10 a 20 μm , de modo muy especialmente preferente en el intervalo de 12 a 25 μm , en especial en el intervalo de 15 a 25 μm . La determinación del grosor de capa seca se efectúa según el método descrito anteriormente. La aplicación de esta capa se efectúa habitualmente en el procedimiento de aplicación por rodillo.

El endurecimiento en el paso (e) se efectúa preferentemente a temperaturas por encima de temperatura ambiente, es decir, por encima de 18-23°C, de modo especialmente preferente a temperaturas $\geq 80^\circ\text{C}$, de modo aún más preferente $\geq 110^\circ\text{C}$, de modo muy especialmente preferente $\geq 140^\circ\text{C}$ y en especial preferentemente $\geq 170^\circ\text{C}$. Es especialmente ventajoso el endurecimiento a 100 hasta 250°C, de modo aún más preferente a 150 hasta 250°C y de modo especialmente preferente a 200 hasta 250°C. El endurecimiento se efectúa preferentemente durante un tiempo de 30 s a 60 s.

El procedimiento según la invención es preferentemente un procedimiento continuo.

El procedimiento según la invención es preferentemente un procedimiento Coil-Coating, que es conocido por el especialista, por ejemplo, por el documento WO 2006/079628 A1.

Como sustrato se puede emplear cualquier objeto que presente al menos una superficie metálica, en especial una banda metálica.

En el sentido de la presente invención, bajo el concepto "banda metálica" se debe entender preferentemente bandas constituidas por al menos un metal no solo por completo, sino también bandas que están revestidas con al menos un metal, es decir, que presentan al menos una superficie metálica, y están constituidas en sí mismas por materiales de otro tipo, a modo de ejemplo por polímeros y materiales compuestos. En el sentido de la presente invención, "bandas" son preferentemente cuerpos moldeados planos con al menos una superficie metálica, de modo especialmente preferente seleccionadas a partir del grupo constituido por chapas, láminas y placas. Preferentemente, el concepto "metal" comprende también aleaciones. En una forma de realización preferente, una "banda metálica" en el sentido de la presente invención está constituida completamente por metales y/o aleaciones. Preferentemente se trata de metales no nobles o aleaciones, que se emplean habitualmente como materiales de construcción metálicos y se deben proteger frente a la corrosión.

Todas las bandas metálicas habituales conocidas por el especialista se pueden revestir por medio del procedimiento según la invención. Los metales empleados para la producción de las bandas metálicas según la invención se seleccionan preferentemente a partir del grupo constituido por hierro, acero, zinc, aleaciones de zinc, aluminio y aleaciones de aluminio. En caso dado, el metal puede estar galvanizado, como por ejemplo hierro galvanizado o acero galvanizado, como acero galvanizado electrolíticamente o termogalvanizado. Las aleaciones de zinc o aluminio, así como su empleo para el revestimiento de acero, son conocidas por el especialista. Según fin de aplicación deseado, el especialista selecciona tipo y cantidad de componentes de aleación. Los componentes típicos de aleaciones de zinc comprenden en especial Al, Pb, Si, Mg, Sn, Cu o Cd. Los componentes típicos de aleaciones de aluminio comprenden en especial Mg, Mn, Si, Zn, Cr, Zr, Cu o Ti. El concepto "aleación de zinc" debe incluir también aleaciones de Al/Zn, en las que Al y Zn están presentes en cantidad aproximadamente igual, así como aleaciones de Zn/Mg, en las que Mg está presente en una cantidad de 0,1 a 10 % en peso, referido al peso total de la aleación. El acero revestido con tales aleaciones se encuentra disponible comercialmente. El propio acero puede contener los componentes de aleación habituales conocidos por el especialista.

En el procedimiento Coil-Coating según la invención se transportan preferentemente bandas metálicas de 0,2 a 2 mm de grosor y hasta 2 m de anchura con una velocidad de hasta 200 m/min a través de una instalación de Coil-Coating, y en este caso se revisten estas.

Dispositivos típicos en los que se puede realizar el procedimiento según la invención comprenden una estación de alimentación, un acumulador de bandas, una zona de purificación y tratamiento previo, en la que se puede efectuar la purificación opcional y el paso de tratamiento previo opcional, y una estación de barnizado para la aplicación de la capa de imprimación, además de horno de secado y siguiente zona de refrigeración, una segunda estación de barnizado para la aplicación de la capa de barniz de acabado con horno de secado, estación de recubrimiento y refrigeración, así como un acumulador de bandas y un bobinador (instalación de 2 capas). Por el contrario, en el caso de una instalación de 1 capa se efectúan una purificación opcional, así como la aplicación de una capa de imprimación de tratamiento previo en una zona combinada de purificación, tratamiento previo y barnizado, además de horno de secado y subsiguiente zona de refrigeración. A esto sigue una estación de barnizado para la aplicación de una capa de barniz de acabado con horno de secado, estación de recubrimiento y refrigeración, así como un acumulador de bandas y un bobinador.

Capa de barniz de acabado

Otro objeto de la presente invención es una capa de barniz de acabado, que es obtenible mediante revestimiento al menos parcial de al menos una superficie metálica de un sustrato, revestida con al menos una capa de imprimación, con la composición de revestimiento acuosa según la invención y/o que es obtenible mediante el procedimiento según la invención, en especial tras realización del paso (d) y, en caso dado, tras un endurecimiento según el paso (e).

En este caso, la capa de barniz de acabado se aplica sobre al menos una superficie metálica de un sustrato revestida con al menos una capa de imprimación. En este caso, el procedimiento es preferentemente un procedimiento Coil-Coating, es decir, un procedimiento para el revestimiento de bandas.

Sustrato revestido al menos parcialmente

Otro objeto de la presente invención es un sustrato revestido al menos parcialmente obtenible conforme al procedimiento según la invención, como por ejemplo una correspondiente banda metálica revestida al menos parcialmente.

