(19) OFICINA ESPAÑOLA DE PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

(11) Número de publicación: **2 255 613**

(51) Int. Cl.:
B05D 7/00 (2006.01)

(12) TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA MODIFICADA T5

(96) Número de solicitud europea: **02730277 .7**
(96) Fecha de presentación : **24.05.2002**
(97) Número de publicación de la solicitud: **1417040**
(97) Fecha de publicación de la solicitud: **12.05.2004**

(54) Título: **Materiales de revestimiento funcionales acuosos y procedimiento integrado para la producción de lacados multicapa de coloración y/o de efecto decorativo.**

(30) Prioridad: **28.05.2001 DE 101 24 576**

(45) Fecha de publicación de la mención y de la traducción de patente europea: **01.07.2006**

(45) Fecha de la publicación de la mención de la patente europea modificada BOPI: **23.02.2011**

(45) Fecha de publicación de la traducción de patente europea modificada: **23.02.2011**

(73) Titular/es: **BASF COATINGS GmbH**
Glasuritstrasse 1
48165 Münster, DE

(72) Inventor/es: **Sapper, Ekkehard**

(74) Agente: **Gil Vega, Víctor**

ES 2 255 613 T5

DESCRIPCIÓN

MATERIALES DE REVESTIMIENTO FUNCIONALES ACUOSOS Y PROCEDIMIENTO INTEGRADO PARA LA PRODUCCIÓN DE LACADOS MULTICAPA DE COLORACIÓN Y/O DE EFECTO DECORATIVO

La presente invención se refiere a un nuevo procedimiento húmedo-sobre-húmedo integrado para la producción de lacados multicapa de coloración y/o de efecto decorativo que incluyen como mínimo una capa funcional y como mínimo un lacado cubriente liso de coloración y/o de efecto decorativo o, como alternativa, al menos un lacado base de coloración y/o de efecto decorativo y al menos un lacado transparente. La presente invención se refiere además a nuevos materiales de revestimiento funcionales acuosos para la producción de lacados multicapa de coloración y/o de efecto decorativo.

La expresión procedimiento húmedo-sobre-húmedo integrado comprende procedimientos de revestimiento en los que se aplican, uno sobre otro, al menos dos materiales de revestimiento diferentes en como mínimo dos capas, donde la capa inferior, o capas inferiores, sólo se secan, es decir, no se reticulan por completo y después se endurecen conjuntamente las capas.

Ya se conocen procedimientos húmedo-sobre-húmedo integrados para la producción de lacados multicapa de coloración y/o de efecto decorativo que incluyen como mínimo una capa funcional y como mínimo un lacado cubriente liso de coloración y/o de efecto decorativo o, como alternativa, al menos un lacado base de coloración y/o de efecto decorativo y al menos un lacado transparente. En estos procedimientos integrados

1) se aplican materiales de revestimiento funcionales acuosos sobre sustratos imprimados o no imprimados, a continuación
2) las capas resultantes de los materiales de revestimiento funcionales acuosos se secan sin endurecerlas por completo,
3) las capas secas (2) se revisten con lacas base acuosas, después
4) las capas de laca base acuosa resultantes (3), sin haberlas endurecido por completo, se revisten con lacas transparentes, y a continuación
5) las capas (2), (3) y (4) se endurecen conjuntamente, con lo que se obtienen las capas funcionales, los lacados base de coloración y/o de efecto decorativo y los lacados transparentes.

A este respecto, véase por ejemplo la solicitud de patente alemana DE 44 38 504 A1.

Los materiales de revestimiento funcionales acuosos utilizados se endurecen físicamente y como ligante contienen una resina de poliuretano diluible en agua con un índice de acidez de 10 a 60 y un peso molecular promedio en número de 4.000 a 25.000. La resina de poliuretano se puede preparar sometiendo a reacción entre sí: aa) un poliésterpoliol y/o poliéterpoliol con un peso molecular promedio en número de 400 a 5.000 o una mezcla de poliésterpolioles y/o poliéterpolioles de este tipo; bb) un poliisocianato o una mezcla de poliisocianatos; cc) un compuesto que presenta en su molécula como mínimo un grupo reactivo frente a grupos isocianato y como mínimo un grupo apto para la formación de aniones, o una mezcla de compuestos de este tipo; y, en caso dado, dd) un compuesto orgánico que contiene de grupos hidroxilo y/o amino con un peso molecular de 40 a 400 o una mezcla de compuestos de este tipo; y neutralizando, al menos parcialmente, el producto de reacción resultante. Estos materiales de revestimiento funcionales acuosos también contienen pigmentos y/o materiales de carga, oscilando la proporción entre el ligante y el pigmento entre 0,5:1 y 1,5:1. Además pueden contener cantidades menores de resinas aminoplásticas o de poliisocianatos.

Los materiales de revestimiento funcionales acuosos conocidos permiten producir lacados de material de carga, imprimaciones protectoras contra golpes de piedras o capas funcionales especialmente delgadas sin que se produzca pérdida alguna de resistencia frente a golpes de piedras ni ninguna merma en el recubrimiento de las irregularidades del sustrato imprimado. Por consiguiente, el procedimiento húmedo-sobre-húmedo conocido es especialmente ventajoso desde el punto de vista económico y ecológico.

Una desventaja consiste en que el procedimiento húmedo-sobre-húmedo conocido está limitado a la utilización de un tipo de poliuretano especial y, en consecuencia, no ofrece ninguna alternativa a ese respecto. No obstante, debido a las numerosas ventajas económicas, ecológicas y técnicas que ofrecen los materiales de revestimiento funcionales acuosos conocidos por el documento DE 44 38 504 A1 y el procedimiento húmedo-sobre-húmedo correspondiente, se procura sustituir los materiales de carga habituales y conocidos, denominados materiales de carga de secado en horno, por materiales de revestimiento funcionales acuosos.

Sin embargo, esta sustitución no es posible sin más, ya que en la producción de los lacados multicapa de coloración y/o de efecto decorativo de acuerdo con el documento DE 44 38 504 A1 frecuentemente se produce un desplazamiento del efecto decorativo y/o del tono de color con respecto a los lacados multicapa de coloración y/o de efecto decorativo en cuya producción se han aplicado y endurecido las mismas lacas base acuosas sobre lacados de material de carga ahornados (véase la solicitud de patente alemana DE 199 30 552 A1). Esto impide también la utilización de las mismas lacas base acuosas en los dos procedimientos en un establecimiento.

La solicitud de patente europea EP 0 871 552 A1 da a conocer otro procedimiento húmedo-sobre-húmedo integrado. En este procedimiento integrado conocido

A. sobre una superficie de sustrato revestida con un material de revestimiento funcional acuoso (i) se aplica una laca base acuosa (ii) que contiene una dispersión polimérica acuosa como material filmógeno,
B. sobre la capa obtenida en el paso (A) se aplica una laca transparente adecuada y
C. la capa del material de revestimiento funcional acuoso (i) y la capa de la laca base acuosa (ii) se ahornan junto con la capa de laca transparente,

incluyendo la laca base acuosa (ii) una dispersión polimérica acuosa que contiene

(x) un copolímero de (met)acrilato basado en un 30 a un 60% en peso de monómeros de (met)acrilato de alquilo(C_1-C_8), entre un 30 y un 60% en peso de monómeros vinilaromáticos y entre un 0,5 y un 10% en peso de ácido (met)acrílico y
(y) un espesante de efecto no asociativo que contiene un copolímero de (met)acrilato basado en (met)acrilato de alquilo(C_1-C_6) y ácido (met)acrílico.

Los lacados multicapa de coloración y/o de efecto decorativo producidos de acuerdo con este procedimiento integrado se pueden reparar fácilmente y la composición de los materiales de revestimiento funcionales (i) no está limitada a un material determinado. Sin embargo, esto no es aplicable a las lacas base acuosas (ii), que obligatoriamente consisten en dispersiones acuosas de

copolímeros de (met)acrilato basados en los componentes (x) e (y). Sólo de este modo se asegura que también se puedan utilizar lacados transparentes basados en lacas transparentes en suspensión espesa de polvo para la producción de los lacados multicapa sin que se formen grietas (*mud cracking*).

Por consiguiente, se requiere un procedimiento húmedo-sobre-húmedo que presente las ventajas del estado actual de la técnica sin mostrar sus desventajas y que permita sustituir los materiales de carga de secado en horno sin un gran gasto en material, aparatos y técnica de procedimiento, y sin que se produzca ningún desplazamiento del efecto decorativo y/o del tono de color en los lacados base acuosos.

