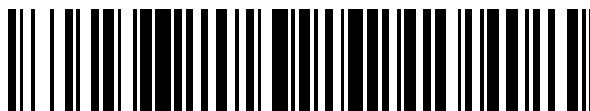


19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 679 243**

51 Int. Cl.:

**C09D 161/00** (2006.01)

12

## TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **21.04.2010** **PCT/EP2010/002434**

87 Fecha y número de publicación internacional: **28.10.2010** **WO10121794**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **21.04.2010** **E 10720712 (8)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **18.04.2018** **EP 2421925**

54 Título: **Recubrimiento de varias capas, su fabricación y uso para la adhesión de láminas de vidrio**

30 Prioridad:

**21.04.2009 DE 102009018249**

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

**23.08.2018**

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**LÖW, NORBERT;**  
**LAVALAYE, JORN y**  
**STEFFENS, ALEXANDRA**

74 Agente/Representante:

**CARVAJAL Y URQUIJO, Isabel**

ES 2 679 243 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

Recubrimiento de varias capas, su fabricación y uso para la adhesión de láminas de vidrio

Campo de la invención

- 5 La invención se refiere a un recubrimiento de varias capas, su fabricación y su uso para la adhesión de láminas de vidrio, en particular de láminas protectoras contra el viento, en particular en el ámbito de los automotores, así como una laca base para la fabricación del lacado de varias capas.

Estado de la técnica

- 10 Los lacados de varias capas, consistentes en laca base y laca clara, están ampliamente difundidos en la industria de los automóviles. Son usados debido a su sobresaliente perfil de propiedades, como estabilidad frente a los rasguños, sustancias químicas y el clima, así como elevado brillo.

Las sustancias para recubrimiento que contienen solventes conocidas desde hace tiempo, en particular las denominadas lacas base y lacas claras, y los lacados que dan color y/o que dan efecto, de una o varias capas, fabricados con ellas exhiben muy buenas propiedades técnicas de aplicación.

- 15 Los continuamente crecientes requerimientos técnicos y estéticos del mercado, en particular los requerimientos de los fabricantes de automóviles y sus clientes, demandan sin embargo un desarrollo adicional continuo del nivel técnico y estético alcanzado hasta ahora.

- 20 En particular tienen que ponerse a disposición novedosos agentes de recubrimiento, que permitan la adherencia de adhesivos aplicados sobre el lacado de varias capas, por ejemplo para la adhesión de láminas protectoras contra el viento, para mejorar el lacado de varias capas. Al respecto, sin embargo no deberían perderse las ventajas alcanzadas por las lacas base y lacas claras conocidas, y los lacados de varias capas fabricados con ellas, sino al menos permanecer en la misma característica, preferiblemente una más fuerte.

- 25 Las láminas protectoras contra el viento son adheridos comúnmente con un material adhesivo que cura en húmedo, a base de polímeros que contienen grupos isocianato, adherido a una carrocería recubierta con un lacado de varias capas. Los Motor Vehicle Safety Standards (MVSS) requieren que este adhesivo tenga una adhesión completa a las láminas protectoras contra el viento y al lacado de varias capas. Es sabido por los expertos que los lacados de varias capas a base de carbamato y melamina muestran una clara debilidad respecto a la adherencia de adhesivos para láminas. Por ello, en la industria de los automóviles se aplica principalmente todavía una capa base sobre el lacado de varias capas, antes de aplicar el adhesivo. Por el uso de una capa base adicional así, entre el lacado de varias capas y el adhesivo, surgen costos adicionales considerables, debido a la necesidad adicional de tiempo y material.

- 30 El adhesivo puede ser aplicado también directamente sobre el lacado de varias capas, sin que se use una capa base como capa intermedia, entre el lacado de varias capas y el adhesivo (procedimiento sin capa base). El procedimiento sin capa base es usado el día de hoy de manera creciente en el ámbito de los automóviles, sin embargo se requiere una exacta vigilancia del proceso, como por ejemplo un control extremadamente exacto de los espesores de capa de laca base y laca clara, los tiempos y temperaturas de calcinación. Sólo mediante una exacta vigilancia del proceso puede asegurarse que el adhesivo se adhiere de manera suficiente a los lacados de varias capas. En particular en casos de espesores de capa de laca base muy altos combinados con bajos espesores de capa de laca clara, puede conducir al indeseado despegamiento de la masa de adhesión de lámina y el lacado de varias capas.

- 35 Por regla general se alcanza una optimización de la adherencia del adhesivo de láminas a los lacados de varias capas, mediante modificaciones en la laca clara. En las siguientes divulgaciones de patente se encuentran ejemplos.

- 40 El documento WO 2008/021712 A2 describe el uso de un aditivo de adherencia a base de ácido bórico o un derivado de ácido bórico y un éster. El uso de estos aditivos en una laca clara de carbamato-melamina da un mejoramiento en la adherencia del adhesivo de láminas.

- 45 El documento US 2003/232222 A1 describe así mismo el uso de un aditivo a base de ácido bórico o un derivado de ácido bórico, y un éster en una o ambas capas del lacado de varias capas, para mejorar así la adherencia de la capa intermedia o la adherencia del adhesivo de láminas.

- 50 El documento WO 2007/008635 A1 describe un lacado de varias capas, en particular una laca clara, que contiene un aditivo cuyos grupos funcionales no reaccionan o lo hacen muy poco con los aglutinantes poliméricos o el agente de entrecruzamiento. Este adhesivo se concentra en la zona de interfase a lo largo de la superficie del

lacado y conduce con ello al mejoramiento de la adherencia de la capa intermedia o la adherencia del adhesivo de láminas. Como aditivos adecuados se describen polímeros a base de ésteres de (met) acrilato o  $\alpha$ -olefina. La adición del aditivo conduce además a ventajas, respecto al flujo y la humectación, mediante lo cual es posible renunciar a los humectantes y aditivos de flujo en la laca clara. Para mejorar la adherencia del adhesivo de láminas, se usa el aditivo en la laca clara.

El documento WO 2006/063304A1 describe el uso de un aditivo a base de un polímero epoxi con grupos funcionales hidroxilo. Este aditivo reacciona solo de manera limitada con los grupos funcionales en la laca clara y se concentra en la zona de interfase a lo largo de la superficie del lacado, mediante lo cual mejora la adherencia del adhesivo de láminas.

El documento WO 2003/050194 A1 describe una laca clara a base de un polímero de acrilato con funcionalidad hidroxilo secundaria y funcionalidad y carbamato o urea y un agente de entrecruzamiento a base de melamina. Para mejorar la adherencia del adhesivo de láminas, en especial después de la carga con agua de condensación, la laca clara en el lacado de varias capas contiene un componente adicional, con funcionalidad carbamato o urea. Este componente es obtenido mediante la reacción de

1) un compuesto con un grupo primario carbamato o un grupo urea primario así como un grupo hidroxilo, con

2) compuesto que puede reaccionar con los grupos hidroxilo de 1), pero que no reacciona con los grupos carbamato o los grupos urea de 1).

El documento WO 2008/100548 A1 describe una laca clara a base de un copolímero con grupo funcional carbamato y una resina de melamina. Para la optimización de la adherencia del adhesivo de láminas, se usa tanto en la laca clara como también en la laca base, un promotor de adherencia a base de dibutil estaño diacetato y ácido butilfosfórico.

El documento WO 2005/105938 A1 describe una laca clara a base de un poliéster de OH y un agente de entrecruzamiento de poliisocianato. Los componentes de bajo peso molecular que tienen silano son usados en la laca clara, entre otros para optimizar la adherencia del adhesivo de láminas.

El documento WO 2005/033233 A2 describe una laca clara a base de un polímero con grupo funcional carbamato y una resina de melamina. Los componentes de bajo peso molecular que contienen silano son usados en la laca clara, entre otros para optimizar la adherencia del adhesivo de láminas.

Aunque también la capa de laca base en el lacado de varias capas puede tener una influencia en la adherencia del adhesivo de láminas, existen sólo pocas divulgaciones en las cuales se pretenda una optimización de la adherencia del adhesivo de láminas mediante modificación de la laca base, como se presenta a continuación.

El documento WO 2005/046889 A1 describe un lacado de varias capas, en el que la laca clara contiene grupos silano. Sin embargo, frecuentemente el efecto ventajoso de tales componentes de silano es perjudicado fuertemente por el uso de catalizadores corrientes de ácidos alquil o arilfosfóricos en la laca base. Se describe que mediante el uso alternativo de un catalizador ácido fuerte en la laca base, se perjudica menos el efecto del componente de silano. Al respecto, se prefiere el uso de catalizadores bloqueados por epoxi-isocianato, puesto que, contrario a los catalizadores de amina bloqueada, dan como resultado una mejor apariencia.

El documento WO 2008/100548 A1 describe una laca clara a base de un polímero con grupo funcional carbamato y una resina de melamina. Para la optimización de la adherencia del adhesivo de láminas, se usa tanto en la laca clara como también en la laca base, un promotor de adherencia a base de dibutil estaño diacetato y ácido butilfosfórico. En las lacas base de lacados de varias capas se usa comúnmente en elevadas proporciones, resina de melamina como agente de entrecruzamiento. Al respecto, las resinas de melamina pueden conducir sin embargo a interacciones indeseadas que traspasan las capas, con los adhesivos usados para la adhesión de láminas. Esto es válido en particular para los adhesivos a base de isocianato que curan en húmedo, que usualmente debido a su destacado perfil de propiedades, son usados para la adhesión de láminas. Mediante una clara reducción de la cantidad de resina de melamina en la laca base, se reduce este efecto interferente. Sin embargo, tales formulaciones exhiben un deterioro en la apariencia, así como una clara reducción de cuerpos sólidos.

Las interacciones indeseadas con los adhesivos usados para la adhesión de láminas ocurren en particular cuando el lacado de varias capas exhibe posiciones en las cuales una capa relativamente gruesa de laca base está cubierta por una capa relativamente delgada de laca clara. Debido a las variaciones en el proceso de fabricación, difícilmente se evitan tales posiciones sin embargo incluso en el ámbito de las láminas protectoras contra el viento, condicionado entonces por la construcción de la instalación de lacado y el diseño del automóvil, puede ajustarse sólo muy difícilmente de manera exacta el espesor de la capa, incluso en el ámbito de las láminas protectoras contra el viento.

Con ello, existió la necesidad de desarrollar un lacado de varias capas, que también para una alta capa de laca base y/o baja capa de laca clara y sin la presencia de una capa base de adhesivo adicional, muestre un claro mejoramiento respecto a la adherencia del adhesivo de láminas, y al respecto además exhiba buenas propiedades no modificadas de procesamiento, aplicación y en particular tecnológicas.

## 5 Objetivo

Por ello, la presente invención basó el objetivo en preparar un recubrimiento de varias capas, consistente en una capa de adhesivo y un lacado de varias capas con por lo menos una laca base que contiene resina de melamina y por lo menos una laca clara, que sin el uso de una capa base adicional de adhesivo, muestre una mejorada adherencia del adhesivo de láminas. En particular debería mejorar también la adherencia del adhesivo de láminas, después de carga con agua de condensación. En particular, el recubrimiento de varias capas debería también, para

10 elevado espesor de capa de laca base y/o bajo espesor de capa de laca clara, exhibir una buena adherencia del adhesivo de láminas, sin que sea necesaria una capa base adicional de adhesivo.

Otro objetivo de la invención fue poner a disposición una laca base que contiene resina de melamina, la cual es adecuada para la fabricación de un recubrimiento de varias capas así.

15 Con el recubrimiento de varias capas que va a ser preparado, no deberían perderse sin embargo las ventajas alcanzadas por las lacas base y lacas claras conocidas, y los lacados base, lacados claros y lacados de varias capas fabricados a partir de ellas, sino permanecer por lo menos en la misma característica, preferiblemente una más fuerte.

Por ello, los correspondientes lacados de varias capas no deberían exhibir en particular o exhibir sólo una muy baja nubosidad en el brillo, exhibir un buen flujo así como una muy buena impresión óptica total (apariencia). Además, los lacados deberían estar libres de fallas en la laca, como formación de grietas (agrietamiento de lodo), formación de sombras claro-oscuro (nubes) y lunares. Además, los lacados no deberían mostrar ninguna imperfección óptica, como por ejemplo manchas de abrasión y exhibir una buena adherencia de capas intermedias. Además, los agentes de recubrimiento deberían exhibir una buena estabilidad al almacenamiento, es decir que también después de un almacenamiento del recubrimiento a 60°C durante 3 días, no debería ocurrir ningún deterioro significativo de las propiedades tanto del agente de recubrimiento como también de los recubrimientos fabricados a partir de este agente de recubrimiento almacenado. Así, no debería ocurrir ningún deterioro de las propiedades reológicas del agente de recubrimiento, en particular ninguna elevación de la viscosidad, ni formación de lunares y ningún deterioro del tono de color y el flujo.