Otro objeto de la presente invención es un componente producido a partir de al menos tal sustrato revestido, como una banda metálica revestida, preferentemente un componente metálico. Tales componentes pueden ser, por ejemplo, carrocerías y sus partes de automóviles, como automóviles de pasajeros, camiones, motocicletas y autobuses, y componentes de productos domésticos eléctricos o también componentes del ámbito de revestimientos de aparatos, revestimientos de fachadas, revestimientos de cubierta o perfiles de ventanas.

Métodos de determinación

1. Determinación del índice de hidroxilo

El método de determinación para el cálculo del índice de hidroxilo se basa en la norma DIN 53240-2 (fecha: noviembre de 2007). La determinación del índice de hidroxilo sirve para la determinación del contenido en grupos hidroxilo de un compuesto. En este caso se hace reaccionar una muestra de un compuesto, del cual se debe determinar el índice de hidroxilo, con anhídrido de ácido acético en presencia de 4-dimetilaminopiridina (DMAP) como catalizador, acetilándose los grupos hidroxilo del compuesto. En este caso se produce una molécula de ácido acético por grupo hidroxilo. La subsiguiente hidrólisis del anhídrido de ácido acético excedente proporciona dos moléculas de ácido acético. El consumo de ácido acético se determina mediante titrimetría a partir de la diferencia del valor principal calculado y un ensayo en blanco a realizar paralelamente.

Se pesa exactamente en 0,1 mg una muestra en un vaso de 150 ml por medio de una balanza de análisis y a continuación se dota el recipiente de muestra de un pez de agitación y se coloca en un cambiador de muestras de una máquina de titración con cambiador de muestras y estaciones de dosificación para los reactivos y disolventes individuales (Metrohm Titrand 835 mit integriertem Karl-Fischer-Titrierstand der Firma Metrohm). Una vez efectuada la pesada se inicia la secuencia de elaboración en la máquina de titración. Se realizan las siguientes secuencias de manera completamente automática en el siguiente orden:

- adición de 25 ml de THF y 25 ml de reactivo catalizador en todos los recipientes de muestra.
- Agitación de las muestras durante 5-15 minutos, según solubilidad.
- Adición de 10 ml de reactivo de acetilación en todos los recipientes de muestra.
- 13 minutos de espera, agitación durante 15 segundos, otros 13 minutos de espera.
- Adición de 20 ml de reactivo de hidrólisis (N,N-dimetilformamida (DMF) y agua completamente desalinizada (agua VE) en proporción 4 : 1 % en volumen) en todos los recipientes de muestra.
- 7 minutos de espera, 15 segundos de agitación (en total 3 veces).
- Titración con 0,5 mol/l de KOH metanólico.

La identificación del punto final se efectúa mediante potenciometría. En este caso se emplea como sistema de electrodos un sistema de electrodos constituido por un Platin-Titrode y un electrodo de referencia (plata-cloruro de plata con cloruro de litio en etanol).

- 5 El reactivo de acetilación se produce disponiéndose 500 ml de DMF en un matraz de medición de 1 000 ml, añadiéndose 117 ml de anhídrido de ácido acético a este y completándose con DMF hasta la marca de 1 000 ml.

El reactivo catalizador se produce disolviéndose 25 g de 4-dimetilaminopiridina (DMAP) en 2,5 l de DMF.

El índice de hidroxilo (índice de OH) en mg de KOH/g se calcula según la siguiente fórmula:

$$\text{Índice de OH} = \frac{(V_2 - V_1) \cdot c \cdot 56,1}{m} + SZ$$

V_1 = consumo de KOH en el ensayo principal en ml (valor principal)

V_2 = consumo de KOH en el ensayo en blanco en ml (valor obtenido mediante ensayo en blanco)

- 10 c = la concentración de la disolución de hidróxido potásico en mol/l

m = pesada en g

SZ = índice de ácido en mg de KOH/g de la muestra

2. Determinación del peso molecular promedio en número y promedio en peso

- 15 La determinación del peso molecular promedio en número (M_n) se efectúa por medio de cromatografía de permeación en gel (GPC). En este caso, el método de determinación se ajusta a la norma DIN 55672-1 (fecha: agosto 2007). Además del peso molecular promedio en número, con este método se puede determinar asimismo el peso molecular promedio en peso (M_w), así como la polidispersividad (proporción de peso molecular promedio en peso (M_w) respecto a peso molecular promedio en número (M_n)).

- 20 Se disuelven 5 mg de una muestra (referidos a la proporción de cuerpo sólido) por medio de una balanza de análisis en 1,5 ml de fase móvil. Como fase móvil se emplea tetrahidrofurano, que contiene 1 ml/l de ácido acético. A la disolución de muestra se añaden asimismo 2 µl de etilbenceno/ml de disolución. Todas las proporciones insolubles, presentes en caso dado, como por ejemplo pigmentos, se separan por centrifugado o filtración.

- 25 La determinación del peso molecular promedio en número (M_n) se efectúa contra un patrón de metacrilato de polimetilo con diferentes pesos moleculares (patrón de PMMA). En este caso, antes del comienzo de cada determinación se realiza un calibrado. A tal efecto se inyecta el patrón de PMMA (respectivamente con una concentración de 0,1 mg/ml en fase móvil (que contiene asimismo 2 µl de etilbenceno/ml). La curva de calibración (polinomio de 5º orden) se elabora a partir del patrón de PMMA con diferentes pesos moleculares, calculándose el respectivo tiempo de retención de los patrones de PMMA individuales para la serie de análisis.

- 30 Como aparato se emplea un sistema completo con columna de GPC, bomba Agilent 1100, automuestreador y detector de RI. Como columna se emplea la columna PSS 10e3/10e5/10e6 (300 mm x 8 mm; tamaño de grano 5 µm).