Las solicitudes de patente alemana DE 199 14 896 A1, DE 199 53 445 A1, DE 199 53 203 A1 o DE 199 53 446 A1 dan a conocer materiales de revestimiento funcionales acuosos que contienen como ligante como mínimo un poliuretano estabilizado de forma iónica y/o no iónica, saturado, insaturado y/o injertado con compuestos olefínicamente insaturados, y también pigmentos. Estos materiales de revestimiento se pueden endurecer térmicamente o térmicamente y con radiación actínica. El endurecimiento térmico puede tener lugar por autorreticulación o por reticulación externa.

El objetivo del documento DE 199 14 896 A1 consistía en poner a disposición nuevas dispersiones de poliuretano que presentaran poca o ninguna tendencia a la formación de coágulos.

El objetivo del documento DE 199 53 446 A1 consistía en poner a disposición nuevos poliuretanos hidrófilos o hidrófobos olefínicamente insaturados que presentaran una actividad de injerto especialmente alta y se pudieran obtener de forma sencilla. Otro objetivo consistía en poner a disposición nuevos polímeros de injerto basados en los nuevos poliuretanos.

El objetivo de las solicitudes de patente DE 199 53 445 A1 y DE 199 53 203 A1 consistía esencialmente en poner a disposición materiales de revestimiento funcionales, adhesivos y masillas de obturación autorreticulantes acuosos y no acuosos basados en poliuretano con excelentes propiedades técnicas de uso. En particular, los materiales de revestimiento funcionales autorreticulantes, principalmente los materiales de revestimiento funcionales autorreticulantes acuosos, en especial las lacas base acuosas autorreticulantes, no han de presentar formación de grietas (*mud cracking*) ni burbujas o picaduras

cuando se procesan en el procedimiento húmedo-sobre-húmedo, aún empleando suspensiones espesas de laca transparente en polvo. Los nuevos materiales de revestimiento funcionales han de presentar una excelente estabilidad de almacenamiento, excelentes propiedades de aplicación como muy buena nivelación y tendencia muy reducida a la formación de lágrimas, incluso en caso de grandes espesores de capa. Los lacados multicapa producidos con estos materiales de revestimiento han de presentar un excelente aspecto óptico general y también una alta resistencia a las sustancias químicas, al amarilleo y a la exposición a la intemperie. Tampoco se ha de producir ningún desprendimiento de las capas en el ensayo con chorro de agua. Todas estas ventajas se han de lograr sin que ello implique un aumento de la emisión de compuestos orgánicos.

Los materiales de revestimiento funcionales acuosos de los documentos DE 199 53 445 A1, DE 199 53 203 A1 o DE 199 53 446 A1 también se pueden utilizar como materiales de carga, entre otros usos. No obstante, preferentemente se utilizan como lacas base acuosas. No se sabe si los materiales de revestimiento funcionales acuosos conocidos pueden sustituir como materiales de carga (y, en caso afirmativo, en qué medida) a los materiales de carga de secado en horno habituales y conocidos en el marco de un procedimiento húmedo-sobre-húmedo sin que se produzca ningún desplazamiento del efecto decorativo y/o del tono de color. Además, los materiales de revestimiento funcionales acuosos conocidos no contienen ningún sistema de reticulación independiente soluble y/o dispersable en agua que se reticule parcial o totalmente por sí mismo en y/o sobre la matriz de capas húmedas, en proceso de secado, y/o ya secas, de los materiales de revestimiento funcionales acuosos antes de que el conjunto de las capas se reticule por completo. De las solicitudes de patente tampoco se desprende ninguna indicación que pudiera incitar a los especialistas a añadir un sistema de este tipo a los materiales de revestimiento funcionales acuosos.

Las solicitudes de patente alemana DE 199 04 317 A1 y DE 198 55 125 A1 dan a conocer sistemas acuosos multicomponente basados en poliuretanos que contienen grupos hidroxilo y poliisocianatos. Los sistemas acuosos multicomponente pueden contener ligantes endurecibles por radiación, diluyentes reactivos y fotoiniciadores. De este modo hay dos sistemas de reticulación independientes juntos. Los sistemas acuosos multicomponente también se pueden utilizar como materiales de carga. Sin embargo, debido a su

alta reactividad, los poliuretanos y los poliisocianatos comienzan a reticularse inmediatamente después de la aplicación de tales sistemas acuosos multicomponente, de modo que el endurecimiento con radiación actínica no se puede llevar a cabo de forma que éste haya terminado, esencialmente, antes del endurecimiento térmico completo de la matriz de capas. Por consiguiente, los dos mecanismos de reticulación se desarrollan paralelamente o el endurecimiento con radiación actínica se realiza después del endurecimiento térmico.

El objetivo de la solicitud de patente alemana DE 199 04 317 A1 consistía en poner a disposición sistemas acuosos multicomponente que redujeran o eliminaran el ataque y la destrucción por microorganismos, en particular en casos de almacenamiento prolongado.

El objetivo de la solicitud de patente alemana DE 198 155 125 A1 consistía en poner a disposición sistemas acuosos multicomponente que se pudieran preparar con facilidad, que fueran fácilmente manipulables, pobres en disolventes, a prueba de formación de burbujas, seguros para la aplicación y estables en caso de secado forzado, y que proporcionaran revestimientos mate que no presentaran ningún defecto superficial ni velos grises, sino que fueran estables a la intemperie y resistentes a la gasolina.

Por consiguiente, los especialistas tampoco pueden extraer de estas solicitudes de patente ninguna indicación para utilizar dos sistemas de reticulación diferentes juntos en un material de carga acuoso basado en poliuretano, con el fin de evitar un desplazamiento del efecto decorativo y/o del tono de color al sustituir los lacados de secado en horno convencionales por los materiales de carga acuosos basados en poliuretano.

La reticulación térmica de materiales de revestimiento funcionales mediante grupos cetónicos y grupos hidrazida complementarios es conocida en sí. En las solicitudes de patente alemana anteriormente indicadas no se describe la utilización de estos grupos funcionales reactivos complementarios en materiales de revestimiento funcionales acuosos basados en poliuretano.

El objetivo de la presente invención consiste en poner a disposición un nuevo procedimiento húmedo-sobre-húmedo para la producción de lacados multicapa de coloración y/o de efecto decorativo que presente las ventajas económicas, técnicas y ecológicas del procedimiento dado a conocer en la

solicitud de patente alemana DE 44 38 504 A1 o en la solicitud de patente europea EP 0 871 552 A1 y que permita sustituir los materiales de carga de secado en horno sin un gran gasto en material, aparatos y técnica de procedimiento, y sin que se produzca ningún desplazamiento del efecto decorativo y/o del tono de color en los lacados base acuosos.

Otro objetivo de la presente invención consiste en poner a disposición un nuevo material de revestimiento funcional acuoso que sea extraordinariamente adecuado para la producción de lacados multicapa de coloración y/o de efecto decorativo, y que se pueda utilizar para la producción de capas funcionales, materiales de carga, imprimaciones protectoras contra golpes de piedras, lacados cubrientes lisos y lacados base, pero principalmente capas funcionales. Pero sobre todo, el nuevo material de revestimiento funcional acuoso ha de ser adecuado para el nuevo procedimiento húmedo-sobre-húmedo.

En consecuencia se descubrió el nuevo procedimiento húmedo-sobre-húmedo para la producción de lacados multicapa de coloración y/o de efecto decorativo que incluyen como mínimo una capa funcional y como mínimo un lacado cubriente liso de coloración y/o de efecto decorativo o, como alternativa, al menos un lacado base de coloración y/o de efecto decorativo y al menos un lacado transparente, procedimiento en el que

1) sobre sustratos imprimados o no imprimados se aplican materiales de revestimiento funcionales acuosos, a continuación
2) las capas resultantes de los materiales de revestimiento funcionales acuosos se secan sin endurecerlas por completo,
3) las capas secas (2) de los materiales de revestimiento funcionales acuosos se revisten con lacas cubrientes lisas acuosas, y después
4) las capas (2) y (3) se endurecen conjuntamente, con lo que se obtienen las capas funcionales y los lacados cubrientes lisos;

o como alternativa

(3) las capas secas (2) de los materiales de revestimiento funcionales acuosos se revisten con lacas base acuosas, a continuación
(4) las capas de laca base acuosa (3) resultantes, sin haberlas endurecido por completo, se revisten con lacas transparentes, y después

(5) las capas (2), (3) y (4) se endurecen conjuntamente, con lo que se obtienen las capas funcionales, los lacados base y los lacados transparentes;

o como alternativa

(3) la capa seca (2) de los materiales de revestimiento funcionales acuosos se reviste con lacas base acuosas,
(3) las capas de laca base acuosa (3) y las capas secas (2) resultantes se endurecen conjuntamente, con lo que se obtienen las capas funcionales y los lacados base, y
(4) los lacados base se revisten con lacas transparentes, y después
(5) las capas de laca transparente (4) se endurecen, con lo que se obtienen los lacados transparentes;

caracterizado porque se utilizan materiales de revestimiento funcionales acuosos que contienen

(A) como mínimo un ligante reticulable,
(B) como mínimo un sistema de reticulación independiente soluble y/o dispersable en agua, que se reticula parcial o totalmente por sí mismo en y/o sobre la matriz de las capas húmedas, en proceso de secado y/o ya secas (2) de los materiales de revestimiento funcionales acuosos antes de que los ligantes (A) se reticulen por completo, y
(C) como mínimo un pigmento.

y donde el sistema de reticulación (B) contiene o comprende

(B1) al menos un componente que contiene, en promedio por molécula, al como mínimo dos grupos ceto y
(B2) al menos un componente que contiene, en promedio por molécula, como mínimo dos grupos hidrazida; y/o
(B3) al menos un componente que contiene, en promedio por molécula, como mínimo dos grupos ceto y como mínimo dos grupos hidrazida,

En lo sucesivo, el nuevo procedimiento húmedo-sobre-húmedo para la producción de lacados multicapa de coloración y/o de efecto decorativo se denominará procedimiento según la invención.