## 30 Solución

De manera sorprendente se encontró que el objetivo puede ser logrado mediante un recubrimiento de varias capas de

(A) un lacado de varias capas, que comprende

(A1) por lo menos un lacado base de una laca base que contiene por lo menos una resina de melamina, y

35 (A2) por lo menos un lacado claro como capa más superior del lacado de varias capas, y

(B) una capa de adhesivo de un adhesivo a base de isocianato, que cura en húmedo, inmediatamente sobre la capa más superior de laca clara del lacado de varias capas, en la que

40 (i) todas las resinas de aminoplasto presentes en la laca base son resinas de melamina completamente eterificadas, completamente metiloladas, en las cuales por lo menos 90% de los grupos metilol eterificados están eterificados con butanol, y

(ii) la laca base contiene por lo menos 1,0 % en peso, referido al peso total de la laca base, de por lo menos un aglutinante de poliéster con un número de hidroxilo de por lo menos 240 mg de KOH/g y un número de ácido de máximo 10 mg de KOH/g.

Otro objetivo de la invención es una laca base que contiene resina de melamina, para la fabricación de un recubrimiento de varias capas, caracterizada porque

45 (i) todas las resinas de aminoplasto presentes en la laca base son resinas de melamina completamente eterificadas, completamente metiloladas, en las cuales por lo menos 90% de los grupos metilol eterificados están eterificados con butanol, y

50 (ii) la laca base contiene por lo menos 1,0 % en peso, referido al peso total de la laca base, de por lo menos un aglutinante de poliéster con un número de hidroxilo de por lo menos 240 mg de KOH/g y un número de ácido de

máximo 10 mg de KOH/g.

Además, se encontró el uso de un recubrimiento de varias capas para la adhesión de láminas de vidrio sobre un sustrato recubierto con el recubrimiento de varias capas, que comprende las siguientes etapas:

(a) recubrimiento del sustrato con un lacado de varias capas, que comprende

5 (A1) por lo menos un lacado base de una laca base que contiene por lo menos una resina de melamina, y

(A2) por lo menos un lacado claro como capa más superior del lacado de varias capas,

(b) curado del lacado de varias capas,

(c) aplicación de una capa de adhesivo de un adhesivo a base de isocianato, que cura con la humedad inmediatamente sobre la capa más superior de laca clara del lacado de varias capas,

10 (d) aplicación de una lámina de vidrio sobre la capa de adhesivo y curado del adhesivo, en el que

(i) todas las resinas de aminoplasto presentes en la laca base son resinas de melamina completamente eterificadas, completamente metiloladas, en las cuales por lo menos 90% de los grupos metilol eterificados están eterificados con butanol,

15 o (ii) la laca base contiene por lo menos 1,0 % en peso, referido al peso total de la laca base, de por lo menos un aglutinante de poliéster con un número de hidroxilo de por lo menos 240 mg de KOH/g y un número de ácido de máximo 10 mg de KOH/g,

20 o (iii) todas las resinas de aminoplasto presentes en la laca base son resinas de melamina completamente eterificadas, completamente metiloladas, en las cuales por lo menos 90% de los grupos metilol eterificados están eterificados con butanol, y la laca base contiene por lo menos 1,0 % en peso, referido al peso total de la laca base, de por lo menos un aglutinante de poliéster con un número de hidroxilo de por lo menos 240 mg de KOH/g y un número de ácido de máximo 10 mg de KOH/g.

25 El recubrimiento de varias capas de acuerdo con la invención consiste en una capa de adhesivo y un lacado de varias capas. El lacado de varias capas comprende por lo menos un lacado base de una laca base que contiene resina de melamina y por lo menos un lacado claro. La capa de adhesivo es aplicada inmediatamente, es decir sin una capa intermedia adicional sobre la capa base de adhesivo, sobre el lacado claro más superior del lacado de varias capas.

Mediante el recubrimiento de varias capas de acuerdo con la invención se alcanza una adherencia mejorada del adhesivo de láminas. En particular, mejora también la adherencia del adhesivo de láminas después de la carga con agua de condensación.

30 Fue particularmente sorprendente que mediante el recubrimiento de varias capas de acuerdo con la invención, para elevado espesor de la capa de laca base y/o bajo espesor de la capa de laca clara, se alcanza una buena adherencia del adhesivo de láminas. Esto es válido en particular también entonces cuando no está presente una capa base de adhesivo adicional, como capa intermedia entre la capa de laca clara y el adhesivo.

35 Con el recubrimiento de varias capas de acuerdo con la invención no se pierden las ventajas alcanzadas mediante las lacas base y lacas claras conocidas y los lacados base, lacados claros y lacados de varias capas producidos a partir de ellas. Los lacados de varias capas del recubrimiento de varias capas de acuerdo con la invención no exhiben en particular ninguna o exhiben una sólo muy baja nubosidad de brillo, un buen flujo así como una muy buena impresión óptica total (apariencia). Además, los lacados están libres de fallas en la laca, como formación de grietas (agrietamiento de lodo), formación de sombras claro-oscuro (nubes) y lunares. Además, los lacados no muestran ninguna imperfección óptica, como por ejemplo manchas de abrasión y exhiben una buena adherencia de capas intermedias. Además, los agentes de recubrimiento exhiben una buena estabilidad al almacenamiento, es decir que también después de un almacenamiento del agente de recubrimiento a 60°C durante 3 días, no ocurre ningún deterioro significativo de las propiedades tanto del agente de recubrimiento como también de los recubrimientos fabricados a partir de este agente de recubrimiento almacenado. Así, no ocurre ningún deterioro de las propiedades reológicas del agente de recubrimiento, en particular ninguna elevación de la viscosidad, ni formación de lunares y ningún deterioro del tono de color y el flujo.

Finalmente, los recubrimientos de varias capas de acuerdo con la invención y los lacados de varias capas usados en los recubrimientos de varias capas de acuerdo con la invención, satisfacen los requerimientos impuestos usualmente para un lacado de automóviles.

50 Descripción detallada de la invención

Los objetivos de la presente invención surgen como resultado de las reivindicaciones independientes. En las reivindicaciones dependientes se describen formas preferidas de realización de la presente invención.

Un objetivo de la invención es un recubrimiento de varias capas, que comprende

(A) un lacado de varias capas, que comprende

5 (A1) por lo menos un lacado base de una laca base que contiene por lo menos una resina de melamina, y

(A2) por lo menos un lacado claro como capa más superior del lacado de varias capas, y

(B) una capa de adhesivo de un adhesivo a base de isocianato, que cura con la humedad inmediatamente sobre la capa más superior de laca clara del lacado de varias capas, en la que

10 (i) todas las resinas de aminoplasto presentes en la laca base son resinas de melamina completamente eterificadas, completamente metiloladas, en las cuales por lo menos 90% de los grupos metilol eterificados están eterificados con butanol, y

(ii) la laca base contiene por lo menos 1,0 % en peso, referido al peso total de la laca base, de por lo menos un aglutinante de poliéster con un número de hidroxilo de por lo menos 240 mg de KOH/g y un número de ácido de máximo 10 mg de KOH/g.

15 Se entiende por un recubrimiento de varias capas un recubrimiento, que comprende por lo menos un lacado de varias capas y una capa de adhesivo. Preferiblemente, el recubrimiento de varias capas de acuerdo con la invención comprende exactamente un lacado (A) de varias capas y exactamente una capa (B) de adhesivo.

20 Se entiende por un lacado de varias capas un lacado que comprende por lo menos un lacado base y por lo menos un lacado claro. El lacado (A) de varias capas del recubrimiento de varias capas de acuerdo con la invención comprende preferiblemente uno o dos lacados base y exactamente un lacado claro, de modo particularmente preferido exactamente un lacado (A1) base y exactamente un lacado (A2) claro. El lacado (A2) claro se encuentra, sin otra capa intermedia, inmediatamente sobre el lacado (A1) base.

Se entiende por un lacado base un lacado que fue obtenido de una laca base, es decir de un agente pigmentado de recubrimiento, el cual está aplicado sobre un sustrato.

25 Se entiende por un lacado claro un lacado que fue obtenido de una laca clara, es decir de un agente transparente de recubrimiento, que está aplicado sobre un sustrato.

Laca base

Resinas de melamina

30 Las resinas de melamina son resinas de policondensación de melamina (1,3,5-triazin-2,4,6-triamina) y máximo 6 mol de formaldehído por mol de melamina. Los grupos metilol resultantes pueden estar eterificados total o parcialmente con uno o diferentes alcoholes. Las resinas de melamina pueden exhibir diferentes grados de metilolación y diferentes grados de eterificación.

35 El grado de metilolación de una resina de melamina describe cuantas de las posibles posiciones de metilolación de la melamina están metiloladas, es decir cuántos del total de seis átomos de hidrógeno de los grupos amino primarios de la melamina (es decir de la 1,3,5-triazin-2,4,6-triamina) están reemplazados por un grupo metilol. Una resina de melamina mononuclear completamente metilolada exhibe en consecuencia seis grupos metilol por anillo de triazina, como por ejemplo hexametilmelamina. Los grupos metilol pueden estar presentes también, independientemente uno de otro, en forma eterificada.

40 Se entiende por el grado de eterificación de una resina de melamina, la fracción de los grupos metilol de la resina de melamina, que formaron éter con un alcohol. Para una resina de melamina completamente eterificada, ninguno de los grupos metilol presentes está libre, sino que está formando éter con un alcohol. Para la eterificación son adecuados alcoholes mono o polivalentes. Preferiblemente, para la eterificación se usan alcoholes monovalentes. Por ejemplo para la eterificación pueden usarse metanol, etanol, n-butanol, i-butanol o también hexanol. Pueden usarse también mezclas de diferentes alcoholes, por ejemplo una mezcla de metanol y n-butanol.

45 Las resinas de melamina pueden estar presentes como monómero (mononuclear) u oligómero (polinuclear). La declaración de "mononuclear" o "polinuclear" se refiere al número de anillos de triazina por molécula de resina de melamina. Un ejemplo de una resina de melamina mononuclear, completamente metilolada y completamente eterificada con butanol es hexametoxibutilmelamina.

La laca base del recubrimiento de varias capas de acuerdo con la invención contiene como resina de aminoplasto exclusivamente resina de melamina completamente metilolada, completamente eterificada, en la cual por lo menos 90% de los grupos metilol eterificados están eterificados con butanol. En el marco de la presente invención, esta resina de melamina es denominada también como "resina de melamina predominantemente butilada". Se entienden

5 por resinas de melamina predominantemente butiladas por consiguiente resinas de melamina que están completamente metiloladas (es decir en la forma mononuclear exhibe seis grupos metilol por anillo de triazina), que además están completamente eterificadas (es decir todos los grupos metilol están formando éter con un alcohol), y en las cuales además en promedio por lo menos 90%, preferiblemente por lo menos 95%, de modo particularmente preferido por lo menos 99% de los grupos metilol eterificados están eterificados con butanol (n-butanol o i-Butanol).

10 Un ejemplo preferido de una resina de melamina predominantemente butilada es hexametoxibutilmelamina (Cymel® 1156 de la compañía Cytec Specialities).

En el grupo de las resinas de melamina predominantemente butiladas no caen en particular resinas de melamina, que no están completamente metiloladas, ni resinas de melamina que no están completamente eterificadas, ni resinas de melamina en las cuales la fracción de los grupos metilol eterificados con butanol es inferior a 90%.

15 La laca base contiene preferiblemente 8 a 15 % en peso resina de melamina, referido al peso total de la laca base.

Es esencial para la invención que todas las resinas de aminoplasto presentes en la laca base sean elegidas de entre el grupo de las resinas de melamina predominantemente butiladas, es decir el grupo de las resinas de melamina completamente eterificadas, completamente metiloladas, en las cuales por lo menos 90% de los grupos metilol eterificados están eterificados con butanol. La laca base no contiene con ello, aparte de la o las resinas de

20 melamina predominantemente butiladas, ninguna otra resina de aminoplasto. Sin embargo, la laca base puede contener dado el caso otros agentes de entrecruzamiento diferentes de resinas de aminoplasto, como por ejemplo isocianatos bloqueados. Entre las resinas de aminoplasto se entienden resina de melamina, resina de urea y resina de benzoguanamina.

Aglutinante (PE) de poliéster

25 La laca base contiene preferiblemente por lo menos 1,0 % en peso, referido al peso total de la laca base, de por lo menos un aglutinante (PE) de poliéster, que exhibe un número de hidroxilo de por lo menos 240 mg de KOH/g y un número de ácido de máximo 10 mg de KOH/g.

Se entienden por aglutinantes (PE) de poliéster resinas de poliéster y poliuretanos de poliéster.

30 El número de hidroxilo es determinado de acuerdo con DIN 53240 y se refiere a los cuerpos sólidos del aglutinante de poliéster. Preferiblemente el número de hidroxilo del por lo menos un aglutinante (PE) de poliéster está en por lo menos 270 mg de KOH/g.

El número de ácido es determinado de acuerdo con DIN 53402 y se refiere a los cuerpos sólidos del aglutinante de poliéster. Preferiblemente, el número de ácido del por lo menos un aglutinante (PE) de poliéster está en máximo 5 mg de KOH/g.