En este caso se emplean los siguientes ajustes:

Volumen de inyección	: 100 µl
Temperatura	: 35 °C
Tasa de flujo	: 1,0 ml/min
Tiempo de ejecución	: 40 min

- 35 La evaluación se efectúa por medio del software de evaluación PSS. La concentración de las moléculas eluidas a partir de las columnas de separación según tamaño de ovillo descendente se mide con un detector sensible a la concentración, en especial un refractómetro diferencial. A partir del cromatograma de muestra resultante, con la curva de calibrado determinada previamente para el sistema se calculan entonces la distribución relativa de

pesos moleculares, el peso molecular promedio en número (M_n), el peso molecular promedio en peso (M_w), así como el factor de polidispersidad M_w/M_n . Los límites de evaluación se determinan individualmente para cada muestra. Los valores calculados para M_n y M_w representan "pesos moleculares equivalentes de PMMA". Los pesos moleculares absolutos de los polímeros se pueden derivar de estos valores.

5 3. Ensayo MEK según la norma DIN EN 13523-11 (fecha: septiembre 2011)

El ensayo MEK sirve para la determinación de la resistencia de películas de barniz contra disolventes orgánicos (ensayo de frotamiento).

Se fija un pedazo de compresa de gasa (tipo nº de 1225221 de Römer Apotheke Rheinberg) en la cabeza de un martillo de MEK con una banda de goma y después se impregna con MEK (metiletilcetona) como disolvente. El martillo pesa 1200 g y tiene un mango con una superficie de apoyo de 2,5 cm². En el martillo se rellena igualmente disolvente, que fluye constantemente en la compresa de gasa. Esto garantiza que la compresa gotee durante todo el ensayo. Se frota una vez con la compresa hacia arriba y hacia abajo sobre una chapa de ensayo, como una de las chapas de ensayo TB1 y TV1 empleadas en los ejemplos (= 1 DH, un frotamiento doble). En este caso, el tramo de ensayo asciende a 9,5 cm. A este respecto se debe realizar 1 DH en un 1 s. En este caso se ejerce una fuerza adicional sobre el martillo. El punto de inversión superior e inferior en los bordes de la chapa de ensayo no se valora. Se cuentan los DH que son necesarios para desgastar la película de barniz en la chapa de ensayo hasta el fondo, y se indica este valor. Si no se alcanza un desgaste hasta la consecución como máximo de 300 DH, se interrumpe tras un máximo de 300 DH.

4. Determinación de la resistencia a la corrosión.

La determinación de la resistencia a la corrosión de revestimientos se efectúa mediante cálculo de la corrosión de borde ("edge") y agrietado ("scratch") en el ensayo de pulverización salina neutro (en ajuste a la norma DIN EN 13523-8 (fecha: julio 2010)).

El reverso y el borde superior e inferior de una chapa de ensayo revestida con una capa de barniz, como por ejemplo una de las chapas de ensayo TB1 o TV1 empleadas en los ejemplos, se pegan con TESA-Film (nº 4204) y se protegen ante la corrosión de este modo. Los bordes longitudinales de la chapa de ensayo se cortan de nuevo de arriba a abajo (borde derecho) y una vez de abajo a arriba (borde izquierdo). A diferencia de la norma DIN EN 13523-8 no se efectúa una deformación de la chapa. En el centro de la chapa se genera una lesión de la capa de barniz de aproximadamente 11 cm de longitud con un punzón (van Laar), que debe tener al menos 2 cm de distancia con los bordes. A continuación, se realiza un ensayo de pulverización salina neutro con un aparato de control de corrosión SL 2000 de la firma Liebsch. En este caso, una disolución acuosa de NaCl pulverizada continuamente sobre la chapa, con una concentración másica de 50-60 g/l, sirve como agente de ataque. La temperatura de ensayo asciende a 35°C (+ 2°C). Después de 360 horas o después de 1008 horas en las que la chapa a analizar permanece respectivamente en la cámara de ensayo, la respectiva chapa se lava con agua y se raya con un cuchillo tras un almacenamiento de 2-5 horas. Ahora se determina la medida de infiltración/corrosión producida mediante medición. A tal efecto se aplica en los bordes una plantilla hecha a mano, y se miden respectivamente 10 puntos caracterizados. A continuación, se desplaza la plantilla en 0,5 cm y se miden de nuevo 10 puntos. A continuación, se calcula el valor medio. Ahora se mide la grieta según el mismo método, debiéndose procurar en este caso que la plantilla se coloque de modo que la línea 0 (la línea de la plantilla que marca el valor cero mm) se sitúe sobre la grieta, y ahora se miden los 10 puntos respectivamente a la derecha y a la izquierda. También aquí se repiten las medidas desplazadas en 0,5 cm. Para obtener el valor medio se divide la suma de valores medidos entre 40. La superficie medida sirve como medida comparativa para la infiltración de la película de barniz a través de la corrosión.

5. Determinación de la capacidad de flexión/formación de grietas (flexión T) y la adherencia (cinta adhesiva) de barnices según la norma DIN EN 13523-7 (fecha: octubre 2012)

El procedimiento de ensayo sirve para la determinación de la capacidad de flexión, o bien la formación de grietas (flexión T) y la adherencia (cinta adhesiva) de sustratos revestidos con barnices bajo el esfuerzo de flexión a 20°C.

