



19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 266 174**

51 Int. Cl.:
C09D 5/02 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Número de solicitud europea: **01915178 .6**

86 Fecha de presentación : **30.01.2001**

87 Número de publicación de la solicitud: **1265967**

87 Fecha de publicación de la solicitud: **18.12.2002**

54 Título: **Material acuoso de revestimiento endurecible físicamente, térmicamente o térmicamente y con radiación actínica y utilización del mismo.**

30 Prioridad: **02.02.2000 DE 100 04 494**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
01.03.2007

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
01.03.2007

73 Titular/es: **BASF Coatings AG.**
Glasuritstrasse 1
48165 Münster, DE

72 Inventor/es: **Wegner, Egon;**
Schwarte, Stephan y
Jansing, Frank

74 Agente: **Gil Vega, Víctor**

ES 2 266 174 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

Material acuoso de revestimiento endurecible físicamente, térmicamente o térmicamente y con radiación actínica y utilización del mismo.

La presente invención se refiere a un nuevo material de revestimiento acuoso basado en poliuretano y a su utilización para la producción de lacados monocapa y multicapa de coloración y/o de efecto decorativo en el lacado inicial y de reparación de automóviles, el lacado industrial, incluyendo *coil coating* (revestimiento de bobinas) y *container coating* (revestimiento de contenedores), el lacado de plásticos y el lacado de muebles.

Los documentos de patente EP-A-0 089 497, DE-A-44 37 535, DE-C-197 22 862 o DE-A-196 45 761, por ejemplo, dan a conocer materiales de revestimiento acuosos endurecibles térmicamente que contienen un reticulante, un pigmento de coloración y/o de efecto decorativo y un poliuretano saturado, insaturado y/o injertado con compuestos olefínicamente insaturados, estabilizado de forma iónica y/o no iónica, basado en poliisocianatos alifáticos, cicloalifáticos, alifático-cicloalifáticos, aromáticos, alifático-aromáticos y/o cicloalifático-aromáticos, y también los lacados correspondientes. Estos materiales de revestimiento acuosos conocidos, en particular las lacas base acuosas, y los lacados monocapa o multicapa de coloración y/o de efecto decorativo producidos con ellos presentan muy buenas propiedades técnicas de aplicación.

Cuando los lacados monocapa o multicapa de coloración y/o de efecto decorativo producidos con las lacas base acuosas conocidas contienen pigmentos de efecto decorativo, en particular pigmentos metálicos, se pueden formar las llamadas "nubes", esto es sombras claro-oscuro. Éstas son un indicativo de defectos de la dispersión y/o de la orientación de los pigmentos de coloración y/o de efecto decorativo en el lacado, en particular de los pigmentos de efecto decorativo. Precisamente en los productos de calidad especialmente alta que implican el lacado de una gran superficie, por ejemplo en automóviles, no se aceptan por principio los lacados con nubes, ya que estos defectos de la laca dan la impresión de una menor calidad del producto en conjunto (por ejemplo del automóvil).

El objetivo de la presente invención consiste en poner a disposición un nuevo material de revestimiento acuoso endurecible térmicamente o térmicamente y con radiación actínica, que sea muy adecuado como laca base acuosa o como laca cubriente lisa para la producción de lacados monocapa y multicapa de coloración y/o de efecto decorativo que muestren una tendencia claramente reducida a la formación de nubes. Además no han de resultar afectadas las propiedades técnicas de aplicación, por lo demás ventajosas, de las lacas base acuosas y las lacas cubrientes lisas conocidas hasta ahora, sino que se han de conservar en su totalidad. Por otra parte, la reducción de la formación de nubes también se ha de producir en el caso del sobrelacado de las nuevas capas de laca base acuosa con los más diversos lacados transparentes.

Por consiguiente se descubrió el nuevo material de revestimiento acuoso endurecible físicamente, térmicamente y/o con radiación actínica, que contiene

- A) como mínimo un poliuretano saturado, insaturado y/o injertado con compuestos olefínicamente insaturados, estabilizado de forma iónica y/o no iónica, como ligante;
- B) como mínimo un pigmento de coloración y/o de efecto decorativo; y
- C) como mínimo un polvo incoloro, transparente u opaco, esencialmente inerte frente al resto de componentes del material de revestimiento, con un tamaño de partícula medio de 1,0 a 10,0 μm , cuyas partículas presentan una densidad de 0,8 a 3,6 gcm^{-3} ;

y que en lo sucesivo se denominará "material de revestimiento según la invención".