35 Preferiblemente, el por lo menos un aglutinante de poliéster exhibe un número de hidroxilo de 270 mg de KOH/g a 300 mg de KOH/g y un número de ácido de máximo 10 mg de KOH/g.

Preferiblemente la laca base contiene por lo menos 1,0 % en peso, de modo particularmente preferido 1 a 6 % en peso, referido en cada caso al peso total de la laca base, de por lo menos un aglutinante (PE) de poliéster, el cual exhibe un número de hidroxilo de por lo menos 240 mg de KOH/g y un número de ácido de máximo 10 mg de

40 KOH/g. Para un contenido de la laca base de más de 6 % en peso, referido al peso total de la laca base, del por lo menos un aglutinante (PE) de poliéster con un número de hidroxilo de por lo menos 240 mg de KOH/g y con un número de ácido de máximo 10 mg de KOH/g, pueden ocurrir problemas de estabilidad.

Los aglutinantes (PE) adecuados de poliéster pueden ser saturados o insaturados, en particular saturados. Se entienden por aglutinantes (PE) de poliéster insaturados, aquellos que contienen por lo menos un enlace doble carbono-carbono que puede formar polímeros. Se entienden por aglutinantes (PE) de poliéster saturados, aquellos que no contienen ningún enlace doble carbono-carbono que pueda formar polímeros.

45 Los aglutinantes (PE) adecuados de poliéster pueden ser saturados o insaturados, en particular saturados. Se entienden por aglutinantes (PE) de poliéster insaturados, aquellos que contienen por lo menos un enlace doble carbono-carbono que puede formar polímeros. Se entienden por aglutinantes (PE) de poliéster saturados, aquellos que no contienen ningún enlace doble carbono-carbono que pueda formar polímeros.

Preferiblemente el por lo menos un aglutinante (PE) de poliéster exhibe un promedio ponderado de peso molecular de 400 a 2500 g/mol. La determinación del peso molecular ocurre por medio de análisis de GPC con THF (+0,1% de ácido acético) como eluyente (1 ml/min) en una combinación de columnas de estireno-divinilbenceno. La calibración es ejecutada con estándares de poliestireno. Para el uso de aglutinantes (PE) de poliéster con un alto

50 peso molecular, influyen negativamente los cuerpos sólidos de la laca.

Preferiblemente, como aglutinante (PE) de poliéster se usan resinas de poliéster. Las resinas de poliéster pueden ser fabricadas mediante esterificación de ácidos dicarboxílicos orgánicos o sus anhídridos con dioles orgánicos o pueden derivarse de un ácido hidroxicarboxílico o una lactona. De modo particularmente preferido, las resinas de poliéster son fabricadas mediante esterificación de ácidos dicarboxílicos orgánicos o sus anhídridos con dioles orgánicos. Las resinas de poliéster preferidas de modo particular contienen por ello unidades estructurales, que se trazan hasta ácidos di- o policarboxílicos alifáticos, cicloalifáticos y/o aromáticos y hasta di- o polioles. Para fabricar resinas de poliéster ramificado, pueden usarse en baja extensión también polioles o ácidos policarboxílicos con una valencia mayor a 2. Los ácidos di- o policarboxílicos y di- o polioles pueden ser ácidos di- o policarboxílicos o di- o polioles alifáticos lineales o ramificados, ciclo alifáticos o aromáticos.

Para la fabricación de resinas de poliéster, son dioles adecuados por ejemplo alquilenglicoles, como etilenglicol, propilenglicol, butilenglicol, butanodiol-1,4, hexanodiol-1,6, neopentilglicol, y otros dioles, como dimetilolciclohexano. Sin embargo, pueden añadirse también pequeñas cantidades de polioles, como por ejemplo trimetilolpropano, glicerina, pentaeritritol. El componente ácido del poliéster consiste en primera línea en ácidos dicarboxílicos de bajo peso molecular o sus anhídridos con 2 a 44, preferiblemente 4 a 36 átomos de carbono en la molécula. Son ácidos adecuados por ejemplo ácido o-ftálico, ácido isoftálico, ácido tereftálico, ácido tetrahidroftálico, ácido ciclohexanodicarboxílico, ácido succínico, ácido adípico, ácido azelaico, ácido sebáico, ácido maleico, ácido fumárico, ácido glutárico, ácido hexacloroheptanodicarboxílico, ácido tetracloroftálico y/o ácidos grasos dimerizados. En lugar de estos ácidos pueden usarse también sus anhídridos, en tanto existan. Para la formación de los poliesterpolioles pueden usarse también pequeñas cantidades de ácidos carboxílicos con 3 o más grupos carboxilo, por ejemplo anhídrido trimelítico o el producto de adición de anhídrido maleico sobre ácidos grasos insaturados.

Pueden usarse también poliesterdioles, que son obtenidos mediante reacción de una lactona con un diol. Se distinguen por la presencia de grupos hidroxilo terminales y fracciones recurrentes de poliéster, de la fórmula  $(-\text{CO}-(\text{CHR}^2)_n-\text{CH}_2-\text{O})$ . Aquí  $n$  es preferiblemente 4 a 12 y el sustituyente  $\text{R}^2$  = en cada caso independientemente uno de otro, hidrógeno, un radical alquilo, cicloalquilo o alcoxi. Preferiblemente, en ninguno de los sustituyentes  $\text{R}^2$  contiene más de 12 átomos de carbono. Son ejemplos el ácido hidroxicaproico, ácido hidroxibutírico, ácido hidroxidecanoico y/o ácido 12-hidroxisteárico.

Para la fabricación de los poliesterdioles se prefiere la  $\epsilon$ -caprolactona no sustituida, en la cual  $n$  tiene el valor de 4 y todos los sustituyentes  $\text{R}^2$  son hidrógeno. La reacción con lactona comienza mediante polioles de bajo peso molecular como etilenglicol, 1,3-propanodiol, 1,4-butanodiol, dimetilolciclohexano. Sin embargo, pueden reaccionar con caprolactona también otros componentes de reacción, como etilendiamina, alquildialcanolaminas o también urea. Como dioles de elevado peso molecular son adecuados también los polilactamadioles, que son fabricados mediante reacción de por ejemplo  $\epsilon$ -caprolactama con dioles de bajo peso molecular.

#### Otros aglutinantes

La laca base puede contener, aparte del aglutinante (PE) de poliéster, aún otro aglutinante con un número de hidroxilo de por lo menos 240 mg de KOH/g y un número de ácido de máximo 10 mg de KOH/g. Preferiblemente la laca base contiene por lo menos otro aglutinante.

Como otros aglutinantes, son adecuados por ejemplo (co)polimerizados de monómeros con insaturación etilénica constituidos de manera lineal y/o ramificada y/o en peine constituidos de manera aleatoria, alternante y/o en tipo bloque, o resinas de poliadición y/o resinas de policondensación. Para estos conceptos se remite como complemento a Römpp Lexikon Lacke und Druckfarben, editorial Georg Thieme, Stuttgart, Nueva York, 1998, página 457, »Polyaddition« y »Polyadditionsharze (Polyaddukte)«, así como páginas 463 y 464, »Polykondensate«, »Polykondensation« y »Polykondensationsharze«, así como páginas 73 y 74, »Bindemittel«.

Son ejemplos de (co)polimerizados adecuados, (co)polimerizados de (met)acrilato o polivinilésteres parcialmente saponificados, en particular copolimerizados de (met)acrilato.

Son ejemplos de resinas de poliadición y/o resinas de policondensación adecuadas, poliésteres diferentes de los aglutinantes (PE) de poliéster con un número de hidroxilo de por lo menos 240 mg de KOH/g y un número de ácido de máximo 10 mg de KOH/g, alquidas, poliuretanos, polilactonas, policarbonatos, poliéteres, productos de adición de resina de epóxido-amina, poliureas, poliamidas, poliimidas, poliester-poliuretanos, polieter-poliuretanos o poliester-poliéter-poliuretanos, en particular poliésteres diferentes de los aglutinantes (PE) de poliéster con un número de hidroxilo de por lo menos 240 mg de KOH/g y un número de ácido de máximo 10 mg de KOH/g.

De estos aglutinantes, los (co)polimerizados de (met)acrilato exhiben ventajas particulares y por ello son usados de modo particularmente preferido.

La notación (met)acrilato comprende tanto acrilatos, metacrilatos como también mezclas de ellos. La notación (co)polimerizado comprende homopolimerizados y copolimerizados. Por ello, el concepto (co)polimerizados de



(met)acrilato comprende homo- y copolimerizados de ácido acrílico y derivados de ácido acrílico, ácido metacrílico y derivados de ácido metacrílico así como dado el caso comonómeros adicionales con insaturación etilénica, diferentes de ácido (met)acrílico y sus derivados.

Por ello se entienden por aglutinantes (AC) de acrilato los (co)polimerizados de (met)acrilato y derivados de (co)polimerizados de (met)acrilato obtenidos mediante reacciones análogas de polímeros. Las reacciones análogas de polímeros son reacciones en macromoléculas, que son ejecutadas obteniendo el carácter de polímero de los sustratos. Ellas provocan por consiguiente la transformación de un polímero en otro. Las reacciones análogas de polímeros son ejecutadas en general mediante grupos funcionales de las macromoléculas. Para el concepto de "reacción análoga de polímero" se remite como complemento a Römpp Chemie Lexikon, 9ª edición 1995, volumen PL - S, páginas 3542-3543, palabras clave "Polymeranaloge Reaktionen".

La laca base contiene preferiblemente 10 a 30 % en peso, de modo particularmente preferido 12 a 20 % en peso, referido en cada caso al peso total de la laca base, de por lo menos aglutinante (AC) de acrilato.

Como aglutinantes (AC) de acrilato son adecuados los aglutinantes de acrilato usados comúnmente en lacas base en el ámbito de la industria de los automóviles, en los que de forma conocida por los expertos, mediante la elección del tipo y cantidad de los componentes de constitución usados para la fabricación de estos aglutinantes, se controlan las propiedades y con ello la idoneidad del aglutinante para la laca base.

Como aglutinantes (AC) de acrilato son adecuados por ejemplo (co)polimerizados de ácido acrílico y/o ácido metacrílico constituidos de manera lineal y/o ramificada y/o en peine constituidos de manera aleatoria, alternante y/o en tipo bloque, así como dado el caso otros monómeros adicionales con insaturación etilénica, así como compuestos obtenidos de estos (co)polimerizados mediante reacciones análogas de polímeros.

Se usan preferiblemente aglutinantes (AC) de acrilato con grupos tio, hidroxilo, N-metilolamino, N-alcoximetilamino, imino, carbamato, alofanato y/o carboxilo, preferiblemente grupos hidroxilo o carboxilo, por un lado, y preferiblemente agentes de entrecruzamiento con grupos anhídrido, carboxilo, epoxi, isocianato bloqueado, uretano, metilol, metiloléter, siloxano, carbonato, amino, hidroxilo y/o beta-hidroxiálquilamido, preferiblemente grupos epoxi, beta-hidroxiálquilamido, isocianato bloqueados y no bloqueados, uretano o alcoximetilamino, por otro lado.

En el caso de aglutinantes (AC) de acrilato que dan entrecruzamiento consigo mismos, los aglutinantes contienen en particular grupos metilol, metiloléter y/o N-alcoximetilamino.

Son grupos funcionales reactivos complementarios, que son particularmente bien adecuados para el uso en las sustancias de recubrimiento, grupos hidroxilo por un lado y grupos isocianato bloqueados o no bloqueados, uretano o alcoximetilamino por otro lado.

La funcionalidad de los aglutinantes (AC) de acrilato, respecto a los grupos funcionales reactivos descritos previamente puede variar muy ampliamente y está determinada en particular por la densidad de entrecruzamiento que desea alcanzarse, y/o por la funcionalidad del respectivo agente de entrecruzamiento (V) usado. Por ejemplo, en el caso de aglutinantes (AC) de acrilato que tienen grupos hidroxilo, el número de OH está preferiblemente en 15 a 300, preferiblemente 20 a 250, de modo particularmente preferido 25 a 200, de modo muy particularmente preferido 30 a 150 y en particular 35 a 120 mg de KOH/g de acuerdo con DIN 53240.

Los grupos funcionales complementarios descritos previamente pueden ser incorporados en el aglutinante (AC) de acrilato, de acuerdo con métodos corrientes y conocidos de la química de los polímeros. Esto puede suceder por ejemplo mediante la incorporación de monómeros que portan los correspondientes grupos funcionales reactivos, y/o con ayuda de reacciones análogas de polímeros.

Los aglutinantes (AC) de acrilato adecuados exhiben en general un promedio ponderado de peso molecular de 400 a 5000 g/mol. La determinación del peso molecular ocurre por medio de análisis de GPC con THF (+0,1% de ácido acético) como eluyente (1 ml/min) en una combinación de columnas de estireno-divinilbenceno. La calibración es ejecutada con estándares de poliestireno. Para elevados pesos moleculares puede reducirse la solubilidad del aglutinante (AC) de acrilato, con lo cual se requieren más solvente y con ello baja el contenido de cuerpos sólidos de la laca. Para bajos pesos moleculares pueden ocurrir problemas tecnológicos.