Las chapas de ensayo revestidas a analizar, como por ejemplo las chapas de ensayo **TB1** o **TV1** empleadas en los ejemplos, se cortan en bandas de 3 – 5 cm de anchura y se curvan hacia fuera en 135° con el lado revestido hacia fuera, de modo que el hombro de flexión se sitúa en sentido de laminado (es decir, contra el sentido de arrastre). Tras volteado a 135° se inserta un número predeterminado de chapas de ensayo respectivamente con el mismo grosor de chapa de ensayo antes de la compresión de panel de ensayo con el tornillo de banco. El grosor de la deformación se indica mediante el valor T. En este caso significan:

0T: sin chapa como capa intermedia

0,5 T: 1 chapa como capa intermedia

1,0 T: 2 chapas como capa intermedia

1,5 T: 3 chapas como chapa intermedia

5 2,0 T: 4 chapas como capa intermedia

2,5 T: 5 chapas como chapa intermedia

3,0 T: 6 chapas como capa intermedia

10 El radio de flexión se modifica hasta que se ha encontrado la flexión mínima con la que ya no se pueden ver grietas en el barniz sobre el hombro de flexión con una lupa de 10 aumentos. Este valor se anota entonces como flexión T.

15 Sobre este hombro de flexión se frota ahora una banda de TESA-Film (nº 4104) fuertemente con el dedo o un lápiz y se retira bruscamente. Esta banda se pega sobre una hoja de papel (negra en el caso de sistemas de barniz claros, blanca en el caso de sistemas de barniz oscuros) y se analiza bajo una lámpara de 100 W con la lupa para verificar restos de barniz. El radio de flexión se modifica hasta que se ha encontrado la flexión mínima con la que ya no se pueden ver restos de barniz sobre la TESA arrancada con una lupa de 10 aumentos. Este valor se anota entonces como cinta adhesiva.

6. Determinación del grosor de capa seca según la norma DIN EN ISO 2808 (procedimiento 6B) (fecha: mayo 2007)

20 En primer lugar, se marca con un Edding oscuro o negro una superficie de barniz de un sustrato revestido con al menos este barniz, como por ejemplo una de las chapas de ensayo **TB1** o **TV1**, y después se frota oblicuamente hasta el fondo en este punto marcado con un cortador en forma de V (especificación de buril). Con la escala (microscopio) incorporada en el aparato de medición de grosor de capa PIG de la firma Byk Gardner con cortador 3419 (1 división = 1 µm) se puede leer el grosor de capa de la capa de barniz individual. El error de lectura se sitúa en ± 10% con un grosor de capa > 2 µm.

25 7. Determinación de la formación de inclusiones de aire

30 El procedimiento de ensayo sirve para la determinación de la formación de inclusiones de aire y la valoración de alteraciones de nivelado de sustratos revestidos con al menos un barniz, como por ejemplo una de las chapas de ensayo **TB1** o **TV1**. En este caso se determina el grosor de capa seca a partir del cual es visible una formación de inclusiones de aire en la superficie de barniz. La determinación del grosor de capa seca se efectúa según el método descrito anteriormente en el punto 9. Se reviste con una composición de barniz a analizar y se cochura bajo las condiciones de cochura deseadas un sustrato como una chapa de acero galvanizada OE HDG 5. Tras determinación del grosor de capa seca según el método descrito en el punto 6, los sustratos revestidos a analizar, como por ejemplo una de las chapas de ensayo **TB1** o **TV1**, se analizan visualmente respecto al grosor de capa a partir del cual la superficie de barniz presenta inclusiones de aire. Este grosor de capa seca se indica como límite de inclusiones de aire.

8. Determinación del índice de ácido

La determinación del índice de ácido se efectúa según la norma DIN EN ISO 2114 (fecha: junio 2002), empleándose el "procedimiento A". En este caso, el índice de ácido indicado corresponde al índice de ácido total indicado en la norma DIN.

40 9. Determinación de la proporción no volátil

La proporción no volátil, es decir, el contenido en cuerpo sólido (proporción de cuerpo sólido), a modo de ejemplo de la dispersión acuosa (P) o de la composición de revestimiento, se determina según la norma DIN EN ISO 3251 (fecha: junio 2008). En este caso, el tiempo de ensayo asciende a 60 minutos a una temperatura de 130°C.

10. Medición del brillo a 60° de ángulo según la norma DIN EN 13523-2 (fecha: octubre 2012)

La medición del brillo a 60° sirve para el cálculo del brillo de la superficie de áreas barnizadas. La determinación se efectúa con un aparato de medición del grado de brillo MICRO TRI-GLOSS de la firma BYK. Antes de cada medición se calibra el aparato con el estándar de calibrado incorporado. Para el análisis se selecciona el ajuste de ángulo de 60° en el aparato. Se realizan 5 mediciones en sentido longitudinal (sentido de arrastre, o bien sentido de aplicación), colocándose el aparato plano sobre la superficie y leyéndose el valor de medición. A partir de 5 valores de medición se calcula un valor medio y se anota un protocolo de análisis. La valoración se efectúa mediante determinación del valor de brillo (GU) entre 0 y 100.

11. Realización del ensayo UVCON según DIN EN ISO 4892-3 (fecha: marzo 2011)

El procedimiento de análisis es un método de exposición a agentes climáticos breve para el análisis de la luz y la resistencia al clima de sustancias de revestimiento, en el que 8 lámparas fluorescentes (UVA 340) simulan la radiación solar de la exposición a agentes climáticos externos. Un ciclo de claridad/oscuridad, así como una fase seca/húmeda simulan las condiciones climáticas.

Los cuerpos de ensayo se cargan en ciclos de 4 h respectivamente de irradiación UV a una temperatura de placa negra de $(60 \pm 3)^\circ\text{C}$, seguidos de 4 h de condensación de agua, sin irradiación, a una temperatura de placa negra de (40 ± 3) (un ciclo comprende 8 h de carga).

En todas las placas a analizar se determina el brillo a 60° como se describe en el punto 10 al comienzo y tras los ciclos establecidos. De este modo se puede determinar el descenso de brillo porcentual tras los ciclos establecidos. A modo de ejemplo, el ensayo UVCON se puede realizar durante un tiempo total de 1008 h. Como objetivo hay clases de UV en las que se define el descenso de brillo máximo permitido y la diferencia de color tras el tiempo establecido. A diferencia de la norma DIN, tras la carga no se determina de nuevo el tono de color.