En la siguiente descripción se indican 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 presente invención se pudiera resolver con ayuda del polvo (C) especialmente seleccionado a utilizar según la invención. Más bien era de esperar que la utilización de polvos (C) cuyo tamaño de partícula medio es del orden de magnitud del espesor de capa seca de las lacas base o de las lacas cubrientes lisas producidas con los materiales de revestimiento según la invención acarrearía importantes desventajas, en particular en lo que respecta a la calidad de la impresión óptica general y a la adherencia entre capas.

El material de revestimiento según la invención es endurecible físicamente.

En el marco de la presente invención, el concepto "endurecimiento físico" se refiere al endurecimiento de una capa de un material de revestimiento mediante formación de película por emisión de disolventes a partir del material de revestimiento, teniendo lugar la reticulación dentro del revestimiento a través de la formación de bucles en las moléculas poliméricas de los ligantes (con respecto a este concepto, véase Römpp Lexikon Lacke und Druckfarben, Georg Thieme Verlag, Stuttgart, New York, 1998, "Bindemittel", páginas 73 y 74). O la formación de película tiene lugar a través de la coalescencia de las partículas del ligante (véase Römpp Lexikon Lacke und Druckfarben, Georg Thieme Verlag, Stuttgart, New York, 1998, "Härtung", páginas 274 y 275). Normalmente, para ello no se requiere

ES 2 266 174 T3

ningún reticulante. En caso dado, el endurecimiento físico se puede apoyar mediante oxígeno atmosférico, calor o irradiación con radiación actínica.

5 El material de revestimiento según la invención es endurecible térmicamente. En este contexto puede ser autorreticulante o reticulable por reticulación externa.

10 En el marco de la presente invención, el concepto “autorreticulante” designa la propiedad de un ligante para experimentar reacciones de reticulación consigo mismo. Para ello es necesario que los ligantes ya contengan los dos tipos de grupos funcionales reactivos complementarios necesarios para una reticulación. En cambio, con el concepto “reticulable por reticulación externa” se designan aquellos materiales de revestimiento, adhesivos y masillas de obturación en los que uno de los tipos de grupos funcionales reactivos complementarios se encuentra en el 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.

15 El material de revestimiento según la invención es endurecible térmicamente y con radiación actínica. Si en un material de revestimiento se utilizan conjuntamente el endurecimiento térmico y el endurecimiento con luz actínica también se habla de “*dual cure*” (endurecimiento doble) y de “material de revestimiento *dual cure*”.

20 En el marco de la presente invención, por el concepto “radiación actínica” se entiende una radiación electromagnética tal como luz visible, radiación UV o radiación X, en particular radiación UV, y radiación corpuscular tal como haz electrónico.

El material de revestimiento según la invención consiste en un sistema de un componente (1C).

25 En el marco de la presente invención, por el concepto “sistema de un componente (1C)” se ha de entender un material de revestimiento endurecible térmicamente o térmicamente y con radiación actínica en el que el ligante y el reticulante se encuentran juntos, es decir, en un mismo componente. Para ello es necesario que estos dos ingredientes sólo se reticulen entre cuando alcancen altas temperaturas y/o al irradiarlos con radiación actínica.

30 El material de revestimiento según la invención también puede consistir en un sistema de dos componentes (2C) o más componentes (3C, 4C).

35 En el marco de la presente invención, por este concepto se ha de entender un material de revestimiento en el que principalmente el ligante y el reticulante están separados entre sí en como mínimo dos componentes, que no se juntan hasta poco antes de la aplicación. Esta forma se elige cuando el ligante y el reticulante ya reaccionan entre sí a temperatura ambiente. Los materiales de revestimiento de este tipo se utilizan sobre todo para el revestimiento de sustratos térmicamente sensibles, en particular en el lacado de reparación de automóviles.

40 El material de revestimiento según la invención es acuoso. Esto significa que sus ingredientes están disueltos y/o dispersos en agua o en una mezcla consistente en agua y cantidades menores de como mínimo un disolvente orgánico miscible con agua. En este contexto, por el concepto “cantidades menores” se han de entender aquellas cantidades que no anulan la naturaleza acuosa de la mezcla.