Además se descubrieron los nuevos materiales de revestimiento funcionales acuosos que contienen

(A) como mínimo un ligante reticulable,
(B) como mínimo un sistema de reticulación independiente soluble y/o dispersable en agua, que se reticula parcial o totalmente por sí mismo en y/o sobre la matriz de las capas húmedas, en proceso de secado y/o ya secas (2) de los materiales de revestimiento funcionales acuosos antes de que los ligantes (A) se reticulen por completo, y
(C) como mínimo un pigmento,

y donde el sistema de reticulación (B) contiene o comprende

(B1) al menos un componente que contiene, en promedio por molécula, al como mínimo dos grupos ceto y
(B2) al menos un componente que contiene, en promedio por molécula, como mínimo dos grupos hidrazida; y/o
(B3) al menos un componente que contiene, en promedio por molécula, como mínimo dos grupos ceto y como mínimo dos grupos hidrazida,

En lo sucesivo, los nuevos materiales de revestimiento funcionales acuosos se denominarán materiales de revestimiento funcionales según la invención.

La descripción indica otros objetos de la invención.

En vista del estado actual de la técnica, resultó sorprendente y no previsible por los especialistas que el objetivo que servía de base a la invención se pudiera resolver con ayuda del procedimiento según la invención, en particular con ayuda de los materiales de revestimiento funcionales según la invención. De forma especial sorprendió el hecho de que los desplazamientos del efecto decorativo y/o del tono de color de lacados base acuosos, que eran frecuentes al sustituir los materiales de carga de secado en horno convencionales por materiales de revestimiento funcionales acuosos basados en poliuretano, se pudieran reducir significativamente mediante la adición de un

sistema de reticulación independiente soluble y/o dispersable en agua que se puede reticular parcial o totalmente por sí mismo en y/o sobre la matriz de las capas húmedas, en el proceso de secado y/o ya secas, de materiales de revestimiento funcionales acuosos antes de que los ligantes (A) se reticulen por completo. Sobre todo sorprendió que el procedimiento según la invención y en particular los materiales de revestimiento funcionales según la invención proporcionaran capas funcionales que presentaban una alta resistencia a los golpes de piedras, incluso con espesores de capa inusualmente pequeños para materiales de carga. Las nuevas capas funcionales presentaban una excelente adherencia entre las imprimaciones y los lacados base acuosos.

El procedimiento según la invención sirve para producir lacados multicapa de coloración y/o de efecto decorativo sobre sustratos imprimados o no imprimados.

Los nuevos lacados multicapa de coloración y/o de efecto decorativo contienen como mínimo una capa funcional y como mínimo un lacado cubriente liso de coloración y/o de efecto decorativo o, como alternativa, al menos un lacado base de coloración y/o de efecto decorativo y al menos un lacado transparente.

Las capas funcionales en el sentido de la presente invención son lacados de material de carga en el sentido de la solicitud de patente alemana DE 44 38 504 A1 o la solicitud de patente europea EP 0 871 552 A1, que presentan una alta resistencia a los golpes de piedras, incluso con espesores de capa inusualmente pequeños, y además frecuentemente también contribuyen a la coloración y/o al efecto decorativo.

Como sustratos entran en consideración todos aquellos cuya superficie no se deteriore por la aplicación de calor y/o radiación actínica durante el endurecimiento de las capas que se encuentran sobre ellos. Preferentemente, los sustratos consisten en metales, plásticos, madera, cerámica, piedra, material textil, materiales compuestos de fibras, cuero, vidrio, fibras de vidrio, lana de vidrio y lana mineral, materiales de construcción aglomerados de mineral y resina, como placas de yeso y cemento o tejas, y también elementos compuestos de estos materiales.

Por consiguiente, el procedimiento según la invención y los materiales de revestimiento funcionales según la invención no sólo son adecuados para ser

aplicados en los campos del lacado en serie y de reparación de automóviles, sino que también entran en consideración para el revestimiento de interiores y exteriores de edificios y de puertas, ventanas y muebles, para el lacado industrial, incluyendo *Coil Coating*, *Container Coating* y la impregnación y/o revestimiento de componentes electrónicos, y también para el lacado de electrodomésticos, incluyendo aparatos domésticos, calderas de calefacción y radiadores. En el marco de los lacados industriales es adecuado para el lacado de prácticamente todos los elementos y objetos de uso privado o industrial, como aparatos domésticos, piezas pequeñas de metal como tornillos y tuercas, tapacubos, llantas, embalajes o componentes electrotécnicos como devanados de motor o de transformador.

En caso de sustratos conductores eléctricos se pueden emplear las imprimaciones producidas de forma usual y conocida a partir de lacas de inmersión electroforética. Para ello entran en consideración lacas de inmersión electroforética tanto anódicas como catódicas, pero principalmente lacas de inmersión electroforética catódicas. Pero también pueden presentar una capa de laca de inmersión electroforética precipitada catódicamente que no está endurecida térmicamente, sino que sólo está seca o endurecida parcialmente. En ese caso, el lacado de inmersión electroforética o la capa de laca de inmersión electroforética se pueden revestir con los materiales de revestimiento funcionales según la invención o los materiales de revestimiento funcionales a utilizar según la invención. Éstos se pueden endurecer después junto con la capa de laca de inmersión electroforética (procedimiento húmedo-sobre-húmedo).

En la solicitud de patente japonesa 1975-142501 (publicación para información de solicitud de patente japonesa JP 52-065534 A2, Chemical Abstracts Referat nº 87: 137427) o en los documentos de patente US 4,375,498 A1, US 4,537,926 A1, US 4,761,212 A1, EP 0 529 335 A1, DE 41 25 459 A1, EP 0 595 186 A1, EP 0 074 634 A1, EP 0 505 445 A1, DE 42 35 778 A1, EP 0 646 420 A1, EP 0 639 660 A1, EP 0 817 648 A1, DE 195 12 017 C1, EP 0 192 113 A2, DE 41 26 476 A1 o WO 98/07794 se describen ejemplos de lacas de inmersión electroforética catódicas adecuadas y, en caso dado, de procedimientos húmedo-sobre-húmedo en los que se incluyen capas de laca de inmersión electroforética.

En caso de superficies de plástico no funcionalizadas y/o apolares, éstas se pueden someter a un tratamiento previo de forma conocida, como plasma o llameado, o se pueden proveer de una hidroimprimación, antes de su revestimiento.

En el primer paso del procedimiento según la invención sobre un sustrato se aplica como mínimo y principalmente un material de revestimiento funcional según la invención.

El material de revestimiento funcional según la invención contiene como mínimo y principalmente un ligante (A). La composición material de los ligantes (A) no está limitada. Además los ligantes (A) pueden ser oligómeros o polímeros.

Por oligómeros se entienden resinas que contienen como mínimo de 2 a 15 unidades monoméricas en su molécula. Por polímeros se entienden resinas que contienen como mínimo 10 unidades monoméricas repetidas en su molécula. Para más detalles con respecto a estos términos, véase Römpp Lexikon Lacke und Druckfarben, Georg Thieme Verlag, Stuttgart, New York, 1998, Oligomere, página 425.

Preferentemente, los ligantes (A) se seleccionan de entre el grupo consistente en (co)polímeros endurecibles o reticulables físicamente, térmicamente, con radiación actínica o térmicamente y con radiación actínica, estructurados estadísticamente, de forma alterna y/o a modo de bloque, lineales y/o ramificados y/o formados a modo de peine, de monómeros etilénicamente insaturados, y resinas de poliadición y resinas de policondensación. Para más detalles con respecto a estos conceptos, véase Römpp Lexikon Lacke und Druckfarben, Georg Thieme Verlag, Stuttgart, New York, 1998, página 457, Polyaddition y Polyadditionsharze (Polyaddukte), y páginas 463 y 464 Polykondensate, Polykondensation yPolykondensationsharze.