Los aglutinantes (AC) de acrilato adecuados pueden ser fabricados de acuerdo con métodos conocidos por los expertos, usando los correspondientes monómeros con insaturación olefínica con grupos funcionales reactivos, dado el caso en combinación con monómeros sin grupos funcionales reactivos.

Son ejemplos de monómeros adecuados con insaturación olefínica con grupos funcionales reactivos:

a) monómeros que portan por lo menos un grupo hidroxilo, amino, alcoximetilamino, carbamato, alofanato o imino por molécula, como

- 5 - hidroxialquilésteres del ácido acrílico, ácido metacrílico u otro ácido carboxílico con insaturación olefínica alpha,beta, que se derivan de un alquilenglicol que está esterificado con el ácido, o que son obtenibles mediante reacción del ácido carboxílico con insaturación olefínica alpha,beta, con un óxido de alquileo como óxido de etileno u óxido de propileno, en particular hidroxialquilésteres del ácido acrílico, ácido metacrílico, ácido etacrílico, ácido crotónico, ácido maleico, ácido fumárico o ácido itacónico, en los cuales el grupo hidroxialquilo contiene hasta 20 átomos de carbono, como 2-hidroxietil-, 2-hidroxipropil-, 3-hidroxipropil-, 3-hidroxibutil-, 4-hidroxibutilacrilato - metacrilato, -etacrilato, -crotonato, -maleinato, -fumarato o -itaconato; o hidroxiciclo-alquilésteres como 1,4-bis(hidroximetil)ciclohexano-, octahidro-4,7-metano-1H-inden-dimetanol- o metilpropandiolmonoacrilato, - monometacrilato, -monoetacrilato, -monocrotonato, -monomaleinato, -monofumarato o -monoitaconato; productos de reacción de ésteres cíclicos, como por ejemplo ε-caprolactona y sus hidroxialquil- o -cicloalquilésteres;
- 10 - alcoholes con insaturación olefínica como alilalcohol;
- polioles como trimetilolpropano mono- o dialiléter o pentaeritritolmono-, -di- o -trialiléter;
- 15 - productos de reacción de ácido acrílico y/o ácido metacrílico con los glicidilésteres de un ácido monocarboxílico ramificado en posición alpha, con 5 a 18 átomos de C por cada molécula, en particular una ácido Versatic®, o en lugar del producto de reacción una cantidad equivalente de ácido acrílico y/o metacrílico, que entonces durante o después de la reacción de polimerización reacciona con los glicidilésteres de un ácido mono carboxílico ramificado en posición alpha con 5 a 18 átomos de C por cada molécula un ácido, en particular einer Versatic®;
- aminoetilacrilato, aminoetilmetacrilato, alilamina o N-metilminoetilacrilato;
- N,N-di(metoximetil)aminoetilacrilato o -metacrilato o N,N-di(butoximetil)aminopropilacrilato o -metacrilato;
- 20 - (met)acrilamidas, como (met)acrilamida, N-metil-, N-metilol-, N,N-dimetilol-, N-metoximetil-, N,N-di(metoximetil)-, N-etoximetil- y/o N,N-di(etoxietil)-(met)-acrilamida;
- acrililoiloxi- o metacrililoiloxietil-, propil- o butilcarbamato o - alofanato; en los documentos de patente de EEUU números 3.479.328, 3.674.838, 4.126.747, 4.279.833 o 4.340.497 se describen otros ejemplos de monómeros adecuados, que contienen grupos carbamato.
- 25 b) Monómeros que portan monómeros que portan por lo menos un grupo ácido por molécula, como
- ácido acrílico, beta-carboxietilacrilato, ácido metacrílico, ácido etacrílico, ácido crotónico, ácido maleico, ácido fumárico o ácido itacónico;
- ácidos sulfónicos o fosfónicos con insaturación olefínica o sus ésteres parciales;
- 30 - mono(met)acrililoiloxietiléster de ácido maleico, mono(met)acrililoiloxietilésteres de ácidos succínico o mono(met)acrililoiloxietil ésteres de ácido ftálico; o
- ácido vinilbenzoico (todos los isómeros), ácido alpha-metilvinilbenzoico (todos los isómeros) o ácido vinilbenceno sulfónico (todos los isómeros).
- c) monómeros que contienen grupos epóxido, como los glicidilésteres del ácido acrílico, ácido metacrílico, ácido etacrílico, ácido crotónico, ácido maleico, ácido fumárico o ácido itacónico o alilglicidiléter.
- 35 En general se usan monómeros de funcionalidad superior del tipo descrito anteriormente, en cantidades menores. En el marco de la presente invención, se entienden por cantidades menores de monómeros de funcionalidad superior, aquellas cantidades que no conducen al entrecruzamiento o la calificación de los (co)polimerizados de (met)acrilato.
- 40 Son ejemplos de monómeros con insaturación olefínica adecuados, sin grupos funcionales reactivos, entre otros alquilésteres del ácido acrílico, ácido metacrílico u otro ácido carboxílico con insaturación olefínica alpha, beta, compuestos vinilaromáticos así como mezclas de estos monómeros.
- 45 La laca base puede curar por vía física. En el marco de la presente invención, el concepto "curado físico" significa el curado de una capa de un agente de recubrimiento, por la formación de película, mediante liberación del solvente del agente de recubrimiento, en el que la unión dentro del recubrimiento ocurre por formación de bucles de las moléculas de polímero del aglutinante (para el concepto véase Römpf Lexikon Lacke und Druckfarben, páginas 73 y 74, palabra clave "Bindemittel"). O también la formación de película ocurre mediante la coalescencia de partículas de aglutinante (véase Römpf Lexikon Lacke und Druckfarben, páginas 274 y 275, palabra clave "Härtung"). Para ello no son necesarios usualmente agentes de entrecruzamiento. Dado el caso, el curado físico puede ser soportado por oxígeno atmosférico, calor o mediante irradiación con radiación actínica.

La laca base puede ser curable por vía térmica. Para ello, el aglutinante puede entrecruzar consigo mismo o entrecruzar externamente. En el marco de la presente invención, el concepto "entrecruzar consigo mismo" significa la propiedad de un aglutinante de llegar a reacciones de entrecruzamiento consigo mismo. Se tiene como premisa aquí que en los aglutinantes ya están presentes ambos tipos de grupos funcionales reactivos complementarios, que son necesarios para un entrecruzamiento, o que el aglutinante contiene grupos funcionales reactivos, que pueden reaccionar "consigo mismos". Por el contrario, se denomina como entrecruzamiento externo de agentes de recubrimiento, aquel en el que un tipo de grupo funcional reactivo complementario está presente en el aglutinante, y el otro tipo está presente en un agente de entrecruzamiento. Como complemento a esto se remite a Römpp Lexikon Lacke und Druckfarben, editorial Georg Thieme, Stuttgart, Nueva York, 1998, "Härtung", páginas 274 a 276, en particular página 275, abajo.

#### Pigmentos

La laca base contiene como agente pigmentado de recubrimiento por lo menos un pigmento (P).

Los pigmentos son colorantes en forma de polvo o plaquetas que, contrario a los colorantes, son insolubles en el medio circundante (véase Römpp Lexikon Lacke und Druckfarben, página 451, palabra clave "Pigmente")

Preferiblemente, el pigmento (P) es elegido de entre el grupo consistente en pigmentos orgánicos e inorgánicos, que dan color, que dan efecto, que dan color y efecto, que dan protección magnética, conductores de la electricidad, inhibidores de la corrosión, fluorescentes y fosforescentes. Preferiblemente se usan los pigmentos que dan color y/o que dan efecto.

De modo particularmente preferido, la laca base contiene por lo menos un pigmento que da efecto, en particular por lo menos un pigmento metálico en plaquetas. Junto con el o los pigmentos que dan efecto, la laca base contiene dado el caso aún por lo menos uno o varios pigmentos que dan efecto.

Son ejemplos adecuados de pigmentos de efecto, que también pueden dar color, los pigmentos metálicos de plaquetas, como bronce-aluminio común en el mercado y bronce-acero inoxidable común en el mercado, así como pigmentos de efecto no metálicos, como por ejemplo pigmentos de brillo perlino o de interferencia, pigmentos de efecto en forma de plaqueta a base de óxido de hierro o pigmentos de efecto de cristal líquido. Como complemento se remite a Römpp Lexikon Lacke und Druckfarben, página 176, palabra clave "Effektpigmente" y páginas 380 y 381, palabra clave "Metalloxid-Glimmer-Pigmente" a "Metallpigmente".

En particular se usan bronce-aluminio comunes en el mercado. Al respecto, se usan tanto los tipos no tratados, que son obtenibles en el comercio por ejemplo bajo el nombre Stapa® Metallux de la compañía Eckart, como también los tipos tratados, en particular tipos silanizados, que se describen por ejemplo en el documento WO 01/81483 y son obtenibles en el mercado por ejemplo bajo el nombre Hydrolan® de la compañía Eckart.

Preferiblemente el pigmento metálico en plaquetas exhibe un espesor de 200 a 2000 nm y en particular 500 a 1500 nm.

Preferiblemente el pigmento metálico en plaquetas tiene un promedio de tamaño de partícula de 10 a 50 y en particular de 13 a 25 µm (ISO 13320-1 de acuerdo con Cilas (aparato 1064)).

Los pigmentos colorantes orgánicos y/o inorgánicos adecuados son los pigmentos usados comúnmente en la industria de las lacas.

Son ejemplos de pigmentos colorantes inorgánicos adecuados, los pigmentos blancos como dióxido de titanio, blanco de zinc, sulfuro de zinc o Lithopone; pigmentos negros como hollín, negro de hierro-manganeso o negro espinela; pigmentos coloreados como óxido de cromo, verde de hidrato de óxido de cromo, verde cobalto o verde ultramarina, azul de cobalto, azul ultramarina o azul manganeso, violeta ultramarina o violeta de cobalto y manganeso, rojo de óxido de hierro, sulfoseleniuro de cadmio, rojo molibdato o rojo ultramarina; marrón óxido de hierro, marrón mixto, fases de espinela y corindón o naranja de cromo; o amarillo de óxido de hierro, amarillo de titanio níquel, amarillo de titanio cromo, sulfuro de cadmio, sulfuro de zinc cadmio, amarillo cromo o vanadato de bismuto.

Son ejemplos de pigmentos colorantes orgánicos adecuados los pigmentos monoazo, pigmentos bisazo, pigmentos de antraquinona, pigmentos de bencimidazol, pigmentos de quinacridona, pigmentos de quinoftalona, pigmentos de dicetopirrololpirrol, pigmentos de dioxazina, pigmentos de indantrona, pigmentos de isoindolina, pigmentos de isoindolinona, pigmentos de azometina, pigmentos de tioíndigo, pigmentos de complejo metálico, pigmentos de perinona, pigmentos de perileno, pigmentos de ftalocianina o negro anilina.

Como complemento se remite a Römpp Lexikon Lacke und Druckfarben, editorial Georg Thieme, 1998, páginas 180 y 181, palabras clave "Eisenblau-Pigmente" a "Eisenoxidschwarz", páginas 451 a 453, palabras clave "Pigmente" a

"Pigmentvolumenkonzentration", página 563, palabra clave "Thioindigo-Pigmente", página 567, palabra clave "Titandioxid-Pigmente", páginas 400 y 467, palabra clave "Natürlich vorkommende Pigmente", página 459, palabra clave "Polycyclische Pigmente", página 52, palabras clave "Azometinpigmente", "Azopigmente", y página 379, palabra clave "Metallkomplex-Pigmente".

- 5 El contenido de los pigmentos puede variar muy ampliamente y se orienta en primera línea por la profundidad del color y/o la intensidad del efecto que debieran ajustarse, así como por la capacidad de dispersión de los pigmentos en lacas base. Preferiblemente el contenido de pigmento, en el caso de lacas de una base, referido en cada caso al peso total de la laca base, está en 0,5 a 60 % en peso, de modo particularmente preferido en 1 a 50 % en peso. Se entienden por lacas de una base las lacas base que no contienen pigmentos metálicos o de efecto. Preferiblemente
- 10 el contenido de pigmento en el caso de lacas metálicas, referido en cada caso al peso total de la laca base, está en 0,5 a 40 % en peso, preferiblemente en 0,5 a 35 % en peso, de modo particularmente preferido en 1 a 30 % en peso.

Solventes (L) orgánicos

- 15 La laca base contiene comúnmente 30 a 70 % en peso, referido al peso total de la laca base, de por lo menos de un solvente (L) orgánico.

Preferiblemente la laca base contiene 38 a 65 % en peso, de modo particularmente preferido 40 a 60 % en peso, referido en cada caso al peso total de la laca base, de por lo menos un solvente (L) orgánico.