45 El ingrediente esencial de la invención del material de revestimiento según la invención es el polvo (C). Se trata de un polvo (C) de composición uniforme, es decir, sus partículas presentan la misma composición material. O también se puede tratar de una mezcla de como mínimo dos polvos (C). La variante preferente depende de los requisitos impuestos al material de revestimiento según la invención en cada caso particular. En la gran mayoría de los casos es suficiente la utilización de un polvo (C) para lograr las ventajas según la invención.

50 El polvo (C) a utilizar según la invención es incoloro. Esto significa que no presenta ningún color ni tono de color, sino únicamente claridad. En consecuencia es blanco o presenta un tono gris, pero preferentemente es blanco. Para más detalles, véase Römpp Lexikon Lacke und Druckfarben, Georg Thieme Verlag, Stuttgart, New York, 1998, “Unbuntpunkt”, página 590.

55 El polvo (C) es transparente en el sentido de vidrioso u opaco en el sentido de cubriente. Preferentemente se utilizan polvos (C) transparentes.

60 El polvo (C) es esencialmente inerte, es decir, en el período de tiempo previsto normalmente para la producción, el almacenamiento y el procesamiento del material de revestimiento según la invención es insoluble o muy poco soluble en agua y en los disolventes orgánicos dado el caso también presentes en el material de revestimiento según la invención, no absorbe ni flocula ningún ingrediente esencial del material de revestimiento, no experimenta ninguna reacción química o sólo experimenta reacciones químicas muy lentas con ingredientes esenciales del material de revestimiento, no cataliza ninguna reacción química entre los ingredientes esenciales del material de revestimiento y no varía sus propiedades, o sólo lo hace muy lentamente, bajo la acción del calor y/o de luz actínica.

65 El polvo (C) presenta un tamaño de partícula medio de 1,0 a 10,0, preferentemente de 3,0 a 7,5, y en particular de 4,0 a 7,0 μm .

ES 2 266 174 T3

Los polvos (C) ventajosos tienen una distribución granulométrica relativamente estrecha, es decir, tanto la proporción de grano fino como la de grano grueso es relativamente pequeña. Los polvos (C) especialmente ventajosos tienen un tamaño de partícula máximo inferior a 12, preferentemente inferior a 11 y en particular inferior a 10 μm .

5 Las partículas del polvo (C) a utilizar según la invención tienen una densidad de 0,8 a 3,6, preferentemente de 0,9 a 3,4, en especial de 1,0 a 3,2 y en particular de 1,1 a 3,0 gcm^{-3} .

10 Aunque en algunos casos particulares también se podrían utilizar partículas de menor densidad, existe el riesgo de que éstas floten hasta la superficie en caso de almacenamiento prolongado. Por otra parte, en algunos casos particulares también se podrían utilizar partículas con mayor densidad, pero entonces existe el riesgo de que las partículas se depositen de forma relativamente rápida en caso de almacenamiento prolongado.

15 Las partículas de polvo (C) a utilizar según la invención pueden tener cualquier forma. De acuerdo con la invención resulta ventajoso que tengan forma esférica. En el marco de la presente invención, por "forma esférica" se ha de entender una forma esencialmente esférica. Formas esféricas son por ejemplo esferas, partículas con forma de huevo, dodecaedros o icosaedros, pudiendo también presentar ciertas irregularidades.

20 Materiales adecuados para las partículas o los polvos (C) son, por ejemplo, polímeros orgánicos o metalorgánicos, reticulados o no reticulados, minerales inorgánicos, sales o materiales cerámicos o materiales cerámicos modificados orgánicamente, o mezclas de los mismos. Entre éstos, los minerales inorgánicos resultan ventajosos y por tanto se utilizan de forma preferente. Se puede tratar de minerales naturales o sintéticos.

25 Como ejemplos de materiales muy adecuados se mencionan: dióxido de silicio, silicatos de aluminio, silicatos de calcio, silicatos de magnesio, silicatos de calcio-aluminio, silicatos de magnesio-aluminio, silicatos de calcio-magnesio, silicatos de calcio-magnesio-aluminio, silicatos de berilio-aluminio, fosfato de aluminio o fosfato de calcio, o sus mezclas. Entre éstos, el dióxido de silicio es especialmente ventajoso y en consecuencia se utiliza de forma especialmente preferente según la invención.