Los siguientes ejemplos y ejemplos comparativos sirven para la explicación de la invención, pero no se deben interpretar de modo limitante.

1. Producción de una dispersión acuosa según la invención que contiene las resinas poliméricas (P1) y (P2)

1.1 Producción de una dispersión de una resina polimérica (P1) que contiene disolvente

En un recipiente de reacción de 5 L con agitador, refrigerante de reflujo y 2 recipientes de alimentación se añaden 289,5 g de diisocianato de isoforona a una mezcla de 353,5 g de un poliéster con un peso molecular promedio en número (M_n) de 630 g/mol a base de ácido adípico, anhídrido de ácido maleico, 1,6-hexanodiol y etilbutil-1,3-propanodiol (proporción molar 0,9 : 0,1 : 0,5 : 1), 39,4 g de neopentilglicol, 18,0 g de monoaliléter de trimetilolpropano, 0,45 g de dilaurato de dibutilestano y 330 g de metilisobutilcetona (MIBK). A continuación, se calienta la mezcla de reacción a una temperatura de 105°C bajo atmósfera de nitrógeno. En el caso de un contenido en NCO de 2,2 % en peso se añaden 69,6 g de trimetilolpropano (TMP) a la mezcla de reacción. En el caso de un contenido en NCO residual de $< 0,05$ % en peso se añaden 150,2 g de metilisobutilcetona (MIBK). A continuación, se añade una mezcla de 417,4 g de acrilato de n-butilo, 217,4 g de metacrilato de metilo, 75,9 g de metacrilato de 3-hidroxipropilo y 1059,4 g de ácido acrílico a la mezcla de reacción en el intervalo de 3 horas a una temperatura de 105°C . Simultáneamente se añaden 179,9 g de una disolución al 11,7 por ciento de peretilhexanoato de terc-butilo en metilisobutilcetona en el intervalo de 3,5 horas. De este modo se obtiene una dispersión que contiene disolvente de un copolímero de poliuretano-(met)acrilo como resina polimérica (P1), que presenta un contenido en cuerpo sólido de 69 % en peso, referido al peso total de la dispersión. La resina polimérica (P1) presenta un índice de ácido de 31 ± 1 mg de KOH por g de (P1).

1.2 Producción de una resina polimérica (P2)

Como resina polimérica (P2) se emplea un poliéster. Este poliéster se produce mediante reunión de los componentes citados a continuación bajo agitación por medio de un disolvedor en el orden indicado:

hidroxipivalato de neopentilglicol (HPN) (9,86 g), neopentilglicol (14,80 g), trimetilolpropano (5,12 g), 2,2,4-trimetil-1,3-pentanodiol (TMPD) (17,17 g), ácido adípico (13,92 g), ácido isotereftálico (28,48 g) y anhídrido de ácido hexahidroftálico (10,66 g). En este caso se introducen los componentes indicados en un reactor, se calienta la mezcla resultante a 230 - 250°C y en este caso se funde bajo agitación. En caso dado se separa por destilación el agua de reacción producida. Se obtiene un poliéster como resina polimérica (P2) con un contenido en cuerpo sólido de 100 % en peso. La resina polimérica (P2) presenta un índice de OH en un intervalo de 33 a 43 mg de KOH por g de (P2) y un índice de ácido en un intervalo de 13 a 16 mg de KOH por g de (P2). El poliéster presenta asimismo un peso molecular promedio en número (M_n) en el intervalo de 2900 a 3300 g/mol y un peso molecular

promedio en peso (Mw) en el intervalo de 16000 a 21000 g/mol, determinados respectivamente según el método de determinación indicado anteriormente.

1.3 Producción de una dispersión acuosa (P) según la invención a partir de (P1) y (P2)

Se disponen en un reactor y se calientan a una temperatura de 100°C 33 partes en peso de la dispersión de resina polimérica (P1) que contiene disolvente obtenida como se describe en el punto 1.1, con un contenido en cuerpo sólido de 69 % en peso. En primer lugar, se funden 23 partes en peso de la resina polimérica (P2) descrita en el punto 1.1, con un contenido en cuerpo sólido de 100 % en peso, y en este estado fundido se añaden lentamente a 100°C a la dispersión de resina polimérica (P1) que contiene disolvente, bajo obtención de una mezcla 1:1 de resinas poliméricas (P1) y (P2), referido respectivamente al contenido en cuerpo sólido de las resinas poliméricas. La mezcla resultante se homogeneiza y se enfría a 80°C. A esta temperatura se añaden 2 partes en peso de dimetiletanolamina (DMEA) a la mezcla. A continuación, se homogeneiza de nuevo y después se calienta la mezcla resultante a 90°C. Seguidamente se añaden 42 partes en peso de agua desionizada bajo agitación a esta temperatura. Seguidamente se eliminan los disolventes orgánicos, en especial la MIBK contenida, bajo presión reducida. A continuación, mediante adición de agua desionizada se ajusta un contenido en cuerpo sólido de la dispersión acuosa (P) obtenida de este modo según la invención, que comprende (P1) y (P2), en el intervalo de 45 a 50 % en peso, referido al peso total de la dispersión acuosa. La dispersión acuosa (P) obtenida de este modo es una dispersión estable homogénea sin sedimento. Las partículas contenidas en la dispersión presentan un diámetro medio de partícula en el intervalo de 150 a 250 nm (se trata del diámetro medio de partícula referido al volumen de muestra (valor medio D_{50}), determinado por medio del aparato Mastersizer 2000 de la firma Malvern Instruments Ltd, UK mediante difracción de láser en etanol).