(Co)polímeros (A) adecuados son, por ejemplo, copolímeros de (met)acrilato y polivinil ésteres parcialmente saponificados, en particular copolímeros de (met)acrilato.

Como ejemplos de resinas de poliadición y/o resinas de policondensación (A) adecuadas se mencionan: poliésteres, alquidas, poliuretanos, polilactonas,

policarbonatos, poliéteres, aductos de resina epóxido-amina, poliureas, poliamidas o poliimidas.

Entre éstos, son ventajosos los poliuretanos (A), por lo que se utilizan de forma preferente. De forma especialmente preferente se eligen los poliuretanos que forman parte del grupo consistente en poliuretanos saturados, insaturados e injertados con compuestos olefínicamente insaturados, estabilizados de forma iónica o no iónica y también en forma iónica y no iónica.

Los poliuretanos (A) son conocidos en sí y se describen detalladamente por ejemplo en

- la solicitud de patente alemana DE 199 14 896 A1, columna 1, renglones 29 a 49; desde la columna 4, renglón 23, hasta la columna 11, renglón 5; y desde la columna 19, renglón 12, hasta la columna 20, renglón 6;
- la solicitud de patente alemana DE 44 38 504 A1, desde la página 2, renglón 58, hasta la página 4, renglón 40, junto con la página 5, renglón 24, hasta la página 7, renglón 33;
- la solicitud de patente alemana DE 199 04 624 A1, desde la página 2, renglón 35, hasta la página 5, renglón 46, junto con la página 7, renglón 36, hasta la página 8, renglón 14;
- la solicitud de patente alemana DE 41 07 136 A1, desde la página 2, renglón 23, hasta la página 4, renglón 35, junto con la página 5, renglones 23 a 59;
- la solicitud de patente alemana DE 199 04 317 A1, desde la página 9, renglón 44, hasta la página 12, renglón 11, junto con la página 16, renglón 58, hasta la página 17, renglón 2.

Para más detalles, véanse también las solicitudes de patente alemana citadas en la introducción.

El contenido de ligantes (A) en los materiales de revestimiento funcionales según la invención puede variar dentro de amplios márgenes y se rige por las necesidades de cada caso individual. Preferentemente, dicho contenido oscila entre el 10 y el 80, preferiblemente entre el 15 y el 78, en especial entre el 20 y el 76, de forma totalmente preferente entre el 25 y el 74 y en particular entre el 30 y el 72% en peso, en cada caso con respecto al contenido de sólidos del material de revestimiento funcional.

Los materiales de revestimiento funcionales según la invención contienen además como mínimo y principalmente un sistema de reticulación independiente soluble y/o dispersable en agua (B), comprendiendo o conteniendo el sistema de reticulación (B)

(B1) al menos un componente que contiene, en promedio por molécula, al como mínimo dos grupos ceto y
(B2) al menos un componente que contiene, en promedio por molécula, como mínimo dos grupos hidrazida; y/o
(B3) al menos un componente que contiene, en promedio por molécula, como mínimo dos grupos ceto y como mínimo dos grupos hidrazida,

En el marco de la presente invención, el concepto independiente significa que el sistema de reticulación se desarrolla independientemente o de forma esencialmente independiente de la reticulación del ligante (A). Es esencial que el sistema de reticulación independiente (B) se reticule parcial o totalmente por sí mismo en y/o sobre la matriz de las capas húmedas, en el proceso de secado y/o ya secas, de los materiales de revestimiento funcionales según la invención antes de que los ligantes (A), en particular los poliuretanos (A), se reticulen por completo, para reticular así totalmente el conjunto de las capas.

El sistema de reticulación independiente (B) a utilizar según la invención puede presentar cualquier composición siempre que satisfaga la condición esencial de la invención. Dicho de otro modo: el sistema de reticulación independiente (B) a utilizar según la invención se puede elegir de acuerdo con la composición de los materiales de revestimiento funcionales acuosos en base a los ligantes (A) anteriormente descritos, en particular los poliuretanos (A).

El sistema de reticulación independiente (B) es un sistema de reticulación endurecible térmicamente. Además de los grupos ceto conocidos, el sistema de reticulación independiente (B) también presenta al menos uno de los grupos funcionales reactivos complementarios descritos más abajo para la reticulación térmica y/o al menos uno de los grupos funcionales reactivos descritos más abajo, conteniendo estos al menos uno de los grupos un componente endurecible activable con radiación actínica. Esto grupos funcionales reactivos conocidos facilitan así la reticulación del sistema independiente de reticulación (B) con la matriz de las capas desde la distribución funcional de los materiales de acuerdo con la invención.

Preferentemente, como radiación actínica se utiliza radiación electromagnética, preferentemente infrarrojo cercano (IRC), luz visible, radiación UV o radiación X, en particular radiación UV, y/o radiación corpuscular, en particular haz electrónico.

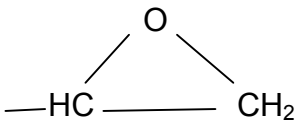
El sistema de reticulación independiente (B) es autorreticulble o reticulable por reticulación externa.

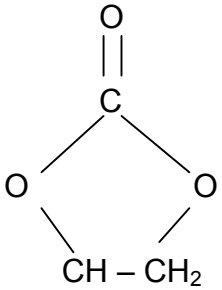
En el marco de la presente invención, el concepto autorreticulante designa la propiedad del sistema de reticulación (B) según la invención para experimentar reacciones de reticulación consigo mismo. Para ello, como mínimo uno los componentes debe contener previamente los dos tipos de grupos funcionales reactivos complementarios necesarios para una reticulación, o grupos funcionales reactivos que puedan reaccionar consigo mismos. En cambio, con el concepto reticulable por reticulación externa se designan aquellos sistemas de reticulación independientes (B) en los que uno de los tipos de grupos funcionales reactivos complementarios se encuentra en un ligante y el otro tipo se encuentra en un endurecedor o reticulante. Para más detalles, véase Römpp Lexikon Lacke und Druckfarben, Georg Thieme Verlag, Stuttgart, New York, 1998, Härtung, páginas 274 a 276, en particular página 275, parte inferior.

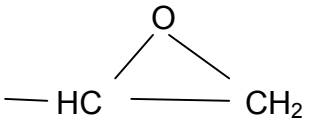
La siguiente sinopsis muestra ejemplos de grupos funcionales reactivos complementarios adecuados a utilizar según la invención. En la sinopsis, la variable R representa un grupo alifático acíclico o cíclico, un grupo aromático y/o aromático-alifático (aralifático); las variables R y R representan grupos alifáticos iguales o diferentes o están unidas entre sí formando un anillo alifático o heteroalifático.

Sinopsis: Ejemplos de grupos funcionales complementarios

Ligante	**y/o**	**Reticulante**
Reticulante	**y**	**Ligante**
-SH		-C(O)-OH
$-NH_2$		-C(O)-O-C(O)-
-OH		-NCO
$-O-(CO)-NH-(CO)-NH_2$		-NH-C(O)-OR
$-O-(CO)-NH_2$		$-CH_2-OH$
>NH		$-CH_2-O-R$
		$-NH-CH_2-O-R$
		$-NH-CH_2-OH$
		$-N(-CH_2-O-R)_2$
		$-NH-C(O)-CH(-C(O)OR)_2$
		-NH-C(O)-CH(-C(O)OR)(-C(O)-R)
		-NH-C(O)-NR'R''
		$>Si(OR)_2$





-C(O)-OH	
	-C(O)-N(CH_2-CH_2-OH)$_2$

-O-C(O)-CR^5=CH_2	-OH
-O-CR=CH_2	-NH_2
	-C(O)-CH_2-C(O)-R
	-CH=CH_2

La elección de los grupos funcionales reactivos complementarios se rige por el intervalo de temperaturas en el que tiene lugar el endurecimiento completo de la matriz de las capas de los materiales de revestimiento funcionales según la invención, que también incluye los ligantes (A), en particular los poliuretanos (A). El endurecimiento térmico del sistema de reticulación independiente (B) se desarrolla a temperaturas más bajas ya que los materiales de revestimiento funcionales según la invención consisten en materiales de revestimiento funcionales endurecibles térmicamente o térmicamente y con radiación actínica. Por consiguiente, los especialistas pueden elegir los grupos funcionales reactivos complementarios adecuados en cada caso para los grupos de un determinado material de revestimiento funcional según la invención, basándose en sus conocimientos técnicos generales y en caso dado recurriendo a sencillos ensayos orientativos.