30 La preparación de los polvos (C) a utilizar según la invención no presenta ninguna particularidad en cuanto a su metodología, sino que tiene lugar con ayuda de métodos habituales y conocidos en el campo de la química orgánica, metalorgánica o inorgánica. Por ejemplo, se pueden preparar polímeros orgánicos mediante polimerización en emulsión, dispersión o precipitación, o mediante trituración, por ejemplo por molienda o pulverización de masas fundidas o soluciones de polímeros ya preparados. Las partículas inorgánicas se pueden obtener, por ejemplo, mediante procedimientos de precipitación y/o de trituración. En el caso de los materiales cerámicos, primero se prepara un cuerpo
35 previo que ya puede tener la forma de polvo deseada y a continuación se ahorra.

Si es el caso, las superficies de las partículas se someten a un tratamiento posterior, por ejemplo de hidrofiliación o hidrófobo. No obstante, el tratamiento posterior no ha de neutralizar el carácter inerte de las partículas.

40 Los polvos (C) se pueden incorporar como tales en los materiales de revestimiento según la invención siempre que se distribuyan fácilmente y no se aglomeren. De acuerdo con la invención resulta ventajoso incorporar los polvos (C) en forma de pasta de polvos. Cuando como resinas de pasta o resinas de molienda se utilizan los ligantes contenidos en el material de revestimiento según la invención se obtienen otras ventajas.

45 La cantidad de polvo (C) en los materiales de revestimiento según la invención puede variar dentro de márgenes muy amplios y se rige principalmente por la intensidad de las sombras claro-oscuro que se deban evitar y por el tono de color predeterminado del revestimiento de coloración y/o de efecto decorativo producido con el material de revestimiento según la invención correspondiente. Preferentemente se utiliza entre un 0,09 y un 5,0, en especial entre un 0,12 y un 3,5 y en particular entre un 0,3 y un 2,5% en peso, en cada caso con respecto al contenido en sólidos del
50 material de revestimiento según la invención.

El otro ingrediente esencial del material de revestimiento según la invención consiste en como mínimo un ligante (A).

55 De acuerdo con la invención, se trata de como mínimo un poliuretano (A) saturado, insaturado y/o injertado con compuestos olefinicamente insaturados, estabilizado de forma iónica y/o no iónica.

60 Ventajosamente, dependiendo del tipo de estabilización, el poliuretano (A) a utilizar según la invención presenta un índice de acidez o un índice amina de 10 a 250 mgKOH/g (estabilización iónica o estabilización no iónica más estabilización iónica), o de 0 a 10 mgKOH/g (estabilización no iónica), un índice OH de 30 a 350 mgKOH/g y un peso molecular promedio en número de 1.500 a 100.000 dalton.

65 El poliuretano (A) se puede preparar de cualquier modo deseado. Preferentemente se obtiene preparando, en un primer paso de procedimiento, un prepolímero de poliuretano que contiene como mínimo un grupo isocianato libre.

El prepolímero de poliuretano tiene una estructura lineal, ramificada o a modo de peine, pero principalmente lineal. El prepolímero de poliuretano lineal contiene preferentemente dos grupos isocianato libres, en particular dos grupos isocianato terminales libres. Los prepolímeros de poliuretano con estructura ramificada o a modo de peine contienen

ES 2 266 174 T3

preferentemente como mínimo dos, en particular más de dos, grupos isocianato libres, siendo preferentes los grupos isocianato libres terminales.

La preparación de los prepolímeros de poliuretano a utilizar según la invención no presenta ninguna particularidad en cuanto a su metodología, sino que tiene lugar, por ejemplo, tal como se describe en los documentos de patente DE-C-197 22 862, DE-A-196 45 761, DE-A-44 37 535, EP-A-0 522 419 o EP-A-0 522 420, mediante la reacción de como mínimo un poliisocianato, en particular de un diisocianato, con como mínimo un poliol, en particular con un diol, utilizándose el componente isocianato en un exceso molar para que resulten grupos isocianato terminales libres.

Preferentemente, para la preparación de los prepolímeros de poliuretano se utilizan diisocianatos y en caso dado también cantidades menores de poliisocianatos para introducir ramificaciones. En el marco de la presente invención, por la expresión "cantidades menores" se han de entender cantidades que no provoquen la gelificación de los prepolímeros de poliuretano durante su preparación. Esto último también se puede evitar utilizando adicionalmente pequeñas cantidades de monoisocianatos.