1.4 Producción de otra resina polimérica (P2)

Como resina polimérica (P2) ulterior se emplea un poliéster. Este poliéster se obtiene mediante reunión de los componentes citados a continuación bajo agitación por medio de un disolvedor en el orden indicado:

etilenglicol (8,35 g), trimetilolpropano (1,97 g), neopentilglicol (27,66 g), ácido isotereftálico (33,79 g), ácido adípico (5,31 g) y anhídrido de ácido hexahidroftálico (22,78 g). Como catalizador se emplea Fastcat® 4100 (0,13 g). En este caso se introducen los componentes empleados en un reactor, se calienta la mezcla resultante a 230-250°C y en este caso se funde bajo agitación. En caso dado se separa por destilación el agua de reacción producida. Se obtiene un poliéster como resina polimérica (P2) ulterior con un contenido en cuerpo sólido de 100 % en peso. El poliéster presenta grupos hidroxilo y un índice de ácido de < 25 mg de KOH por g de poliéster.

1.5 Producción de otra dispersión acuosa (P) según la invención a partir de (P1) y (P2)

Se disponen en un reactor y se calientan a una temperatura de 100°C 33 partes en peso de la dispersión de resina polimérica (P1) que contiene disolvente obtenida como se describe en el punto 1.1, con un contenido en cuerpo sólido de 69 % en peso. En primer lugar, se funden 23 partes en peso de la resina polimérica (P2) descrita en el punto 1.4, con un contenido en cuerpo sólido de 100 % en peso, y en este estado fundido se añaden lentamente a 100°C a la dispersión de resina polimérica (P1) que contiene disolvente, bajo obtención de una mezcla 1:1 de resinas poliméricas (P1) y (P2), referido respectivamente al contenido en cuerpo sólido de las resinas poliméricas. La mezcla resultante se homogeneiza y se enfría a 80°C. A esta temperatura se añaden 2 partes en peso de dimetiletanolamina (DMEA) a la mezcla. A continuación, se homogeneiza de nuevo y después se calienta la mezcla resultante a 90°C. Seguidamente se añaden 42 partes en peso de agua desionizada bajo agitación a esta temperatura. Seguidamente se eliminan los disolventes orgánicos, en especial la MIBK contenida, bajo presión reducida. A continuación, mediante adición de agua desionizada se ajusta un contenido en cuerpo sólido de la dispersión acuosa (P) obtenida de este modo según la invención, que comprende (P1) y (P2), en el intervalo de 44 a 50 % en peso, referido al peso total de la dispersión acuosa. La dispersión acuosa (P) obtenida de este modo es una dispersión estable homogénea sin sedimento. Las partículas contenidas en la dispersión presentan un diámetro medio de partícula en el intervalo de 150 a 250 nm (se trata del diámetro medio de partícula referido al volumen de muestra (valor medio D_{50}), determinado por medio del aparato Mastersizer 2000 de la firma Malvern Instruments Ltd, UK mediante difracción de láser en etanol).

1.6 Producción de una dispersión acuosa no correspondiente a la invención a partir de (P1) y (P2) (dispersión comparativa V)

Se mezcla la dispersión de resina polimérica (P1) que contiene disolvente descrita en el punto 1.1 con agua desionizada y se elimina el disolvente orgánico contenido en esta bajo presión reducida. A continuación, mediante adición de agua desionizada se ajusta un contenido en cuerpo sólido de la dispersión acuosa de resina polimérica (P1) obtenida de este modo de 44 % en peso, referido al peso total de la dispersión acuosa. Se disponen en un reactor y se calientan a una temperatura de 80°C 52,3 partes en peso de esta dispersión acuosa de resina polimérica (P1), con un contenido en cuerpo sólido de 44 % en peso. Se añaden 23 partes en peso de la resina

polimérica (P2) ulterior descrita en el punto 1.4, con un contenido en cuerpo sólido de 100 % en peso, en forma granulada a la dispersión acuosa de resina polimérica (P1), bajo obtención de una mezcla 1:1 de resinas poliméricas (P1) y (P2), referido respectivamente al contenido en cuerpo sólido de las resinas poliméricas. Bajo agitación se añaden a la mezcla 2 partes en peso de dimetiletanolamina (DMEA) a esta temperatura. A continuación, se agita y después se calienta la mezcla resultante a 90°C. A continuación, mediante adición de 42 partes en peso de agua desionizada se ajusta un contenido en cuerpo sólido de la dispersión comparativa acuosa obtenida de este modo, que comprende (P1) y (P2), en el intervalo de 44 a 50 % en peso, referido al peso total de la dispersión acuosa. La dispersión comparativa acuosa obtenida de este modo no es homogénea, y se observa la aparición de un fuerte sedimento. Las partículas contenidas en la dispersión presentan un diámetro medio de partícula > 1 µm. La dispersión comparativa, que no se produce, por consiguiente, por medio del procedimiento para la producción de dispersiones acuosas según la invención que comprende al menos los pasos (1), (2), (3) y (4), se diferencia entonces sustancialmente en sus propiedades de la dispersión acuosa (P) según la invención descrita en el punto 1.5.

2. Producción de una composición de revestimiento acuosa según la invención y una composición de revestimiento comparativa

2.1 Se produce una composición de revestimiento acuosa **B1** ejemplar según la invención, que contiene la dispersión acuosa (P) según la invención descrita en el punto 1.3 como componente de agente aglutinante.

En este caso, **B1** se produce bajo agitación y mezclado por medio de un disolventador mediante reunión de los componentes citados en la tabla 1 (posiciones 1 a 7) en este orden. En este caso, la dispersión acuosa (P) corresponde respectivamente a la dispersión (P) descrita en el punto 1.3.