- 20 Como solventes (L) orgánicos son adecuados todos los solventes usados comúnmente en la industria de las lacas, por ejemplo alcoholes, glicoléter, ésteres, eterésteres y cetonas, hidrocarburos alifáticos y/o aromáticos, como por ejemplo acetona, metilisobutilcetona, metiletilcetona, butilacetato, 3-butoxi-2-propanol, etiletoxipropionato, butilglicol, butilglicolacetato, butanol, dipropilenglicolmetiléter, butiléster de ácido glicólico, xileno, tolueno, Shellsol T, Pine Oel 90/95, nafta solvente®, Shellsol® A, Solvesso, bencina 135/180 y similares.

- 25 Mediante el contenido de solvente (L) orgánico puede influirse en la viscosidad de la laca base. El contenido de solvente (L) orgánico es elegido preferiblemente de modo que la laca base a 23°C exhibe una viscosidad de 16 s a 35 s, preferiblemente 18 a 25 s, de tiempo de flujo en la copa Ford 3. En el presente documento, una viscosidad tal de 16 s a 35 s, preferiblemente 18 a 25 s, de tiempo de flujo en la copa Ford 3 a 23°C es denominado en general como "viscosidad de inyección".

- 30 Mediante el contenido de solvente (L) orgánico se influye en el contenido de cuerpos sólidos de la laca base. El contenido de solvente (L) orgánico en la laca base es elegido preferiblemente de modo que la laca base exhibe un contenido de cuerpos sólidos de por lo menos 30 % en peso. El contenido de cuerpos sólidos de la laca base es determinado de acuerdo con DIN ISO 3251 con una porción pesada de 1,0 g para una duración de prueba de 60 min a una temperatura de 125 °C.

La laca base está libre de agua. Se entiende por una laca base libre de agua, una laca base que está total o esencialmente libre de agua.

- 35 Catalizador

- 40 Para que a temperaturas reducidas de calcinación o tiempos cortos de calcinación de los componentes monoméricos u oligoméricos pueda surgir una red polimérica, químicamente resistente, la laca base contiene por lo menos un catalizador. Son catalizadores adecuados los usados comúnmente para el entrecruzamiento con resinas de melamina y conocidos, como por ejemplo catalizadores de ácido sulfónico o derivados de ácido fosfórico como difenilfosfito. El o los catalizadores son usados en las cantidades corrientes y conocidas, por ejemplo 0,5 a 5 % en peso, referido al peso total de la laca base.

- 45 La laca base contiene preferiblemente 1 a 3 % en peso, referido al peso total de la laca base, de por lo menos un catalizador de ácido sulfónico. Preferiblemente la laca base contiene 1,2 a 2,8 % en peso, de modo particularmente preferido 1,4 a 2,6 % en peso, referido en cada caso al peso total de la laca base, de por lo menos un catalizador de ácido sulfónico.

Son catalizadores adecuados de ácido sulfónico por ejemplo ácido dodecibenceno sulfónico (DDBSA), ácido dinonilnaftalenodisulfónico (DNNSA), ácido para-toluenosulfónico (p-TSA) así como catalizadores bloqueados de ácido sulfónico como DDBSA bloqueado, DNNSA bloqueado o p-TSA bloqueado.

Preferiblemente la laca base contiene un catalizador bloqueado de ácido sulfónico.

- 50 Como catalizadores bloqueados de ácido sulfónico se usan preferiblemente catalizadores de ácido sulfónico bloqueados con amina o de manera covalente, para garantizar la estabilidad y la durabilidad del sistema de laca.

Para el bloqueo de los catalizadores de ácido sulfónico se usan por ello como aminas, preferiblemente aminas con alquilación terciaria o heterocíclicas, como por ejemplo 2-amino-2-metilpropanol, diisopropanolamina, dimetiloxazolidina o trimetilamina. Como agentes de bloqueo que se unen de manera covalente se usan por ejemplo compuestos epoxi o compuestos de epoxi-isocianato. Tales catalizadores de ácido sulfónico bloqueados son detallados en el documento de divulgación de patente de EEUU No. 5.102.961.

Otros componentes de la laca base

Aparte de los componentes descritos anteriormente, la laca base puede contener sustancias auxiliares y aditivos comunes y conocidos, en cantidades corrientes, preferiblemente 0 a 40 % en peso, de modo particularmente preferido 0,5 a 30 % en peso, referidas en cada caso al peso total de la laca base, de por lo menos de una sustancia auxiliar o aditivo (Z).

Las sustancias auxiliares o aditivos (Z) son las sustancias auxiliares y aditivos conocidos, usados comúnmente en la industria de las lacas. Son ejemplos de sustancias auxiliares y aditivos adecuados los materiales de relleno orgánicos e inorgánicos, por ejemplo talco, y/o colorantes (sustancias orgánicas, negras o coloreadas, solubles en el medio circundante (véase Römpf Lacke und Druckfarben, página 221, palabra clave "Farbmittel")) así como otras sustancias auxiliares y aditivos, como por ejemplo antioxidantes, agentes para desairear, humectantes, agentes dispersantes, emulsificantes, agentes auxiliares de reología como agentes de fluidez, espesantes, agentes antiexpiración y agentes de tixotropía, ceras y compuestos tipo cera, aditivos de deslizamiento, diluyentes de reactivos, agentes antiaglomeración, agentes de secado, biocidas, aditivos para el mejoramiento de la humectación bajo la superficie, aditivos para el mejoramiento de la suavidad de la superficie, agentes de opacidad, captos de radicales, agentes protectores contra la luz, preferiblemente sustancias que absorben UV con un máximo de absorción por debajo de 370 nm y/o HALS, inhibidores de corrosión, agentes ignífugos o inhibidores de polimerización, como se describen en detalle en el libro "Lackadditive" de Johan Bielemann, Wiley-VCH, Weinheim, Nueva York, 1998. Las sustancias auxiliares y aditivos preferidos son agentes auxiliares de reología, agentes para desairear, agentes humectantes, agentes de dispersión, ceras y compuestos tipo cera, sustancias que absorben UV y captos de radicales. Son sustancias auxiliares y aditivos preferidos de modo particular, las sustancias que absorben UV, humectantes así como ceras y compuestos tipo cera.

Otro objetivo de la invención es una laca base que contiene resina de melamina, para la fabricación de un recubrimiento de varias capas, caracterizado porque

(i) todas las resinas de aminoplasto presentes en la laca base son resinas de melamina completamente eterificadas, completamente metiloladas, en las cuales por lo menos 90% de los grupos metilol eterificados están eterificados con butanol, y

(ii) la laca base contiene por lo menos 1,0 % en peso, referido al peso total de la laca base, de por lo menos un aglutinante de poliéster con un número de hidroxilo de por lo menos 240 mg de KOH/g y un número de ácido de máximo 10 mg de KOH/g.

Laca clara

El recubrimiento de varias capas de acuerdo con la invención comprende por lo menos un lacado (A2) claro. El lacado (A2) claro forma al respecto la capa más superior del lacado de varias capas, al cual sigue la capa (B) de adhesivo.

Para la fabricación del lacado claro del recubrimiento de varias capas de acuerdo con la invención, son adecuadas como lacas claras los agentes de recubrimiento transparentes usados comúnmente, con una fracción de resina de aminoplasto de < 20 % en peso, referida a la fracción de cuerpos sólidos del agente de recubrimiento transparente, como por ejemplo agentes de recubrimiento transparentes acuosos o que tienen solvente usados corrientemente, que pueden ser formulados como agentes de recubrimiento de un componente y también como agentes de recubrimiento de dos o más componentes. Además, son adecuadas también las lacas claras de lodo líquido de polvo.

Por ejemplo en el documento WO 03/050194 A1, en el documento US 2008/076868 A1 y en el documento WO 06/063304 A1 se describen agentes de recubrimiento transparentes adecuados. Preferiblemente se usan agentes de recubrimiento transparentes que contienen grupos carbamato.

Preferiblemente los agentes de recubrimiento transparentes (lacas claras) exhiben una fracción de cuerpos sólidos de por lo menos 50 % en peso. Los agentes de recubrimiento transparentes usados pueden ser curados por vía térmica y/o por medio de radiación, en particular por medio de radiación UV.

Los agentes de recubrimiento transparentes contienen usualmente por lo menos un aglutinante con grupos funcionales, así como por lo menos un agente de entrecruzamiento con una funcionalidad complementaria a los

grupos funcionales del aglutinante. Son ejemplos de tales funcionalidades complementarias en particular los siguientes pares complementarios en cada caso mutuamente (a / b): (carboxilo / epoxi), (amina o tiol o hidroxilo / isocianato libre o bloqueado o grupos amino alcoxilados o grupo capaces de transesterificación), ((met)acrililo / CH-acida o amina o hidroxilo o tiol), (carbamato / grupos amino alcoxilados) y ((met)acrililo / (met)acrililo).

- 5 En particular se usan agentes de recubrimiento transparentes a base de resinas de poliuretano y/o de resinas de poliácilato y/o de resinas de poliéster, preferiblemente con grupos hidroxilo, amino, carbamato, carboxilo, (met)acrililo y/o tiol en combinación con los correspondientes agentes de entrecruzamiento, en particular en combinación con isocianatos, resinas de aminoplasto, anhídridos, entre otros.

- 10 Aparte de los aglutinantes y agentes de entrecruzamiento, los agentes de recubrimiento transparentes contienen sustancias auxiliares y aditivos comunes, como por ejemplo catalizadores para el entrecruzamiento, antiespumantes, promotores de adherencia, aditivos para el mejoramiento de la humectación debajo de la superficie, aditivos para el mejoramiento de la suavidad de la superficie, agentes de opacidad, agentes protectores contra la luz, preferiblemente sustancias que absorben UV con un máximo de absorción por debajo de 370 nm y/o HALS, inhibidores de corrosión, biocidas, agentes ignífugos o inhibidores de polimerización, como se describen en  
15 detalle en el libro "Lackadditive" de Johan Bielemann, Wiley-VCH, Weinheim, Nueva York, 1998.

#### Adhesivo

- El recubrimiento de varias capas de acuerdo con la invención comprende una capa (B) de adhesivo de un adhesivo a base de isocianato, que cura con la humedad. La capa (B) de adhesivo se encuentra inmediatamente sobre el lacado (A2) claro, que forma la capa más superior del lacado (A) de varias capas. Con ello, no se encuentra en  
20 particular ninguna capa intermedia de capa base de adhesión entre el lacado de varias capas y la capa de adhesivo.

- La capa (B) de adhesivo es fabricada mediante aplicación sobre el lacado (A2) claro de un adhesivo a base de isocianato, que cura con la humedad. Por ejemplo en el documento de patente de EEUU número 5852137 se describen adhesivos adecuados. En particular son adecuados los adhesivos a base de isocianato usados  
25 comúnmente para la adhesión de láminas de protección contra el viento, que curan con la humedad. Tales adhesivos pueden ser obtenidos en el comercio por ejemplo bajo la denominación "Betaseal®" de la compañía Dow Automotive. Los adhesivos a base de isocianato, que curan con la humedad (adhesivos de poliuretano) pueden ser usados en general como adhesivos de un componente (adhesivos 1K) o también como adhesivos de dos componentes (adhesivos 2K). De modo particularmente preferido se usan adhesivos 1K a base de isocianato que  
30 curan con la humedad.

#### Construcción de capas del recubrimiento de varias capas

- El recubrimiento de varias capas de acuerdo con la invención comprende un lacado (A) de varias capas y una capa (B) de adhesivo. La capa de adhesivo se encuentra sin otra capa intermedia inmediatamente sobre la capa más superior del lacado de varias capas. La capa más superior del lacado de varias capas es un lacado (A2) claro. El  
35 lacado de varias capas comprende, aparte del lacado (A2) claro, por lo menos un lacado (A1) base. Preferiblemente el lacado de varias capas del recubrimiento de varias capas de acuerdo con la invención exhibe exactamente un lacado (A1) base y exactamente un lacado (A2) claro, en el que el lacado (A2) claro se encuentra sin otra capa intermedia, inmediatamente sobre el lacado (A1) base.

- El lacado de varias capas puede comprender otras capas. En particular, el lacado de varias capas puede comprender otro lacado base, que se encuentra sobre el lado del lacado (A1) base, que está alejado del lacado (A2) claro. Como otros lacados base, en este lacado de 3 capas son adecuados todos los lacados base comunes para este propósito en el lacado de los automóviles.

#### Fabricación del recubrimiento de varias capas

- Otro objetivo de la invención es un procedimiento para la fabricación de un recubrimiento de varias capas, que comprende las etapas de

(a) recubrimiento de un sustrato con un lacado de varias capas, que comprende

(A1) por lo menos un lacado base de una laca base que contiene por lo menos una resina de melamina, y

(A2) por lo menos un lacado claro como capa más superior del lacado de varias capas,

(b) curado del lacado de varias capas, y

- 50 (c) aplicación de una capa de adhesivo de un adhesivo a base de isocianato, que cura con la humedad, inmediatamente sobre la capa más superior de laca clara del lacado de varias capas,

caracterizado porque

(i) todas las resinas de aminoplasto presentes en la laca base son resinas de melamina completamente eterificadas, completamente metiloladas, en las cuales por lo menos 90% de los grupos metilol eterificados están eterificados con butanol, y

- 5 (ii) la laca base contiene por lo menos 1,0 % en peso, referido al peso total de la laca base, de por lo menos un aglutinante de poliéster con un número de hidroxilo de por lo menos 240 mg de KOH/g y un número de ácido de máximo 10 mg de KOH/g.