Diisocianatos adecuados son, por ejemplo, diisocianato de isoforona (= 5-isocianato-1-isocianatometil-1,3,3-trimetilciclohexano), 5-isocianato-1-(2-isocianatoet-1-il)-1,3,3-trimetilciclohexano, 5-isocianato-1-(3-isocianatoprop-1-il)-1,3,3-trimetilciclohexano, 5-isocianato-(4-isocianatobut-1-il)-1,3,3-trimetilciclohexano, 1-isocianato-2-(3-isocianatoprop-1-il)ciclohexano, 1-isocianato-2-(3-isocianatoet-1-il)ciclohexano, 1-isocianato-2-(4-isocianatobut-1-il)ciclohexano, 1,2-diisocianatociclohexano, 1,3-diisocianatociclohexano, 1,4-diisocianatociclohexano, dicitlohexilmetano-2,4'-diisocianato, diisocianato de trimetileno, diisocianato de tetrametileno, diisocianato de pentametileno, diisocianato de hexametileno, diisocianato de etilileno, diisocianato de trimetilhexano, diisocianato de heptanometileno o diisocianatos derivados de ácidos grasos diméricos tales como los vendidos por la firma Henkel bajo la denominación comercial DDI 1410 y los descritos en los documentos de patente DO 97/49745 y WO 97/49747, en particular 2-heptil-3,4-bis(9-isocianatononil)-1-pentilciclohexano, o 1,2-, 1,4- o 1,3-bis(isocianatometil)ciclohexano, 1,2-, 1,4- o 1,3-bis(2-isocianatoet-1-il)ciclohexano, 1,3-bis(3-isocianatoprop-1-il)ciclohexano, 1,2-, 1,4- o 1,3-bis(4-isocianatobut-1-il)ciclohexano, bis(4-isocianatociclohexil)metano líquido con un contenido trans/trans de hasta un 30% en peso, preferentemente de un 25% en peso y en particular un 20% en peso, tal como se describe en los documentos de patente DE-A-44 14 032, GB-A-1220717, DE-A-16 18 795 o DE-A-17 93 785; diisocianato de tetrametilxililideno (TMXDI® de la firma CYTEC), diisocianato de toluileno, diisocianato de xilileno, diisocianato de bisfenileno, diisocianato de naftileno o diisocianato de difenilmetano.

Poliisocianatos adecuados basados en los diisocianatos anteriormente descritos son, por ejemplo, prepolímeros de poliuretano con contenido en grupos isocianato preparados mediante la reacción de polioles con un exceso de como mínimo uno de los diisocianatos anteriormente descritos, y/o poliisocianatos con contenido en grupos isocianurato, biuret, alofanato, iminoxadiazindiona, uretano, urea y/o uretdiona. Preferentemente se utilizan poliisocianatos con un promedio estadístico de 2,5 a 5 grupos isocianato por molécula y con viscosidades de 100 a 10.000, preferentemente de 100 a 5.000 mPas. Además, los poliisocianatos pueden estar modificados de forma hidrófila o hidrófoba del modo habitual y conocido.

De forma totalmente preferente se emplean mezclas de poliisocianatos que presentan grupos uretdiona y/o grupos isocianurato y/o grupos alofanato basados en los diisocianatos anteriormente descritos, por ejemplo los formados por oligomerización catalítica de diisocianatos utilizando catalizadores adecuados.

Como ejemplos de monoisocianatos adecuados se mencionan: isocianato de fenilo, isocianato de ciclohexilo o isocianato de estearilo o isocianato de vinilo, isocianato de metacrililo y/o 1-(1-isocianato-1-metiletil)-3-(1-metiletenil) benceno (TMI® de la firma CYTEC).

Polioles adecuados son, por ejemplo, poliesterpolioles saturados u olefinicamente insaturados, preparados mediante la reacción de

- ácidos policarboxílicos saturados y/o insaturados, dado el caso sulfonados, o sus derivados aptos para la esterificación, en caso dado junto con ácidos monocarboxílicos, y
- polioles saturados y/o insaturados, dado el caso junto con monooles.

Ácidos policarboxílicos adecuados son, por ejemplo, ácidos policarboxílicos aromáticos, alifáticos y cicloalifáticos. Preferentemente se utilizan ácidos policarboxílicos aromáticos y/o alifáticos.

Como ejemplos de ácidos policarboxílicos aromáticos adecuados se mencionan: ácido ftálico, ácido isoftálico, ácido tereftálico, monosulfonato del ácido ftálico, ácido isoftálico o ácido tereftálico o ácidos haloftálicos como ácido tetracloroftálico o tetrabromoftálico. Entre éstos, el ácido isoftálico es ventajoso y por ello se utiliza de forma preferente.