Tabla 1:

Posición	Componentes	Proporción del respectivo componente en B1 en % en peso, referido respectivamente al peso total de la composición de revestimiento B1
1	Dispersión acuosa (P)	25,00 % en peso
2	Agente humectante y dispersante	7,92 % en peso
3	Agente antiespumante	0,42 % en peso
4	Pigmento	31,67 % en peso
5	Dispersión acuosa (P)	28,65 % en peso
6	Agente reticulante	6,13 % en peso
7	Agente antiespumante	0,21 % en peso

Como agente humectante y dispersante se emplea el producto disponible comercialmente Disperbyk® 190 y como agente antiespumante se emplea el producto disponible comercialmente Byk® 033 (contenido en cuerpo sólido > 97 % en peso). Como pigmento se emplea TiO₂. Como agente reticulante se emplea una resina de melamina-formaldehído metilada, que se encuentra disponible en la firma BASF bajo el nombre Luwipal® 066 LF.

Los componentes de las posiciones 1-7 según la Tabla 1 empleados para la producción de la composición de revestimiento acuosa **B1** se mezclan entre sí en un disolventador, y a continuación se molturan en un molino de perlas hasta que se ha alcanzado una entrada de energía de 75 Wh/kg.

2.2 Como composición de revestimiento comparativa **V1** se emplea una composición de revestimiento de barniz de acabado disponible comercialmente POLYCERAM® Plus P de la firma BASF Coatings. En este caso no se trata de una composición de revestimiento acuosa, sino de una composición de revestimiento comercial basada en disolvente, que contiene los siguientes componentes enumerados la siguiente Tabla 2:

Tabla 2

<i>Componentes</i>	<i>Proporción del respectivo componente en V1 en % en peso, referido respectivamente al peso total de la composición de revestimiento V1</i>
Poliésteres como componente aglutinante	26,06 % en peso
Aditivos (agente antiespumante, cera, adyuvante de nivelado)	2,28 % en peso
Agente reticulante basado en melamina y urea	7,56 % en peso
Materiales de relleno inorgánicos (pigmentos, rellenos, sales)	26,77 % en peso
Agente antiespumante	0,15 % en peso
Disolventes orgánicos (alcoholes, parafinas, aldehídos, compuestos aromáticos, alquilaminas y alquilacetatos)	36,69 % en peso
Agua desionizada	0,49 % en peso

En este caso, el poliéster empleado como componente de agente aglutinante es una mezcla de diferentes poliésteres, siendo al menos uno de estos poliésteres un poliéster (P2). **V1** no contiene ninguna resina polimérica (P1).

3. Producción de sustratos revestidos con una composición de revestimiento acuosa **B1** según la invención o una composición de revestimiento comparativa **V1**

Se purifica en medio alcalino una chapa de acero galvanizada OE HDG 5 de la firma Chemetall (grosor 0,81 mm; superficie: 10,5 cm · 30 cm) con el producto disponible comercialmente Gardoclean® S5160 de la firma Chemetall, y a continuación con el producto disponible comercialmente Produkt Granodine® 1455T de la firma Henkel. Después se aplica una capa de imprimador con un imprimador disponible comercialmente (Coiltec® Universal P CF de la firma BASF) sobre una chapa purificada y pretratada de este modo, y se seca en un horno de bandeja durante un tiempo de 49 s a una temperatura de sustrato de 208°C. La capa de imprimador presenta un grosor de capa seca de 5 µm. La chapa de acero galvanizada purificada, pretratada y provista de una capa de imprimador como anteriormente se denomina chapa **T** en lo sucesivo. A continuación, las composiciones de revestimiento **B1** o **V1** producidas se aplican como revestimiento de barniz de acabado con una rasqueta respectivamente sobre una chapa **T** revestida de este modo, y a continuación se endurecen en un horno de bandeja durante un tiempo de 63 s bajo condiciones de Coil-Coating ejemplares, es decir, a una temperatura de sustrato de 243°C. En este caso, el grosor de capa de secado del barniz de acabado obtenido de este modo asciende respectivamente a 20 µm. Se obtienen las chapas **TB1** y **TV1**.

En la siguiente Tabla 3 se representan los resultados de algunos análisis técnicos de aplicación, por medio de los cuales se han investigado los ejemplos **TB1** y **TV1**. En este caso, la determinación de los parámetros individuales se efectúa respectivamente según el método indicado anteriormente.

Tabla 3:

	<i>Chapa TB1 revestida con B1 como capa de barniz de acabado</i>	<i>Chapa TV1 revestida con V1 como capa de barniz de acabado</i>
Formación de inclusiones de aire	ninguna	ninguna
Flexión T	3,0	2,5
Cinta adhesiva	1,0	1,0
MEK	>300	>300
Brillo a 60°, determinado tras realización del ensayo UVCON durante 1008 h	70,3	*
Corrosión de grietas tras 360 h de ensayo de pulverización salina neutra [mm]	1,1	0,5
Corrosión de grietas tras 1008 h de ensayo de pulverización salina neutra [mm]	2,1	2,0

	<i>Chapa TB1 revestida con B1 como capa de barniz de acabado</i>	<i>Chapa TV1 revestida con V1 como capa de barniz de acabado</i>
Corrosión de borde tras 360 h de ensayo de pulverización salina neutra [mm]	1,6	1,9
Corrosión de borde tras 1008 h de ensayo de pulverización salina neutra [mm]	5,5	5,1
*= no determinado		

De los resultados de la Tabla 3 se desprende en especial que, en el caso de empleo de la composición de revestimiento **B1** según la invención como capa de barniz de acabado para un sustrato **T**, se puede impedir la aparición de alteraciones de superficie como inclusiones de aire. Si bien esto se observa también para la composición comparativa **V1**, esto solo se obtiene mediante la presencia de las proporciones elevadas contenidas de disolvente orgánico poco volátil, lo que es deseable por motivos ecológicos.