Por ejemplo en

- la solicitud de patente alemana DE 199 30 067 A1, página 3, renglones 23 a 56, junto con página 4, renglón 23, hasta la página 7, renglón 19; página 7, renglón 20; página 9, renglón 20; página 9, renglones 21 a 29; desde la página 9, renglón 49, hasta la página 11, renglón 37; página 11, renglones 38 a 68;

página 12, renglones 30 a 55; y desde la página 16, renglón 50, hasta la página 17, renglón 13;

- la solicitud de patente alemana DE 199 14 896 A1, desde la columna 11, renglón 6, hasta la columna 13, renglón 55;
- la solicitud de patente alemana DE 199 04 317 A1, desde la página 3, renglón 64, hasta la página 2, renglón 2, junto con página 4, renglón 7, hasta la página 9, renglón 43; y página 15, renglones 33 a 49, junto con página 16, renglones 30 a 45; o
- la solicitud de patente alemana DE 198 18 735 A1, columna dos; páginas 21 a 46; desde la columna 3 hasta la columna 6, renglón 33; y desde la columna 6, renglón 55, hasta la columna 7, renglón 35,

se describen detalladamente ejemplos de componentes adecuados para los sistemas de reticulación independientes (B) endurecibles térmicamente o térmicamente y con radiación actínica a utilizar según la invención, los cuales contienen los grupos funcionales reactivos complementarios anteriormente descritos.

El endurecimiento con radiación actínica tiene lugar con ayuda de grupos funcionales reactivos que contienen como mínimo y principalmente un enlace activable con radiación actínica.

En el marco de la presente invención, por el concepto enlace activable con radiación actínica se entiende un enlace que se vuelve reactivo al ser irradiado con radiación actínica y experimenta reacciones de polimerización y/o reacciones de reticulación, que se desarrollan por mecanismos radicales y/o iónicos, con otros enlaces activados de su misma clase. Enlaces adecuados son, por ejemplo, enlaces simples carbono-hidrógeno o enlaces simples o dobles carbono-carbono, carbono-oxígeno, carbono-nitrógeno, carbono-fósforo o carbono-silicio. Entre éstos, los enlaces dobles carbono-carbono son especialmente ventajosos y por ello se utilizan de forma totalmente preferente según la invención. Para abreviar, en lo sucesivo se denominarán enlaces dobles.

En consecuencia, el grupo preferente según la invención contiene un enlace doble, o dos, tres o cuatro enlaces dobles. Si se utiliza más de un enlace doble, los enlaces dobles pueden estar conjugados. No obstante, de acuerdo con la invención resulta ventajoso que los enlaces dobles estén aislados, en particular cada uno de ellos individualmente en posición terminal, en el grupo en

cuestión. De acuerdo con la invención resulta especialmente ventajoso utilizar dos enlaces dobles y en particular un enlace doble.

Grupos adecuados son, por ejemplo, grupos (met)acrilato, etacrilato, crotonato, cinamato, vinil éter, vinil éster, diciclopentadienilo, norbornenilo, isoprenilo, isopropenilo, alilo o butenilo; grupos diciclopentadienil, norbornenil, isoprenil, isopropenil, alil o butenil éter, o grupos diciclopentadienil, norbornenil, isoprenil, isopropenil, alil o butenil éster, pero principalmente grupos acrilato.

En la solicitud de patente alemana DE 197 36 083 A1, desde la página 7, renglón 3, hasta la página 8, renglón 38, se describen detalladamente ejemplos de componentes adecuados para sistemas de reticulación independientes (B) endurecibles con radiación actínica.

La elección de los sistemas de reticulación independientes (B) endurecibles con radiación actínica se rige sobre todo por el rango de longitudes de onda a la que se activen los enlaces activables con radiación actínica. Este rango de longitudes de onda ha de estar fuera del rango en el que se endurecen los materiales de revestimiento funcionales según la invención. Por consiguiente, los especialistas pueden elegir fácilmente los sistemas de reticulación independientes (B) endurecibles con radiación actínica adecuados para un determinado material de revestimiento funcional según la invención endurecible con radiación actínica basándose en sus conocimientos técnicos generales, y en caso dado recurriendo a sencillos ensayos orientativos.

El sistema de reticulación independiente (B) reticulable por reticulación externa contiene como mínimo un componente (B1) que incluye un promedio estadístico de como mínimo dos, preferentemente como mínimo tres, grupos cetónicos en la molécula. Además, el sistema de reticulación independiente (B) reticulable por reticulación externa contiene como mínimo un componente (B2) que contiene un promedio estadístico de como mínimo dos grupos hidrazida en su molécula. El sistema de reticulación independiente (B) reticulable por reticulación externa consiste en un componente (B1) y un componente (B2). La proporción entre ambos componentes (B1) y (B2) puede variar dentro de amplios márgenes y se rige por la funcionalidad de los dos componentes complementarios.

Preferentemente, el componente (B1) se elige entre el grupo consistente en oligómeros y polímeros que contienen grupos cetónicos terminales o

laterales o terminales y laterales. Algunos oligómeros y polímeros adecuados se derivan del tipo de polímeros anteriormente descrito en relación con los ligantes (A), siendo especialmente ventajosos los copolímeros de (met)acrilato (B1), por lo que éstos se utilizan de forma especialmente preferente.

Preferentemente, los componentes (B2) se seleccionan de entre el grupo consistente en compuestos de bajo peso molecular con como mínimo dos grupos hidrazida y también oligómeros y polímeros que contienen grupos hidrazida terminales o laterales o terminales y laterales. Algunos oligómeros y polímeros adecuados se derivan del tipo de polímero descrito más abajo. Preferentemente se utilizan aquellos compuestos de bajo peso molecular con dos grupos hidrazida en su molécula.

Compuestos de bajo peso molecular con dos grupos hidrazida adecuados son, por ejemplo, dihidrazidas de ácidos dicarboxílicos orgánicos como ácido ftálico, tereftálico, naftalenodicarboxílico, ácido 1,2-, 1,3- o 1,4-ciclohexanodioico, ácido sebácico o ácido adípico. De forma especialmente preferente se utiliza hidrazida de ácido adípico.

En otra forma de realización, los sistemas de reticulación independientes (B) autorreticulables contienen como mínimo un componente (B3) seleccionado de entre el grupo consistente en oligómeros y polímeros que contienen en su molécula un promedio estadístico de como mínimo dos, principalmente como mínimo tres, grupos cetónicos terminales o laterales o terminales y laterales y como mínimo dos, principalmente como mínimo tres, grupos hidrazida terminales o laterales o terminales y laterales, o consisten en dicho componente (B3).

Los sistemas de reticulación independientes (B) son sustancias comerciales disponibles vendidas por ejemplo en forma de dispersiones acuosas bajo la marca Acronal®, en particular Acronal® A 603 o A 627, o la marca Luhydran®, en particular Luhydran® LR 8950 u 8975, de la firma BASF S.A.; bajo la marca Viacryl®, en particular Viacryl® VSC 6270, 6286 ó 6295, de la firma Solutia; o bajo la marca Setalux®, en particular Setalux® 6810 AQ-25 o XL 1141, de la firma Akzo. Las dispersiones acuosas se reticulan principalmente con dihidrazida de ácido adípico. En general, las dispersiones acuosas presentan un contenido de hidrazida de ácido adípico de hasta un 10% en peso con respecto al contenido de sólidos de las dispersiones acuosas.

El contenido de los sistemas de reticulación independientes (B) en los materiales de revestimiento funcionales según la invención puede variar dentro de amplios márgenes y se rige por las necesidades de cada caso individual. Preferentemente, los materiales de revestimiento funcionales según la invención contienen entre un 1 y un 50, preferiblemente entre un 2 y un 48, en especial entre un 3 y un 44, de forma totalmente preferente entre un 4 y un 42 y en particular entre un 5 y un 40% en peso de (B), en cada caso con respecto al contenido de sólidos.

Los materiales de revestimiento funcionales según la invención contienen como mínimo un pigmento (C).

Preferentemente, los pigmentos (C) se seleccionan de entre el grupo consistente en pigmentos de coloración y/o de efecto decorativo, fluorescentes, conductores eléctricos y protectores magnéticos, polvos metálicos, materiales de carga orgánicos e inorgánicos, transparentes u opacos, y nanopartículas.

El contenido de pigmentos (C) en los materiales de revestimiento funcionales según la invención puede variar dentro de amplios márgenes. Preferentemente, dicho contenido se elige de tal modo que la proporción cuantitativa de pigmentos (C) con respecto a ligantes (A) y con respecto a los oligómeros y polímeros dado el caso presentes en los sistemas de reticulación independientes (B) oscile entre 0,1:1 y 3:1, preferiblemente entre 0,2:1 y 2,8:1, en especial entre 0,3:1 y 2,5:1, de forma totalmente preferente entre 0,3:1 y 2:1, y en particular entre 0,3:1 y 1,5:1.