Como ejemplos de ácidos policarboxílicos acíclicos alifáticos o insaturados adecuados se mencionan: ácido oxálico, ácido malónico, ácido succínico, ácido glutárico, ácido adípico, ácido pimélico, ácido subérico, ácido acelaico, ácido sebácico, ácido undecanodioico, ácido dodecanodioico o ácidos grasos diméricos, o ácido maleico, ácido fu-

ES 2 266 174 T3

márico o ácido itacónico. Entre éstos, el ácido adípico, el ácido glutárico, el ácido acelaico, el ácido sebácico, ácidos grasos diméricos y el ácido maleico son ventajosos y por ello se utilizan de forma preferente.

5 Como ejemplos de ácidos policarboxílicos cicloalifáticos y cíclicos insaturados adecuados se mencionan: ácido 1,2-ciclobutanodioico, ácido 1,3-ciclobutanodioico, ácido 1,2-ciclopentanodioico, ácido 1,3-ciclopentanodioico, ácido hexahidroftálico, ácido 1,3-ciclohexanodioico, ácido 1,4-ciclohexanodioico, ácido 4-metilhexahidroftálico, ácido triclodecandioico, ácido tetrahidroftálico o ácido 4-metiltetrahidroftálico. Estos ácidos dicarboxílicos se pueden utilizar tanto en su forma "cis" como en su forma "trans" y también como mezcla de ambas formas.

10 También son adecuados los derivados aptos para la esterificación de los ácidos policarboxílicos arriba mencionados, por ejemplo sus ésteres monovalentes o polivalentes con alcoholes alifáticos de 1 a 4 átomos de C o hidroxialcoholes de 1 a 4 átomos de C. También se pueden utilizar los anhídridos de los ácidos policarboxílicos arriba mencionados, siempre que existan.

15 En caso dado, junto con los ácidos policarboxílicos también se pueden utilizar ácidos monocarboxílicos, por ejemplo ácido benzoico, ácido terc-butylbenzoico, ácido láurico, ácido isononanoico, ácidos grasos de aceites naturales, ácido acrílico, ácido metacrílico, ácido etacrílico o ácido crotonico. Preferentemente, como ácido monocarboxílico se utiliza ácido isononanoico.

20 Polioles adecuados son, por ejemplo, dioles y trioles, en particular dioles. Normalmente, junto con los dioles se utilizan cantidades menores de trioles para incorporar ramificaciones en los poliesterpolioles.

25 Como dioles adecuados se mencionan: etilenglicol, 1,2- o 1,3-propanodiol, 1,2-, 1,3- o 1,4-butanodiol, 1,2-, 1,3-, 1,4- o 1,5-pentanodiol, 1,2-, 1,3-, 1,4-, 1,5- o 1,6-hexanodiol, neopentil éster de ácido hidroxipivalínico, neopentilglicol, dietilenglicol, 1,2-, 1,3- o 1,4-ciclohexanodiol, 1,2-, 1,3- o 1,4-ciclohexanodimetanol, trimetilpentanodiol, etilbutilpropanodiol, dietiloctanodioles isómeros de posición, 2-butyl-2-etil-1,3-propanodiol, 2-butyl-2-metil-1,3-propanodiol, 2-fenil-2-metil-1,3-propanodiol, 2-propil-2-etil-1,3-propanodiol, 2-di-terc-butyl-1,3-propanodiol, 2-butyl-2-propil-1,3-propanodiol, 1-dihidroximetilbicyclo[2.2.1]heptano, 2,2-dietil-1,3-propanodiol, 2,2-dipropil-1,3-propanodiol, 2-ciclohexil-2-metil-1,3-propanodiol, 2,5-dimetil-2,5-hexanodiol, 2,5-dietil-2,5-hexanodiol, 2-etil-5-metil-2,5-hexanodiol, 2,4-dimetil-2,4-pentanodiol, 2,3-dimetil-2,3-butanodiol, 1,4-bis(2'-hidroxipropil)benceno o 1,3-bis(2'-hidroxipropil)benceno.

30 Estos dioles también se pueden utilizar como tales para la preparación de los poliuretanos (A) a utilizar según la invención.