10 El recubrimiento de varias capas de acuerdo con la invención puede ser fabricado sobre cualquier sustrato. Los sustratos pueden estar contruidos de los más diversos materiales y combinaciones de materiales. Preferiblemente consisten en metales, plásticos y/o vidrio, de modo particularmente preferido en metal y/o plástico. De modo muy particularmente preferido el sustrato es una parte de una carrocería de automóvil.

15 Los sustratos están dotados usualmente con una capa de fondo y dado el caso un material de relleno, que son aplicados con los procedimientos usuales, como lacado por electroinmersión, inmersión, aplicación con espátula, rociamiento, aplicación con rodillos, o similares. Preferiblemente se cura la capa de fondo por lo menos parcialmente o completamente, antes de aplicar la por lo menos una laca base del lacado de varias capas. El curado de la capa de fondo o del material de relleno ocurre comúnmente mediante calentamiento a una temperatura entre 80 y 170°C por un tiempo de 3 a 30 min.

20 En el procedimiento de acuerdo con la invención para la fabricación de un recubrimiento de varias capas, se aplica primero un lacado (A) de varias capas y a continuación una capa (B) de adhesivo sobre el sustrato dado el caso recubierto previamente.

Para la fabricación del lacado (A) de varias capas, se aplica en el orden primero por lo menos un lacado (A1) base de una laca base y a continuación por lo menos un lacado (A2) claro de una laca clara, sobre un sustrato dado el caso recubierto previamente.

25 Las lacas base y lacas claras pueden ser aplicadas por medio de procedimientos corrientes para la aplicación de agentes líquidos de recubrimiento, como por ejemplo inmersión, aplicación con espátula, rociamiento, aplicación con rodillos, o similares, en particular sin embargo mediante rociamiento. Preferiblemente se usan métodos de aplicación por rociamiento, como por ejemplo rociamiento con aire a presión, rociamiento sin aire, rotación elevada, aplicación electrostática por atomización (ESTA), dado el caso asociada con aplicación por rociamiento en caliente como por ejemplo rociamiento en caliente con aire caliente. Es particularmente ventajoso aplicar la laca base en 30 una primera tarea mediante ESTA y una segunda tarea de modo neumático.

Antes de la aplicación de la laca clara, comúnmente se aplica aire brevemente o se calienta brevemente la por lo menos una capa de laca base aplicada, en general a una temperatura entre 30 y menos de 100°C por un tiempo de 1 a 15 min. Después de ello se aplica la laca clara (procedimiento húmedo en húmedo).

35 La laca base y la laca clara son curadas conjuntamente por vía térmica. En tanto la laca clara sea curable con radiación actínica, ocurre todavía un curado posterior mediante radiación con radiación actínica. El curado puede ocurrir después de un cierto tiempo de reposo. Puede tener una duración de 30 seg a 2 h, preferiblemente 1 min a 1 h y en particular 1 a 45 min. El tiempo de reposo sirve por ejemplo para el progreso y para la eliminación de gases de las capas de laca o para evaporar los componentes volátiles. El tiempo de reposo puede ser promovido y/o 40 acortado mediante el uso de elevadas temperaturas a 90°C y/o humedad reducida en el aire (< 10 g agua/kg de aire), en tanto con ello no ocurran deterioros o modificaciones de las capas de laca, acaso un entrecruzamiento prematuro completo.

El curado del lacado de varias capas ocurre usualmente a una temperatura entre 90 y 160°C durante un tiempo de 15 a 90 min.

45 Para el secado o acondicionamiento de la(s) capa(s) húmeda(s) de laca base así como de la(s) capa(s) húmeda(s) de laca clara se usan preferiblemente procedimientos térmicos y/o de convección, en los que se usan dispositivos corrientes y conocidos, como hornos de paso, radiadores de calor NIR e IR, ventiladores y túneles de soplado. Estos dispositivos pueden ser combinados también mutuamente.

50 En los lacados de varias capas del recubrimiento de varias capas de acuerdo con la invención, el lacado (A1) base exhibe en general un espesor de capa de película seca de 3 a 40 µm, de manera ventajosa de 5 a 30 µm, aún más ventajosamente de 10 a 25 µm y de modo particularmente preferido de 15 a 25 µm.

En los lacados de varias capas del recubrimiento de varias capas de acuerdo con la invención, el lacado (A2) claro exhibe en general un espesor de capa de película seca de 10 a 120 µm, preferiblemente de 20 a 80 µm, en

particular de 25 a 50  $\mu\text{m}$  y de modo particularmente preferido de 25 a 45  $\mu\text{m}$ .

Preferiblemente el recubrimiento de varias capas de acuerdo con la invención comprende exactamente un lacado base con un espesor de capa de película seca de 10 a 25  $\mu\text{m}$  y exactamente un lacado claro con un espesor de capa de película seca de 25 a 70  $\mu\text{m}$ .

- 5 Para la fabricación de la capa (B) de adhesivo se aplica un adhesivo a base de isocianato, que cura con la humedad inmediatamente, es decir sin otra capa intermedia, sobre la capa más superior de laca clara del lacado (A) de varias capas curado, enfriado. El adhesivo a base de isocianato, que cura con la humedad puede ser aplicado por medio de los procedimientos comunes y adecuados, como por ejemplo rociamiento, y en los espesores de capa de adhesivo corrientes de 0,1 a 5 mm.
- 10 Uso del recubrimiento de varias capas  
Un objetivo de la invención es el uso de un recubrimiento de varias capas para la adhesión de láminas de vidrio sobre un sustrato recubierto con el recubrimiento de varias capas, que comprende las etapas de
  - (a) recubrimiento del sustrato con un lacado de varias capas, que comprende
    - (A1) por lo menos un lacado base de una laca base que contiene por lo menos una resina de melamina, y
    - 15 (A2) por lo menos un lacado claro como capa más superior del lacado de varias capas,
  - (b) curado del lacado de varias capas,
  - (c) aplicación de una capa de adhesivo de un adhesivo a base de isocianato, que cura con la humedad inmediatamente sobre la capa más superior de laca clara del lacado de varias capas, y
  - (d) aplicación de una lámina de vidrio sobre la capa de adhesivo y curado del adhesivo,
- 20 caracterizado porque
  - (i) todas las resinas de aminoplasto presentes en la laca base son resinas de melamina completamente eterificadas, completamente metiloladas, en las cuales por lo menos 90% de los grupos metilol eterificados están eterificados con butanol,
  - 25 o (ii) la laca base contiene por lo menos 1,0 % en peso, referido al peso total de la laca base, de por lo menos un aglutinante de poliéster con un número de hidroxilo de por lo menos 240 mg de KOH/g y un número de ácido de máximo 10 mg de KOH/g,
  - o (iii) todas las resinas de aminoplasto presentes en la laca base son resinas de melamina completamente eterificadas, completamente metiloladas, en las cuales por lo menos 90% de los grupos metilol eterificados están eterificados con butanol, y
- 30 la laca base contiene por lo menos 1,0 % en peso, referido al peso total de la laca base, de por lo menos un aglutinante de poliéster con un número de hidroxilo de por lo menos 240 mg de KOH/g y un número de ácido de máximo 10 mg de KOH/g.  
En una forma preferida de realización, todas las resinas de aminoplasto presentes en la laca base son elegidas de entre el grupo de las resinas de melamina predominantemente butiladas, es decir el grupo de las resinas de melamina completamente eterificadas, completamente metiloladas, en las cuales por lo menos 90% de los grupos metilol eterificados están eterificados con butanol, y la laca base contiene por lo menos 1,0 % en peso, referido al peso total de la laca base, de por lo menos un aglutinante de poliéster con un número de hidroxilo de por lo menos 240 mg de KOH/g y un número de ácido de máximo 10 mg de KOH/g.
- 35 Preferiblemente el sustrato es una parte de una carrocería de automóvil.
- 40 Se entiende por "adhesión" la adherencia aplicada en el largo plazo de una lámina de vidrio sobre o en el sustrato, por medio del recubrimiento de varias capas de acuerdo con la invención.  
Como láminas de vidrio entran en consideración todas las láminas de vidrio corrientes y conocidos. Preferiblemente las láminas de vidrio comprenden una lámina para la protección contra el viento.
- 45 Para las etapas (a) recubrimiento del sustrato con el lacado de varias capas, (b) curado del lacado de varias capas y (c) aplicación de una capa de adhesivo, es válido lo dicho ya anteriormente.  
Para la etapa (d) "aplicación de una lámina de vidrio sobre la capa de adhesivo y curado del adhesivo" puede



procederse como sigue. Se aplica la lámina limpia de vidrio sobre la capa de adhesivo recientemente aplicada, se fija y se aplica presión. El curado del adhesivo puede ser ejecutado a una humedad suficiente del aire, a temperatura ambiente. El curado del adhesivo puede ocurrir por ejemplo a una humedad de aire de 50% de humedad relativa y una temperatura de 25°C durante 72 h.

## 5 Ejemplos

En los Ejemplos se determina el número de ácido (SZ) de acuerdo con DIN 53402 y el número de OH (número de hidroxilo) de acuerdo con DIN 53240.

El contenido de cuerpos sólidos es determinado por regla general de acuerdo con DIN ISO 3251 con un peso inicial de 1,0 g, para una duración de prueba de 60 min a una temperatura de 125°C. Estos parámetros son válidos siempre que en el caso individual no se indiquen valores que se desvíen de ellos, para parámetros individuales.

### 1. Fabricación de una dispersión (W) de cera

Se disuelven 6,0 partes en peso de cera de polietileno EVA 1 de la compañía BASF AG (cera de polietileno común en el mercado a base de un copolímero de etileno/vinilacetato con un punto de fusión de 87-92 °C, un punto de goteo de acuerdo con Ubbelohde de aproximadamente 95°C y un promedio másico de peso molecular de aproximadamente 6500 g/mol) y 40,0 partes en peso de xileno, bajo lenta agitación a 100°C. Bajo agitación adicional se deja enfriar la solución hasta 70°C y se añaden lentamente 54,0 partes en peso de butilacetato (técnico, aproximadamente al 85%), en lo cual comienza una deseada precipitación de cera. Con agitación adicional se deja enfriar la dispersión adicionalmente hasta 35°C.

### 2. Fabricación de las micropartículas (M) de polímero

Para la fabricación de micropartículas de polímero se fabrica primero una resina soporte. Para ello se colocan previamente en un reactor 5,8 partes en peso de xileno, 5,8 partes en peso de tolueno y 0,2 partes en peso de ácido metanosulfónico y se calienta a 104°C. A continuación se transfieren al reactor 80,6 partes en peso de ácido 12-hidroxiesteárico y se lleva a ebullición la mezcla de reacción a 171 °C al reflujo, con retiro del agua de reacción. La reacción termina al alcanzar un número de ácido de 35 mg de KOH/g, referido al contenido de cuerpos sólidos del producto (1 h / 130°C). Después de enfriar, se determina el contenido de cuerpos sólidos con 8,0 partes en peso de la nafta solvente a 80%, referido al peso total de la solución de resina soporte.

En una segunda etapa, se colocan previamente en un reactor 43,2 partes en peso de nafta solvente, 0,08 partes en peso de N,N-dimetilcocosamina y 1,0 parte en peso de etilacetato y se calienta a 104°C. Al reactor se añaden, a una presión de 0,69 bar en un periodo de 2 h simultáneamente, una mezcla de monómeros consistente en 27,6 partes en peso de metilmetacrilato, 3,8 partes en peso de 2-hidroxiopropilmetacrilato, 0,8 partes en peso de glicidilmetacrilato, 12,8 partes en peso de la solución de resina soporte en descrita anteriormente, 1,5 partes en peso de ácido metacrílico y 1,5 partes en peso de octilmercaptano, y una mezcla de iniciador consistente en 2,3 partes en peso de tert.-butilperoxi-2-etilhexanoato y 5,1 partes en peso de nafta solvente. A continuación se mantiene por 3 h a la temperatura y presión mencionadas anteriormente, antes de enfriar y con nafta solvente se ajusta a un contenido de cuerpos sólidos de 41,0%.