Pigmentos de efecto decorativo adecuados son, por ejemplo, pigmentos de copos metálicos como bronces de aluminio comerciales, bronces de aluminio cromados según el documento DE 36 36 183 A1 y bronces de acero fino comerciales, y también pigmentos de efecto decorativo no metálicos, por ejemplo pigmentos de brillo perlino o de interferencia, pigmentos de efecto decorativo en forma de copos basados en óxido de hierro, que presentan un tono de color desde rosa hasta rojo castaño, o pigmentos de efecto decorativo de cristal líquido. Para más detalles, véase Römpp Lexikon Lacke und Druckfarben, Georg Thieme Verlag, 1998, página 176, Effektpigmente y páginas 380 y 381 Metalloxid-Glimmer-Pigmente hasta Metallpigmente, y las patentes y solicitudes de patente DE 36 36 156 A1, DE 37 18 446 A1, DE 37 19 804 A1, DE 39 30 601 A1, EP 0 068 311 A1, EP 0 264 843 A1, EP 0 265 820 A1, EP 0 283 852 A1, EP 0 293 746 A1, EP 0 417 567 A1, US 4,828,826 A o US 5,244,649 A.

Como ejemplos de pigmentos de coloración inorgánicos adecuados se mencionan: pigmentos blancos como dióxido de titanio, blanco de cinc, sulfuro de cinc o litopón; pigmentos negros como hollín, negro de ferromanganeso o negro de espinela; pigmentos de color como óxido de cromo, verde de hidrato de óxido de cromo, verde cobalto o verde ultramar, azul cobalto, azul ultramar o azul de manganeso, violeta ultramar o violeta de cobalto y manganeso, rojo de óxido de hierro, sulfoseleniuro de cadmio, rojo de molibdato o rojo ultramar; marrón de óxido de hierro, marrón mixto, fases de espinela y corindón y naranja de cromo; o amarillo de óxido de hierro, amarillo níquel-titanio, amarillo cromo-titanio, sulfuro de cadmio, sulfuro de cadmio-cinc, amarillo de cromo o vanadato de bismuto.

Como ejemplos de pigmentos de coloración orgánicos adecuados se mencionan: pigmentos monoazoicos, pigmentos bisazoicos, pigmentos de antraquinona, pigmentos de benzimidazol, pigmentos de quinacridona, pigmentos de quinoftalona, pigmentos de dicetopirrolopirrol, pigmentos de dioxazina, pigmentos indantrona, pigmentos de isoindolina, pigmentos de isoindolinona, pigmentos azometina, pigmentos tioíndigo, pigmentos de complejos metálicos, pigmentos de perinona, pigmentos de perileno, pigmentos de ftalocianina o negro de anilina.

Para más detalles, véase Römpp Lexikon Lacke und Druckfarben, Georg Thieme Verlag, 1998, páginas 180 y 181 desde Eisenblau-Pigmente hasta Eisenoxidschwarz, páginas 451 a 453 desde Pigmente hasta Pigmentvolumenkonzentration, página 563 Thioindigo-Pigmente, página 567 Titandioxid-Pigmente, páginas 400 y 467 Natürlich vorkommende Pigmente, página 459 Polycyclische Pigmente, página 52 Azomethin-Pigmente, Azopigmente, y página 379 Metallkomplex-Pigmente.

Pigmentos fluorescentes (pigmentos luminosos a la luz diurna) son, por ejemplo, pigmentos bis(azometina).

Pigmentos conductores eléctricos adecuados son, por ejemplo, pigmentos de dióxido de titanio/óxido de cinc.

Pigmentos protectores magnéticos son, por ejemplo, pigmentos basados en óxidos de hierro o dióxido de cromo.

Polvos metálicos adecuados son, por ejemplo, polvos de metales y aleaciones de metales de aluminio, cinc, cobre, bronce o latón.

Como ejemplos de materiales de carga orgánicos e inorgánicos adecuados se mencionan: creta, sulfatos de calcio, sulfato de bario, silicatos como talco, mica o caolín, ácidos silícicos, óxidos como hidróxido de aluminio o hidróxido de magnesio, o materiales de carga orgánicos como polvos de plástico, en particular de poliamida o poliacrilonitrilo. Para más detalles, véase Römpp Lexikon Lacke und Druckfarben, Georg Thieme Verlag, 1998, páginas 250 y siguientes, Füllstoffe.

Cuando se ha de mejorar la resistencia al rayado de los revestimientos producidos con las lacas en polvo según la invención, preferentemente se utiliza mica y talco.

También resulta ventajoso utilizar mezclas de materiales de carga inorgánicos en forma de copos, como talco o mica, y materiales de carga inorgánicos que no se encuentran en forma de copos, como creta, dolomita, sulfatos de calcio o sulfato de bario, ya que de este modo se pueden ajustar muy bien la viscosidad y el comportamiento de flujo.

Materiales de carga transparentes adecuados son, por ejemplo, aquellos basados en dióxido de silicio, óxido de aluminio u óxido de circonio.

Las nanopartículas adecuadas se seleccionan de entre el grupo consistente en nanopartículas hidrófilas e hidrófobas, sobre todo hidrófilas, basadas en dióxido de silicio, óxido de aluminio, óxido de cinc, óxido de circonio y poliácidos y heteropoliácidos de metales de transición, preferentemente de molibdeno y wolframio, con un tamaño de partícula primaria < 50 nm, preferentemente de 5 a 50 nm, en particular de 10 a 30 nm. Preferentemente, las nanopartículas hidrófilas no tienen ningún efecto de mateado. De forma especialmente preferente se utilizan nanopartículas basadas en dióxido de silicio.

De forma totalmente preferente se utilizan dióxidos de silicio pirógenos hidrófilos cuyos aglomerados y cuerpos de agregación tienen una estructura en forma de cadena y que se pueden preparar mediante hidrólisis a llama de tetracloruro de silicio en una llama de gas detonante. Éstos son vendidos, por ejemplo, por la firma Degussa bajo la marca Aerosil®. De forma totalmente

preferente también se utilizan silicatos solubles precipitados, como nanohectorita, vendidos, por ejemplo, por la firma Südchemie bajo la marca Optigel® o por la firma Laporte bajo la marca Laponite®.

Los materiales de revestimiento funcionales según la invención pueden contener además como mínimo un aditivo (D) como los utilizados habitualmente en el campo de los materiales de revestimiento funcionales.

Aditivos adecuados son, por ejemplo, colorantes solubles en dispersión molecular, protectores solares como absorbentes UV y captadores de radicales reversibles (HALS); antioxidantes; disolventes orgánicos de bajo y alto punto de ebullición (largos); agentes de desgasificación; humectantes; emulsionantes; aditivos de deslizamiento (*slip*); inhibidores de polimerización; catalizadores para la reticulación; iniciadores radicales termolábiles; diluyentes reactivos endurecibles térmicamente y con radiación actínica; agentes de adherencia; agentes de nivelación; agentes auxiliares filmógenos; agentes auxiliares de reología (espesantes); agentes de apresto ignífugo; inhibidores de corrosión; ceras; desecantes; biocidas y/o agentes de mateado; tal como se describen detalladamente por ejemplo en el manual Lackadditive de Johan Bieleman, Wiley-VCH, Weinheim, New York, 1998, o en la solicitud de patente alemana DE 199 14 896 A1, desde la columna 14, renglón 26, hasta la columna 15, renglón 46.

La preparación de los materiales de revestimiento funcionales según la invención no presenta ninguna particularidad en cuanto a su metodología, sino que tiene lugar mezclando los componentes anteriormente descritos en los dispositivos de mezcla habituales y conocidos, como recipientes de agitación, ultraturrax, aparatos de disolución en línea, extrusoras o amasadoras.

La aplicación de los materiales de revestimiento funcionales según la invención tampoco presenta ninguna particularidad en cuanto a su metodología, sino que se puede llevar a cabo mediante todos los métodos de aplicación habituales, por ejemplo aplicación por pulverización, aplicación a rasqueta, a brocha, por vertido, por inmersión, aplicación gota a gota o aplicación a rodillo. Preferentemente se utilizan métodos de aplicación por pulverización, por ejemplo pulverización por aire a presión, pulverización sin aire, de alta rotación, aplicación por pulverización electrostática (ESTA), en caso dado junto con aplicación por pulverización en caliente, por ejemplo pulverización con aire caliente. Evidentemente, estos métodos de aplicación también se pueden utilizar

para la aplicación de las lacas cubrientes lisas, las lacas base acuosas y las lacas transparentes.