5

REIVINDICACIONES

- 1.- Una dispersión acuosa (P) de al menos dos resinas poliméricas (P1) y (P2) diferentes entre sí, siendo la resina polimérica (P1) un copolímero que es obtenible mediante copolimerización de monómeros con insaturación etilénica en presencia de al menos una resina de poliuretano que presenta dobles enlaces polimerizables, y siendo la resina polimérica (P2) un poliéster que presenta grupos hidroxilo funcionales, que presenta un índice de ácido de < 25 mg de KOH por g de poliéster,
- caracterizada por que la dispersión acuosa (P) es obtenible mediante un procedimiento que comprende al menos los pasos (1), (2), (3) y (4), esto es
- (1) producción de una dispersión o disolución de al menos una resina polimérica (P1) en al menos un disolvente orgánico,
 - (2) producción de una mezcla a partir de la dispersión o disolución obtenida según el paso (1) y una fusión o disolución de al menos una resina polimérica (P2),
 - (3) adición de agua a la mezcla obtenida según el paso (2), y
 - (4) eliminación del disolvente orgánico a partir de la mezcla obtenida tras el paso (3) bajo obtención de la dispersión acuosa (P).
- 2.- La dispersión acuosa (P) según la reivindicación 1, caracterizada por que la proporción ponderal relativa de las resinas poliméricas (P1) y (P2) entre sí, referida respectivamente a su contenido en cuerpo sólido, en la dispersión (P) se sitúa en un intervalo de 2:1 a 1:2.
- 3.- La dispersión acuosa (P) según la reivindicación 1 o 2, caracterizada por que la resina polimérica (P2) presenta un índice de ácido de < 20 mg de KOH por g de (P2).
- 4.- La dispersión acuosa (P) según una de las reivindicaciones precedentes, caracterizada por que la resina polimérica (P2) presenta un índice de hidroxilo de < 50 mg de KOH por g de (P2).
- 5.- La dispersión acuosa (P) según una de las reivindicaciones precedentes, caracterizada por que esta presenta un contenido en cuerpo sólido en el intervalo de 35 a 75 % en peso, referido al peso total de la dispersión (P).
- 6.- La dispersión acuosa (P) según una de las reivindicaciones precedentes, caracterizada por que la resina polimérica (P1) presenta un peso molecular promedio en peso (M_w) en un intervalo de 15 000 a 60 000 g/mol y la resina polimérica (P2) presenta un peso molecular promedio en peso (M_w) en un intervalo de 5 000 a 40 000 g/mol.
- 7.- Una composición de revestimiento acuosa que comprende
- (A1) al menos la dispersión acuosa (P) según la invención de al menos dos resinas poliméricas (P1) y (P2) diferentes entre sí según una de las reivindicaciones 1 a 6,
 - (A2) al menos un agente reticulante,
 - (A3) al menos un pigmento y
 - (A4) en caso dado al menos un aditivo,
- para el revestimiento al menos parcial de al menos una superficie metálica de un sustrato, revestida con al menos una capa de imprimación, con una capa de barniz de acabado.
- 8.- La composición de revestimiento acuosa según la reivindicación 7, caracterizada por que presenta un contenido en cuerpo sólido en las resinas poliméricas (P1) y (P2), al menos dos, en un intervalo de 20 a 35 % en peso, referido al peso total de la composición de revestimiento acuosa.
- 9.- La composición de revestimiento acuosa según la reivindicación 7 u 8, caracterizada por que el agente reticulante (A2) es al menos un producto de condensación de melamina-formaldehído, en caso dado alquilado.
- 10.- La composición de revestimiento acuosa según una de las reivindicaciones 7 a 9, caracterizada por que contiene el pigmento (A3), al menos uno, en una cantidad en un intervalo de 25 a 45 % en peso, referido al peso total de la composición de revestimiento acuosa.

- 11.- Un empleo de la composición de revestimiento acuosa según una de las reivindicaciones 7 a 10 para el revestimiento al menos parcial de al menos una superficie metálica de un sustrato, revestida con al menos una capa de imprimación, con una capa de barniz de acabado.
- 5 12.- Un procedimiento para el revestimiento al menos parcial de al menos una superficie metálica de un sustrato, revestida con al menos una capa de imprimación, con una capa de barniz de acabado, que comprende al menos un paso (d)
- (d) revestimiento al menos parcial de al menos una superficie metálica de un sustrato, revestida con al menos una capa de imprimación, con la composición de revestimiento acuosa según una de las reivindicaciones 7 a 10 para la aplicación de una capa de barniz de acabado.
- 10 13.- Un procedimiento para el revestimiento al menos parcial de al menos una superficie metálica de un sustrato, que comprende los pasos
- (a) en caso dado purificación de la superficie metálica de suciedades,
(b) en caso dado aplicación al menos por un lado de una capa de tratamiento previo sobre la superficie metálica,
- 15 (c) aplicación al menos por un lado de una capa de imprimación sobre la superficie metálica o sobre la capa de tratamiento previo, aplicada en caso dado en el paso (b), y en caso dado endurecimiento de la capa de imprimación aplicada de este modo,
- (d) revestimiento al menos parcial de la superficie metálica revestida con la capa de imprimación según (c) con la composición de revestimiento acuosa según una de las reivindicaciones 7 a 10 para la aplicación
- 20 de una capa de barniz de acabado,
- (e) endurecimiento de la capa de barniz de acabado aplicada según el paso (d).
- 14.- Una capa de barniz de acabado, que es obtenible mediante revestimiento al menos parcial de al menos una superficie metálica de un sustrato, revestida con al menos una capa de imprimación, con la composición de revestimiento acuosa según una de las reivindicaciones 7 a 10 y/o que es obtenible mediante el procedimiento
- 25 según la reivindicación 12 o 13.
- 15.- Un sustrato revestido al menos parcialmente conforme al procedimiento según la reivindicación 12 o 13.