### 3. Fabricación de un aglutinante (AC) de acrilato

En un reactor se colocan previamente 13,2 partes en peso de Solvesso 100 y se calienta a 167°C. Al reactor se añaden a una presión de 0,35 bar y en un periodo de tiempo de 4 h, simultáneamente una mezcla de monómeros que consiste en 2,1 partes en peso de ácido acrílico, 10,8 partes en peso de hidroxietilacrilato, 11,5 partes en peso de 2-etilhexilacrilato, 11,5 partes en peso de butilacrilato y 14,3 partes en peso de estireno, y una mezcla de iniciador consistente en 0,7 partes en peso de di-tert.-butilperóxido y 11,1 partes en peso de una solución de dicumilperóxido en Solvesso 100 (al 50%). A continuación se mantiene por 1 h a la temperatura y presión mencionadas anteriormente, antes de añadir en un periodo de tiempo de 1 h 21,5 partes en peso de ε-caprolactona. Se enfría a 150°C y se mantiene por 1,5 h a una presión de 0,35 bar. Se enfría la mezcla de reacción y con Solvesso 100 se ajusta a unos cuerpos sólidos de 75%. La resina de acrilato así obtenida exhibe número de ácido de 23 mg de KOH/g y un número de OH de 73 mg de KOH/g, referido en cada caso a los cuerpos sólidos.

### 4. Fabricación de las partículas (N) inorgánicas estabilizadas

En un recipiente se mezclan y dispersan 10,0 partes en peso de aglutinante (AC) de acrilato descrito bajo 3., 6,0 partes en peso de Degussa Aerosil® 380 (ácido silícico pirógeno hidrofílico común en el mercado de la compañía Degussa AG con una superficie específica (BET) de 380 m<sup>2</sup>/g, un promedio de tamaño de partículas primarias de 7 nm y un contenido de SiO<sub>2</sub> de por lo menos 99,8 % en peso referido a la sustancia recocida), 41,7 partes en peso de nafta solvente, 41,7 partes en peso de butilacetato y 0,6 partes en peso de un éster de ácido graso como agente de estabilizante (S) con una fracción no volátil de 96,2 % (a 2 h a 130°C), un número de OH de 50 mg de KOH/g y

un número de ácido de 17,2 mg de KOH/g, referido en cada caso al contenido de cuerpos sólidos a 130°C, que contiene ácido 6-hidroxicaproico, ácido hidroxivaleriánico, ácido láurico y polietilenglicol (por ejemplo el aditivo de humectación corriente en el mercado a base de ésteres de ácidos grasos, Solsperse 39000 de la compañía Th. Goldschmidt).

5 5. Fabricación del aglutinante (PE) de poliéster

En un recipiente con agitación equipado con un separador de agua se coloca previamente una mezcla de 36,6 partes en peso de mezcla de ácidos dicarboxílicos, 27,8 partes en peso de hexanodiol y 35,6 partes en peso de ciclohexanodimetanol y bajo atmósfera de nitrógeno, bajo agitación se calienta a 230 °C. El agua liberada al respecto es capturada en un separador de agua. Se mantiene la mezcla de reacción a 230 °C por el tiempo necesario para alcanzar un número de ácido con un valor inferior a 4 mg de KOH/g. La mezcla resultante exhibe un contenido de cuerpos sólidos de 90,0% y una viscosidad de 380 mPas (a 50°C). El poliéster resultante tiene un número de ácido de 2,2 mg de KOH/g y un número de OH de 280 mg de KOH/g, referido en cada caso a los cuerpos sólidos.

6. Fabricación de una solución (C) de CAB

15 En un recipiente se mezclan 76,0 partes en peso de butilacetato con 24,0 partes en peso de CAB 551-0.2 (acetobutirato de celulosa común en el mercado, de la compañía Eastman) por 30 min.

7. Fabricación de una pasta de un pigmento de efecto de aluminio

La pasta es fabricada bajo agitación, a partir de 50,0 partes en peso de una pasta de pigmento de efecto de aluminio común en el mercado, que no produce hojas, del tipo dólar de plata, con un promedio de tamaño de partícula de 14 µm (Metallux 2192 de la compañía Eckart) y 50,0 partes en peso de butilacetato.

8. Fabricación de la laca BC-1 base metálica de comparación (sin poliéster y con melamina hidrofílica)

La laca BC-1 base metálica de comparación es fabricada mediante mezcla y homogenización de los siguientes componentes:

10,0 partes en peso de la dispersión (W) de cera descrita bajo 1.,

25 22,0 partes en peso de las micropartículas (M) de polímero descritas bajo 2.,

11,5 partes en peso de Resimene® 755 (resina de melamina de hexametoxi-metil/butilo, hidrofílica monomérica común en el mercado, de la compañía Ineos Melamines),

4,0 partes en peso de las partículas (N) inorgánicas estabilizadas descritas bajo 4.,

30 0,5 partes en peso de un aditivo de humectación libre de silicona, común en el comercio a base de un copolímero de acrílo modificado con resina de amina,

0,8 partes en peso de una sustancia que absorbe UV a base de hidroxifenil-benzotriazol, común en el mercado,

22,0 partes en peso de aglutinante (AC) de acrilato descrito bajo 3.,

1,7 partes en peso de un catalizador de ácido dodecibencenosulfónico (DDBSA) bloqueado con amina, común en el mercado,

35 3,0 partes en peso de la solución (C) de CAB descrita bajo 6.,

14,0 partes en peso de la pasta de un pigmento de efecto de aluminio, descrito bajo 7.

6,4 partes en peso de butilacetato.

La laca BC-1 base metálica de comparación así obtenida exhibe una viscosidad de inyección de 21 seg en la copa de viscosidad Ford 3 (23°C) y un contenido de cuerpos sólidos de 40,2 % en peso a (1 h/125°C).

40 9. Fabricación de la laca BC-2 base metálica utilizable de acuerdo con la invención (con poliéster y con melamina hidrofílica)

La laca BC-2 base metálica es fabricada mediante mezcla y homogenización de los siguientes componentes:

10,0 partes en peso de la dispersión (W) de cera descrita bajo 1.,

22,0 partes en peso de las micropartículas (M) de polímero descritas bajo 2.,

- 11,5 partes en peso de Resimene® 755 (resina de melamina de hexametoxi-metil/butilo, hidrofílica, monomérica, común en el mercado, de la compañía Ineos Melamines),
- 8,0 partes en peso de las partículas (N) inorgánicas estabilizadas descritas bajo 4.,
- 5 0,5 partes en peso de un aditivo de humectación libre de silicona, común en el comercio a base de un copolímero de acrílico modificado con resina de amina,
- 0,8 partes en peso de una sustancia que absorbe UV a base de hidroxifenil-benzotriazol común en el mercado,
- 17,0 partes en peso de aglutinante (AC) de acrilato descrito bajo 3.,
- 3,3 partes en peso de aglutinante (PE) de poliéster descrito bajo 5.,
- 10 117 partes en peso de un catalizador de ácido dodecibencenosulfónico (DDBSA) bloqueado con amina, común en el mercado,
- 3,0 partes en peso de la solución (C) de CAB descrita bajo 6.,
- 14,0 partes en peso de la pasta de un pigmento de efecto de aluminio, descrito bajo 7.,
- 8,1 partes en peso de butilacetato.
- 15 La laca BC-2 base metálica así obtenida exhibe una viscosidad de inyección de 22 seg en la copa de viscosidad Ford 3 (23°C) y un contenido de cuerpos sólidos de 41,2 % en peso a (1 h/125°C).
10. Fabricación de la laca BC-3 base metálica utilizable de acuerdo con la invención (sin poliéster y con melamina hidrófoba)
- La laca BC-3 base metálica es fabricada mediante mezcla y homogenización de los siguientes componentes:
- 10,0 partes en peso de la dispersión (W) de cera descrita bajo 1.,
- 20 22,0 partes en peso de las micropartículas (M) de polímero descritas bajo 2.,
- 11,8 partes en peso de Cymel 1156 (resina de melamina de hexametoxybutilo, hidrófoba, monomérica, común en el mercado de la compañía Cytec Specialities),
- 8,0 partes en peso de las partículas (N) inorgánicas estabilizadas descritas bajo 4.,
- 25 0,5 partes en peso de un aditivo de humectación libre de silicona, común en el comercio a base de un copolímero de acrílico modificado con resina de amina,
- 0,8 partes en peso de una sustancia que absorbe UV a base de hidroxifenil-benzotriazol común en el mercado,
- 22,0 partes en peso de aglutinante (AC) de acrilato descrito bajo 3.,
- 1,7 partes en peso de un catalizador de ácido dodecibencenosulfónico (DDBSA) bloqueado con amina, común en el mercado,
- 30 3,0 partes en peso de la solución (C) de CAB descrita bajo 6.,
- 14,0 partes en peso de la pasta de un pigmento de efecto de aluminio, descrito bajo 7.,
- 6,1 partes en peso de butilacetato.
- La laca BC-3 base metálica así obtenida exhibe una viscosidad de inyección de 21 seg en la copa de viscosidad Ford 3 (23°C) y un contenido de cuerpos sólidos de 40,8 % en peso a (1 h/125°C).
- 35 11. Fabricación de la laca BC-4 base metálica de acuerdo con la invención (con poliéster y con melamina hidrófoba)
- La laca BC-4 base metálica de acuerdo con la invención es fabricada mediante mezcla y homogenización de los siguientes componentes:
- 10,0 partes en peso de la dispersión (W) de cera descrita bajo 1.,
- 22,0 partes en peso de las micropartículas (M) de polímero descritas bajo 2.,
- 40 11,8 partes en peso de Cymel 1156 (resina de melamina de hexametoxybutilo, hidrófoba, monomérica, común en el

mercado de la compañía Cytec Specialities),

8,0 partes en peso de las partículas (N) inorgánicas estabilizadas descritas bajo 4.,

0,5 partes en peso de un aditivo de humectación libre de silicona, común en el comercio a base de un copolímero de acrílico modificado con resina de amina,

5 0,8 partes en peso de una sustancia que absorbe UV, a base de hidroxifenil-benzotriazol, común en el mercado,

17,0 partes en peso de aglutinante (AC) de acrilato descrito bajo 3.,

3,3 partes en peso de (PE) aglutinante de poliéster descrito bajo 5.,

1,7 partes en peso de un catalizador de ácido dodecibencenosulfónico (DDBSA) bloqueado con amina, común en el mercado,

10 3,0 partes en peso de la solución (C) de CAB descrita bajo 6.,

14,0 partes en peso de la pasta de un pigmento de efecto de aluminio, descrito bajo 7.,

7,8 partes en peso de butilacetato.

La laca BC-4 base metálica de acuerdo con la invención así obtenida exhibe una viscosidad de inyección de 20 seg en la copa de viscosidad Ford 3 (23°C) y un contenido de cuerpos sólidos de 40,7 % en peso (1 h/125°C).

15 12. Fabricación de los lacados M-1 a M-8 de varias capas

Para la prueba de la adherencia del adhesivo de lámina antes y después de la carga con agua de condensación, se fabricaron los lacados M-1 a M-4 originales de las lacas BC-1 a BC-4 de los ejemplos, de manera corriente y conocida, sobre tableros de prueba con dimensiones 20 x 40 cm. Para ello se recubrieron tableros recubiertos con KTL, con un material de relleno gris convencional común en el mercado a base de poliéster de la compañía BASF Coatings AG, después de lo cual se aplicó aire sobre las capas resultantes de material de relleno, por 5 min a 20°C y una humedad relativa del aire de 65% y se calcinaron en un horno de circulación por 5 min a temperatura objetivo de 165°C.

25 Después de enfriar a 20 °C los tableros de prueba, se aplicaron en una primera serie las lacas BC-1 a BC-4 base mediante aplicación automática por rociamiento ESTA, mediante una cuña de aplicación en espesor de capa de película seca de 0-40 µm. A continuación se aplicó aire a las capas de laca base durante 5 minutos y se recubrieron con una laca clara 1K High Solid común en el mercado, de la compañía BASF Coatings AG con un espesor de capa de película seca de 25 µm. Después de ello se calcinaron las capas de laca base y las capas de laca clara por 10 minutos a una temperatura objetivo de 140°C.

30 En una segunda serie, se aplicaron los lacados M-5 a M-8 originales de las lacas BC-1 a BC-4 de ejemplo sobre los tableros de prueba fríos, mediante aplicación automática por rociamiento, con un espesor constante de capa de película seca de 25 µm. A continuación se aplicó aire a las capas de laca base durante 5 minutos y se recubrieron con una laca clara 1K High Solid común en el mercado, de la compañía BASF Coatings AG, por medio de una aplicación en cuña ESTA con un espesor de capa de película seca de 0-50 µm. Después de ello se calcinaron las capas de laca base y las capas de laca clara por 10 minutos a una temperatura objetivo de 140°C.

35 13. Fabricación y prueba de los recubrimientos M-1 a M-8 de varias capas

Para la fabricación de los recubrimientos M-1 a M-8 de varias capas, se aplicaron en dirección longitudinal sobre los tableros de prueba recubiertos con los lacados M-1 a M-8 de varias capas, después de almacenamiento por 24 h a temperatura ambiente, las masas para adhesión de láminas Betaseal® 1858-1, (adhesivo a base de isocianato, que cura con la humedad, común en el mercado, obtenible de Dow Automotive) en forma de tiras (espesor de aproximadamente 3 mm, ancho de 10 mm) sobre toda la capa de laca clara de las superestructuras M-1 a M-8 de varias capas. Se dejó curar el adhesivo por 72 h a 50% de humedad del aire y 25°C.