Después de la aplicación, las capas de los materiales de revestimiento funcionales según la invención se secan sin endurecerlas por completo. Para ello se emplean preferentemente temperaturas de 20 a 80, en especial de 20 a 70 y en particular de 20 a 65ºC. El secado se puede reforzar mediante corrientes de aire laminares. Preferentemente se emplean tiempos de secado de 30 segundos a dos horas, en especial de un minuto a una hora y en particular de un minuto a 45 minutos.

De acuerdo con la invención, durante este paso de procedimiento el sistema de reticulación independiente (B) soluble y/o dispersable en agua se reticula parcial o completamente sobre y/o en la matriz de las capas húmedas, en el proceso de secado y/o ya secas, antes de que se reticulen por completo los ligantes (A). Si los sistemas de reticulación independientes (B) son endurecibles adicional o exclusivamente con radiación actínica, las capas se irradian con radiación actínica.

Para el endurecimiento con radiación actínica entran en consideración fuentes de radiación tales como lámparas de vapor de mercurio a alta o baja presión, en caso dado están dotadas de plomo para abrir una ventana de radiación hasta 405 nm, o fuentes de haz electrónico. En la solicitud de patente alemana DE 198 18 735 A1, columna 10, renglones 31 a 61, se describen otros ejemplos de procedimientos y dispositivos adecuados para el endurecimiento con radiación actínica.

En el curso posterior del procedimiento según la invención, la capa seca del material de revestimiento funcional según la invención se reviste con como mínimo y principalmente una laca cubriente lisa acuosa, con lo que se obtiene una capa de laca cubriente lisa. Para ello se pueden utilizar los métodos de aplicación anteriormente descritos. En las solicitudes de patente mencionadas en la introducción, en particular en la solicitud de patente alemana DE 199 14 896 A1, columna 1, renglones 29 a 49, se describen ejemplos de lacas cubrientes lisas acuosas adecuadas. A continuación, la capa de laca cubriente lisa y la capa seca, y en caso dado también la capa de laca de inmersión electroforética seca, se endurecen conjuntamente de forma térmica o térmica y con radiación actínica. Para ello se utilizan los procedimientos de endurecimiento anteriormente descritos. El endurecimiento térmico puede tener

lugar en hornos de ventilación forzada habituales y conocidos o con ayuda de lámparas IR. De este modo se obtiene un lacado multicapa que incluye como mínimo y principalmente una capa funcional y como mínimo y principalmente un lacado cubriente liso de coloración y/o de efecto decorativo.

Como alternativa, en el curso posterior del procedimiento según la invención, la capa seca se reviste con como mínimo y principalmente una laca base acuosa, con lo que se obtiene una capa de laca base acuosa. En las solicitudes de patente mencionadas en la introducción, en particular en la solicitud de patente alemana DE 199 14 896 A1, columna 1, renglones 29 a 49, se describen ejemplos de lacas base acuosas adecuadas. A continuación, la capa de laca base acuosa se seca sin endurecerla por completo. Para ello se pueden emplear los métodos de secado anteriormente descritos.

En el curso posterior del procedimiento según la invención, sobre la capa de laca base acuosa seca se aplica como mínimo y principalmente una laca transparente, con lo que se obtiene una capa de laca transparente. En las solicitudes de patente mencionadas en la introducción, en particular en la solicitud de patente alemana DE 199 14 896 A1, desde la columna 17, renglón 57, hasta la columna 18, renglón 30, se describen ejemplos de lacas transparentes adecuadas. Siempre que no se trate de lacas en polvo se pueden utilizar los procedimientos de aplicación anteriormente descritos. Por ejemplo, en la información de producto de la firma Lacke + Farben AG, Pulverlacke, 1990, se describen ejemplos de procedimientos de aplicación adecuados para lacas en polvo.

A continuación, la capa seca del material de revestimiento funcional según la invención, la capa de laca base acuosa y la capa de laca transparente, y también en caso dado la capa de laca de inmersión electroforética, se endurecen preferentemente de forma térmica o de forma térmica y con radiación actínica, pudiendo utilizarse los procedimientos y dispositivos anteriormente descritos. De este modo se obtiene un lacado multicapa de coloración y/o de efecto decorativo según la invención que incluye como mínimo una capa funcional, como mínimo un lacado base acuoso de coloración y/o de efecto decorativo y como mínimo un lacado transparente.

En otra variante del procedimiento según la invención, la capa seca del material de revestimiento funcional según la invención y la capa de laca base acuosa se endurecen conjuntamente. A continuación, sobre el lacado base

acuoso resultante se aplica como mínimo una laca transparente y acto seguido se endurecen la capa o las capas de laca transparente resultantes, pudiendo utilizarse los procedimientos y dispositivos anteriormente descritos. De este modo también se obtiene un lacado multicapa de coloración y/o de efecto decorativo según la invención con la estructura anteriormente descrita.

Los lacados multicapa de coloración y/o de efecto decorativo según la invención producidos con ayuda del procedimiento según la invención presentan una excelente nivelación, una superficie lisa uniforme, una alta adherencia entre capas y excelentes propiedades ópticas (aspecto). En comparación con los lacados multicapa de coloración y/o de efecto decorativo que no incluyen ninguna capa funcional en el sentido de la presente invención, sino que sólo presentan un lacado de material de carga de secado en horno, en este caso utilizando una misma laca base acuosa sólo se producen desplazamientos del efecto y/o del tono de color muy reducidos o incluso no se produce ningún desplazamiento.

Ejemplos y Ensayo Comparativo

Ejemplo de Preparación 1

Preparación de una dispersión acuosa que contiene un poliuretano (A)

Para los ejemplos y el ensayo comparativo se preparó la dispersión acuosa de un poliuretano (A) de acuerdo con las instrucciones indicadas en la solicitud de patente alemana DE 44 38 504 A1, página 5, renglones 24 a 42, 1. Herstellung von wasserverdünnbaren Polyurethanharzen; 1.1 Polyurethanharz.

Ejemplos 1 y 2 y Ensayo Comparativo V1

Preparación de los materiales de revestimiento funcionales 1 y 2 según la invención (Ejemplos 1 y 2) y del material de revestimiento funcional no correspondiente a la invención V1 (Ensayo Comparativo V1)

Los materiales de revestimiento funcionales 1 y 2 según la invención y el material de revestimiento funcional no correspondiente a la invención V1 se prepararon mediante mezcla y homogeneización de los componentes indicados en la Tabla 1 y en el orden señalado.

Tabla 1

Composición de los materiales de revestimiento funcionales 1 y 2 según la invención (Ejemplos 1 y 2) y del material de revestimiento funcional no correspondiente a la invención V1 (Ensayo Comparativo V1)		
Componentes		**Ejp.:**
	1 **V1**	**2**
Pasta de pigmento:		
Dispersión de poliuretano del Ejemplo de Preparación 1	32,1 32,1	32,1
Additol® XW 395 (agente de nivelación comercial de la firma Solutia)	0,48 0,48	0,48
Tensid S (humectante comercial de la firma BASF S.A.)	0,5 0,5	0,5
Aerosil® R 972 (dióxido de silicio pirógeno comercial, firma Degussa	0,34 0,34	0,34
Aerosil® R 805 (dióxido de silicio pirógeno comercial, firma Degussa	1,02 1,02	1,02
Agua desionizada	1,45 1,45	1,45
Flammruß 101 (hollín comercial de la firma Degussa)	0,9 0,9	0,9
Sicomix-Schwarz 00-6190 (pigmento negro comercial, firma Degussa)	2,4 2,4	2,4
Talkum 10 MO Micro (mat. de carga comercial, firma Luzenac, Francia)	3,6 3,6	3,6
Titan Rutil R 900-28 (pigmento dióxido de titanio comerc., DuPont)	0,76 0,76	0,76
Silicato de aluminio ASP 200 (material de carga comercial, Engelhard)	5,8 5,8	5,8
Agua desionizada	1,4 1,4	1,4
Agua desionizada	1,3 1,3	1,3
Sobrelacado:		

Viacryl® VSC 6295 (dispersión acuosa comercial de un copolímero de metacrilato reticulable con hidrazida del ácido atípico; fabricante: Solutia)	**9,9**	**19,8**
Dispersión de poliuretano del Ejemplo de Preparación 1	16,5 32,1	
Cymel® 1133 resina de melamina comercial de la firma Dyno-Cytec)	0,9 0,9	0,9
Pluriol® P900 (poliéterpoliol comercial de BASF S.A.)	0,8 0,8	0,8
Byk® 346 (tensioactivo de silicona comercial, firma Byk Chemie)	0,4 0,4	0,4
Byketol® WS (aditivo comercial de la firma Byk Chemie)	0,8 0,8	0,8
Serad® FX 1010 (ag. Auxiliar de reología comerc., Servo Delden)	10 10	10
Agua desionizada	9,1 2,95	15,25
Contenido de sólidos:	35,84 35,81	35,86
Proporción pigmento-ligante	0,64 0,89	0,5

Ejemplos 3 y 4 y Ensayos Comparativos V2 y V3

Preparación de lacados multicapas según la invención (Ejemplos 3 y 4) y de un lacado multicapa no correspondiente a la invención (Ensayo Comparativo V2)

Para el Ejemplo 3 se utilizó el material de revestimiento funcional del Ejemplo 1 y para el Ejemplo 4 se utilizó el material de revestimiento funcional del Ejemplo 2.

Para el Ensayo Comparativo V2 se utilizó el material de revestimiento funcional del Ensayo Comparativo V1.

Para producir los lacados multicapa se utilizaron placas de acero, que se revistieron con un lacado de inmersión electroforética precipitado catódicamente habitual y conocido. Sobre el lacado de inmersión electroforética se aplicó de forma neumática un material de carga comercial (Ecoprime® 130 de la firma

BASF Coatings AG) y a continuación se ahornó durante 30 minutos a 130ºC, con lo que se obtuvo un lacado de carga.

La mitad de la superficie revestida de las placas de acero se revistió con los materiales de revestimiento funcionales de los Ejemplos 1 y 2 (Ejemplos 3 y 4) y del Ensayo Comparativo V1 (Ensayo Comparativo V2) respectivamente, de modo que en cada caso permanecía visible la mitad del lacado de carga convencional. Las capas resultantes de los materiales de revestimiento funcionales de los Ejemplos 1 y 2 y del Ensayo Comparativo V1 se secaron durante 10 minutos a 60ºC.

A continuación, la superficie revestida total de las placas de acero se revistió con una laca base acuosa comercial de color plata brillante de la firma BASF Coatings AG, que se secó durante 10 minutos a 60ºC. Después, ambas capas se ahornaron durante 30 minutos a 130ºC en un horno de ventilación forzada.

Los lacados multicapa según la invención resultantes de los Ejemplos 3 y 4 y también el lacado multicapa no correspondiente a la invención resultante del Ensayo Comparativo V2 se sometieron a comparación colorimétrica directa con el patrón eingebrannter Ecoprime® 130/Wasserbasislackierung. En el caso del lacado multicapa según la invención del Ejemplo 3 sólo se produjo un desplazamiento del tono de color D de 2,9 y en el caso del lacado multicapa según la invención del Ejemplo 4 sólo se produjo un desplazamiento del tono de color D de 1,5. En cambio, el lacado multicapa no correspondiente a la invención del Ensayo Comparativo V2 presentaba un desplazamiento del tono de color D de 6,3.

REIVINDICACIONES

1. Procedimiento húmedo-sobre-húmedo para la producción de lacados multicapa de coloración y/o de efecto decorativo que incluyen como mínimo una capa funcional y como mínimo un lacado cubriente liso de coloración y/o de efecto decorativo, o como alternativa al menos un lacado base de coloración y/o de efecto decorativo y al menos un lacado transparente, procedimiento en el que

(1) sobre sustratos imprimados o no imprimados se aplican materiales de revestimiento funcionales acuosos, a continuación

(2) las capas resultantes de los materiales de revestimiento funcionales acuosos se secan sin endurecerlas por completo,

(3) las capas secas (2) de los materiales de revestimiento funcionales acuosos se revisten con lacas cubrientes lisas acuosas, y después

(4) las capas (2) y (3) se endurecen conjuntamente, con lo que se obtienen las capas funcionales y los lacados cubrientes lisos;

o como alternativa

(3) las capas secas (2) de los materiales de revestimiento funcionales acuosos se revisten con lacas base acuosas, a continuación

(4) las capas de laca base acuosa (3) resultantes, sin haberlas endurecido por completo, se revisten con lacas transparentes, y después

(5) las capas (2), (3) y (4) se endurecen conjuntamente, con lo que se obtienen las capas funcionales, los lacados base y los lacados transparentes;

o como alternativa

(3) la capa seca (2) de los materiales de revestimiento funcionales acuosos se reviste con lacas base acuosas,

(4) las capas de laca base acuosa (3) y las capas secas (2) resultantes se endurecen conjuntamente, con lo que se obtienen las capas funcionales y los lacados base, y

(5) los lacados base acuosos se revisten con lacas transparentes, y después

(6) las capas de laca transparente (5) resultantes se endurecen, con lo que se obtienen los lacados transparentes;

caracterizado porque se utilizan materiales de revestimiento funcionales acuosos que contienen

A. como mínimo un ligante reticulable,
B. como mínimo un sistema de reticulación independiente soluble y/o dispersable en agua, que se reticula parcial o totalmente por sí mismo en y/o sobre la matriz de las capas húmedas, en el proceso de secado y/o ya secas (2), de los materiales de revestimiento funcionales acuosos antes de que los ligantes (A) se reticulen por completo, y
C. como mínimo un pigmento;

y donde el sistema de reticulación (B) contiene o comprende

(B1) al menos un componente que contiene, en promedio por molécula, al como mínimo dos grupos ceto y
(B2) al menos un componente que contiene, en promedio por molécula, como mínimo dos grupos hidrazida; y/o
(B3) al menos un componente que contiene, en promedio por molécula, como mínimo dos grupos ceto y como mínimo dos grupos hidrazida.

2. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque los ligantes (A) se seleccionan de entre el grupo consistente en poliuretanos saturados, insaturados e injertados con compuestos olefínicamente insaturados, estabilizados de forma iónica o no iónica y también en forma iónica y no iónica.

3. Procedimiento según la reivindicación 1 ó 2, caracterizado porque los pigmentos (C) se seleccionan de entre el grupo consistente en pigmentos de coloración y/o de efecto decorativo, fluorescentes, conductores eléctricos y protectores magnéticos, polvos metálicos, materiales de carga orgánicos e inorgánicos, transparentes u opacos, y nanopartículas.

4. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 6, caracterizado porque, para producir la imprimación, sobre los sustratos se aplican lacas de inmersión electroforética, las capas de laca de inmersión electroforética resultantes se revisten, sin haberlas endurecido por completo, con los materiales de revestimiento funcionales acuosos y las

lacas cubrientes lisas o alternativamente con los materiales de revestimiento funcionales acuosos, las lacas base acuosas y las lacas transparentes, y después todas las capas se endurecen conjuntamente o las capas de laca de inmersión electroforética, las capas de los materiales de revestimiento funcionales y las capas de laca base acuosa se endurecen conjuntamente y las capas de laca transparente se endurecen por separado.

5. Materiales de revestimiento funcionales acuosos que contienen

(A) como mínimo un ligante,
(B) como mínimo un sistema de reticulación independiente soluble y/o dispersable en agua, que se reticula parcial o totalmente por sí mismo en y/o sobre la matriz de las capas húmedas, en el proceso de secado y/o ya secas (2), de los materiales de revestimiento funcionales acuosos antes de que se reticulen los ligantes (A), y
(C) como mínimo un pigmento

donde el sistema de reticulación (B) contiene o comprende

(B1) al menos un componente que contiene un promedio estadístico de como mínimo dos grupos cetónicos en su molécula, y
(B2) al menos un componente que contiene un promedio estadístico de como mínimo dos grupos hidrazida en su molécula,
(B3) al menos un componente que contiene un promedio estadístico de como mínimo dos grupos cetónicos y como mínimo dos grupos hidrazida en su molécula.

6. Materiales de revestimiento funcionales acuosos según la reivindicación 5, caracterizados porque los ligantes (A) se seleccionan de entre el grupo consistente en poliuretanos saturados, insaturados e injertados con compuestos olefínicamente insaturados, estabilizados de forma iónica o no iónica y también en forma iónica y no iónica.

7. Materiales de revestimiento funcionales acuosos según la reivindicación 5 ó 6, caracterizados porque los pigmentos (C) se seleccionan de entre el grupo consistente en pigmentos de coloración y/o de efecto decorativo, fluorescentes, conductores eléctricos y protectores magnéticos, polvos

metálicos, materiales de carga orgánicos e inorgánicos, transparentes u opacos y nanopartículas.

8. Materiales de revestimiento funcionales acuosos según una de las reivindicaciones 5 a 7, caracterizados porque la proporción pigmento-ligante oscila entre 0,1:1 y 3:1.

9. Utilización de los materiales de revestimiento funcionales acuosos según una de las reivindicaciones 5 a 8 para la producción de lacados multicapa de coloración y/o de efecto decorativo.

10. Utilización según la reivindicación 9, caracterizada porque los materiales de revestimiento funcionales acuosos se utilizan para la producción de capas funcionales, materiales de carga, imprimaciones contra los golpes de piedras, lacados cubrientes lisos y lacados base.