45 Después del curado completo del adhesivo, se ejecuta una prueba denominada de cuchillo rápido. Para ello se aplican a la masa de adhesivo cortes verticales con una separación de en cada caso 12 mm, y se tira de la masa de adhesivo curada, en dirección longitudinal. Si con ello ocurre una grieta exclusivamente dentro de la masa de adhesivo, entonces se juzga como suficiente la adherencia intermedia de adhesivo/ lacado de varias capas y con ello también la adherencia de adhesivo para láminas. Si ocurre una deslaminación de adhesivo / laca clara o una ruptura dentro de la lacado de varias capas, entonces ya no se da una suficiente adherencia del adhesivo para láminas. Puesto que la adherencia del adhesivo para láminas es problemática, comúnmente en particular para un elevado grosor de capa de laca base y/o un bajo grosor de capa de laca clara, se declara el grosor de (M-1 a M-4)

laca base o capa de laca (M-5 a M-8) clara, desde el cual ocurre una deslaminación.

La adherencia del adhesivo para láminas es probada de esta forma a temperatura ambiente y antes de una carga con agua de condensación. Además, se prueba la adherencia del adhesivo para láminas también después de una carga con agua de condensación. Para ello se almacenan los recubrimientos M-1 a M-8 de varias capas por 14 días en un aparato de agua de condensación a 40°C y 100% de humedad relativa del aire. Después de regeneración por 2 h, se ejecuta la prueba de cuchillo rápido descrita anteriormente sobre los recubrimientos M-1 a M-8 de varias capas cargados.

En la tabla 1 se compilan los resultados de la prueba de cuchillo rápido de las superestructuras de varias capas de los recubrimientos M-1 y M-5 de comparación, así como de los recubrimientos M-2 a M-4 y M-6 a M-8 de varias capas.

Tabla 1: Resultados de la prueba de cuchillo rápido de las superestructuras de varias capas de los recubrimientos M-1 y M-5 de comparación así como de los recubrimientos M-2 a M-4 y M-6 a M-8 de varias capas.

Recubrimiento de varias capas	Laca base	Aglutinante PE	Melamina	Espesor de capa de laca base [µm]	Espesor de capa de laca clara [µm]	MVVS de acuerdo con Ford WSK-M11P75-A1	
						Antes de agua de condensación	Después de agua de condensación
M-1	BC-1	no	hidrofílico	0-40	25	< 24	< 20
M-2	BC-2	si	hidrofílico	0-40	25	< 30	< 26
M-3	BC-3	no	hidrófobo	0-40	25	< 29	< 27
M-4	BC-4	si	hidrófobo	0-40	25	< 35	< 31
M-5	BC-1	no	hidrofílico	25	0-50	> 27	> 33
M-6	BC-2	si	hidrofílico	25	0-50	> 17	> 19
M-7	BC-3	no	hidrófobo	25	0-50	> 20	> 22
M-8	BC-4	si	hidrófobo	25	0-50	> 12	> 15

La tabla 1 muestra que la adherencia del adhesivo para láminas de los recubrimientos M-2 a M-4 de varias capas, para un grosor de capa de laca clara relativamente bajo (25 µm) también sin un fondo base adherente hasta un grosor de capa de laca base relativamente alto (26 µm a 35 µm) es bien pronunciada, mientras la adherencia del adhesivo para láminas en el recubrimiento M-1 de comparación es sólo suficiente hacia arriba hasta capas de laca base con un grosor de máximo 24 µm o máximo 20 µm (después de carga con agua de condensación). Con ello, los recubrimientos M-2 a M-4 de varias capas muestran una mejorada adherencia del adhesivo para láminas, tanto antes como también después de la carga con agua de condensación. Una adherencia del adhesivo para láminas particularmente buena es mostrada por el recubrimiento M-4 de varias capas, cuya laca base contiene tanto un aglutinante de poliéster con un número de hidroxilo de más de 240 mg de KOH/g y un número de ácido de máximo 10 mg de KOH/g como también exclusivamente resina de melamina completamente butilada.

La tabla 1 muestra además que la adherencia del adhesivo para láminas de los recubrimientos M-6 a M-8 de varias capas para un grosor de capa de laca base relativamente alto (25 µm) también sin uso de un fondo base adherente es bien pronunciada hacia abajo hasta un grosor de capa de laca clara relativamente bajo (22 µm a 12 µm), mientras la adherencia del adhesivo para láminas en el recubrimiento M-5 de comparación para capas de laca clara es sólo suficiente un grosor de por lo menos 27 µm por lo menos 33 µm (después de la carga con agua de condensación). Los recubrimientos M-6 a M-8 de varias capas muestran con ello una mejorada adherencia del adhesivo para láminas, tanto antes como también después de la carga de agua de condensación. Una particularmente buena adherencia del adhesivo para láminas es mostrada por el recubrimiento M-8 de varias capas, cuya laca base contiene tanto un aglutinante de poliéster con un número de hidroxilo mayor a 240 mg de KOH/g y un número de ácido de máximo 10 mg de KOH/g como también exclusivamente resina de melamina completamente butilada.

Los resultados muestran de manera inequívoca que mediante el uso de un aglutinante de poliéster en la laca base

- 5 con un número de OH de 280 mg de KOH/g y/o solamente con el uso de resinas de melamina hidrófobas, completamente butiladas, puede mejorarse la adherencia del adhesivo para láminas para capas altas de laca base y/o capas bajas de laca clara. Al respecto, de la combinación de los dos cambios mencionados anteriormente resulta un mejoramiento particularmente pronunciado de la adherencia del adhesivo para láminas. La adherencia del adhesivo para láminas es mejorada claramente tanto antes como también después de una carga de agua de condensación, sin que tenga que usarse un fondo base adherente adicional.

## REIVINDICACIONES

1. Recubrimiento de varias capas, que comprende  
(A) un lacado de varias capas, que comprende  
(A1) por lo menos un lacado base de una laca base que contiene por lo menos una resina de melamina, y  
5 (A2) por lo menos un lacado claro como capa más superior del lacado de varias capas, y  
(B) una capa de adhesivo de un adhesivo a base de isocianato que cura con la humedad, inmediatamente sobre la capa más superior de laca clara del lacado de varias capas,  
caracterizado porque  
10 (i) todas las resinas de aminoplasto presentes en la laca base son resinas de melamina completamente eterificadas, completamente metiloladas, en las cuales por lo menos 90% de los grupos metilol eterificados están eterificados con butanol, y  
(ii) la laca base contiene por lo menos 1,0 % en peso, referido al peso total de la laca base, de por lo menos un aglutinante de poliéster con un número de hidroxilo de por lo menos 240 mg de KOH/g y un número de ácido de máximo 10 mg de KOH/g.  
15 2. recubrimiento de varias capas de acuerdo con la reivindicación 1, caracterizado porque todas las resinas de aminoplasto presentes en la laca base exhiben una fracción de los grupos metilol eterificados con butanol de por lo menos 95%, referida a todos los grupos metilol eterificados.  
3. Recubrimiento de varias capas de acuerdo con una de las reivindicaciones precedentes, caracterizado porque la laca base contiene de 8 a 15 % en peso, referido al peso total de la laca base, de la por lo menos una resina de  
20 melamina.  
4. Recubrimiento de varias capas de acuerdo con una de las reivindicaciones precedentes, caracterizado porque la laca base contiene de 1 a 6 % en peso, referido al peso total de la laca base, del por lo menos un aglutinante de poliéster.  
5. Recubrimiento de varias capas de acuerdo con una de las reivindicaciones precedentes, caracterizado porque el  
25 por lo menos un aglutinante de poliéster exhibe un número de hidroxilo de 270 mg de KOH/g a 300 mg de KOH/g y un número de ácido de máximo 10 mg de KOH/g.  
6. Recubrimiento de varias capas de acuerdo con una de las reivindicaciones precedentes, caracterizado porque el por lo menos un aglutinante de poliéster contiene unidades estructurales que se originan en ácidos di o policarboxílicos alifáticos, cicloalifáticos y/o aromáticos y en di- o polioles.  
30 7. Recubrimiento de varias capas de acuerdo con una de las reivindicaciones precedentes, caracterizado porque el por lo menos un aglutinante de poliéster exhibe un promedio ponderado de peso molecular de 400 a 2500 g/mol.  
8. Recubrimiento de varias capas de acuerdo con una de las reivindicaciones precedentes, caracterizado porque el por lo menos un lacado base exhibe un espesor de capa de película seca de 10 a 25 µm, preferiblemente de 15 a 25 µm.  
35 9. Recubrimiento de varias capas de acuerdo con una de las reivindicaciones precedentes, caracterizado porque el por lo menos un lacado claro exhibe un espesor de capa de película seca de 25 a 50 µm, preferiblemente de 25 a 45 µm.  
10. Recubrimiento de varias capas de acuerdo con una de las reivindicaciones precedentes, caracterizado porque exhibe exactamente un lacado base con un espesor de capa de película seca de 10 a 25 µm y exactamente un  
40 lacado claro con un espesor de capa de película seca de 25 a 70 µm.  
11. laca base que tiene resina de melanina para la fabricación de un recubrimiento de varias capas, caracterizado porque  
(i) todas las resinas de aminoplasto presentes en la laca base son resinas de melamina completamente eterificadas, completamente metiloladas, en las cuales por lo menos 90% de los grupos metilol eterificados están eterificados con butanol y  
45 (ii) la laca base contiene por lo menos 1,0 % en peso, referido al peso total de la laca base, de por lo menos un aglutinante de poliéster con un número de hidroxilo de por lo menos 240 mg de KOH/g y un número de ácido de

máximo 10 mg de KOH/g.

12. Procedimiento para la fabricación de un recubrimiento de varias capas, que comprende las etapas de

(a) recubrimiento de un sustrato con un lacado de varias capas, que comprende

(A1) por lo menos un lacado base de una laca base que contiene por lo menos una resina de melamina, y

5 (A2) por lo menos un lacado claro como capa más superior del lacado de varias capas,

(b) curado del lacado de varias capas, y

(c) aplicación de una capa de adhesivo de un adhesivo a base de isocianato que cura con la humedad, inmediatamente sobre la capa más superior de laca clara del lacado de varias capas,

caracterizado porque

10 (i) todas las resinas de aminoplasto presentes en la laca base son resinas de melamina completamente eterificadas, completamente metiloladas, en las cuales por lo menos 90% de los grupos metilol eterificados están eterificados con butanol y

(ii) la laca base contiene por lo menos 1,0 % en peso, referido al peso total de la laca base, de por lo menos un aglutinante de poliéster con un número de hidroxilo de por lo menos 240 mg de KOH/g y un número de ácido de  
15 máximo 10 mg de KOH/g.

13. Uso de un recubrimiento de varias capas para la adhesión de láminas de vidrio sobre sobre un sustrato recubierto con el recubrimiento de varias capas, que comprende las etapas de

(a) recubrimiento del sustrato con un lacado de varias capas, que comprende

(A1) por lo menos un lacado base de una laca base que contiene por lo menos una resina de melamina, y

20 (A2) por lo menos un lacado claro como capa más superior del lacado de varias capas,

(b) curado del lacado de varias capas,

(c) aplicación de una capa de adhesivo de un adhesivo a base de isocianato que cura con la humedad, inmediatamente sobre la capa más superior de laca clara del lacado de varias capas, y

(d) aplicación de una lámina de vidrio sobre la capa de adhesivo y curado del adhesivo,

25 caracterizado porque

(i) todas las resinas de aminoplasto presentes en la laca base son resinas de melamina completamente eterificadas, completamente metiloladas, en las cuales por lo menos 90% de los grupos metilol eterificados están eterificados con butanol

o (ii) la laca base contiene por lo menos 1,0 % en peso, referido al peso total de la laca base, de por lo menos un aglutinante de poliéster con un número de hidroxilo de por lo menos 240 mg de KOH/g y un número de ácido de  
30 máximo 10 mg de KOH/g,

o (iii) todas las resinas de aminoplasto presentes en la laca base son resinas de melamina completamente eterificadas, completamente metiloladas, en las cuales por lo menos 90% de los grupos metilol eterificados están eterificados con butanol y la laca base contiene por lo menos 1,0 % en peso, referido al peso total de la laca base, de por lo menos un aglutinante de poliéster con un número de hidroxilo de por lo menos 240 mg de KOH/g y un  
35 número de ácido de máximo 10 mg de KOH/g.

14. Uso de acuerdo con la reivindicación 13, caracterizado porque (iii) todas las resinas de aminoplasto presentes en la laca base son resinas de melamina completamente eterificadas, completamente metiloladas, en las cuales por lo menos 90% de los grupos metilol eterificados están eterificados con butanol y la laca base contiene por lo menos  
40 1,0 % en peso, referido al peso total de la laca base, de por lo menos un aglutinante de poliéster con un número de hidroxilo de por lo menos 240 mg de KOH/g y un número de ácido de máximo 10 mg de KOH/g.

15. Uso de acuerdo con una de las reivindicaciones 14 o 15, caracterizado porque el sustrato es una parte de una carrocería de automóvil.