35 Entre estos dioles, el hexanodiol y el neopentilglicol son especialmente ventajosos y por ello se utilizan de forma especialmente preferente.

40 Como ejemplos de trioles adecuados se mencionan: trimetiloletano, trimetilolpropano o glicerina, en particular trimetilolpropano.

Los trioles arriba mencionados también se pueden emplear como tales para la preparación de los poliuretanos (A) a utilizar según la invención (véase el documento de patente EP-A-0 339 433).

45 En caso dado también se pueden utilizar conjuntamente cantidades menores de monooles. Como ejemplos de monooles adecuados se mencionan: alcoholes o fenoles como etanol, propanol, n-butanol, sec-butanol, terc-butanol, alcoholes amfílicos, hexanoles, alcoholes grasos, alcohol alílico o fenol.

50 La preparación de los poliesterpolioles se puede llevar a cabo en presencia de pequeñas cantidades de un disolvente adecuado como agente de arrastre. Como agentes de arrastre se utilizan, por ejemplo, hidrocarburos aromáticos, principalmente xileno, e hidrocarburos (ciclo)alifáticos, por ejemplo ciclohexano o metilciclohexano.

55 Otros ejemplos de polioles adecuados son los poliesterdioles obtenidos mediante la reacción de una lactona con un diol. Éstos se caracterizan por la presencia de grupos hidroxilo terminales y proporciones de poliéster recurrentes de fórmula $-(\text{CO}-(\text{CHR})_m-\text{CH}_2-\text{O})-$. Preferentemente el subíndice m tiene un valor de 4 a 6 y el sustituyente R = hidrógeno, un grupo alquilo, cicloalquilo o alcoxi. Ningún sustituyente tiene más de 12 átomos de carbono. La cantidad total de átomos de carbono en el sustituyente no es superior a 12 por anillo de lactona. Como ejemplos se mencionan: ácido hidroxicaproico, ácido hidroxibutírico, ácido hidroxidecanoico y/o ácido hidroxisteárico.

60 Para la preparación de los poliesterdioles es preferente una ####-caprolactona no sustituida en la que m es 4 y todos los sustituyentes R son hidrógeno. La reacción con lactona se inicia mediante polioles de bajo peso molecular como etilenglicol, 1,3-propanodiol, 1,4-butanodiol o dimetilolciclohexano. No obstante, también se pueden someter a reacción otros reactivos con caprolactona como etilendiamina, alquildialcanolaminas o también urea. Como dioles de alto peso molecular también son adecuados los dioles de polilactama preparados mediante reacción de por ejemplo
65 ####-caprolactama con dioles de bajo peso molecular.

ES 2 266 174 T3

Otros ejemplos de polioles adecuados son polieterpolioles, principalmente con un peso molecular promedio en número de 400 a 5.000, en particular de 400 a 3.000. Polieterdioles adecuados son, por ejemplo, aquellos de fórmula general $H(-O-(CHR^1)_o-)_pOH$, en la que el sustituyente $R^1 =$ hidrógeno o un grupo alquilo inferior, dado el caso sustituido, el subíndice $o = 2$ a 6, preferentemente 3 a 4, y el subíndice $p = 2$ a 100, preferentemente 5 a 50. Como ejemplos especialmente adecuados se mencionan: polieterdioles lineales o ramificados como poli(oxietilen)glicoles, poli(oxipropilen)glicoles y poli(oxibutilen)glicoles.

Los polieterdioles no deben incorporar cantidades excesivas de grupos éter, ya que, de lo contrario, los poliuretanos (A) formados se hinchan en agua. Por otra parte, se pueden utilizar en cantidades que aseguren la estabilización no iónica de los poliuretanos (A). En ese caso sirven como grupos funcionales no iónicos (a3), descritos más abajo.

El poliuretano (A) a utilizar según la invención contiene

(a1) grupos funcionales que se pueden transformar en cationes mediante agentes de neutralización y/o agentes de cuaternización, y/o grupos catiónicos,

o

(a2) grupos funcionales que se pueden transformar en aniones mediante agentes de neutralización, y/o grupos aniónicos,

y/o

(a3) grupos hidrófilos no iónicos.

Como ejemplos de grupos funcionales (a1) adecuados y útiles según la invención y que se pueden transformar en cationes mediante agentes de neutralización y/o de cuaternización se mencionan: grupos amino primarios, secundarios o terciarios, grupos sulfuro secundarios o grupos fosfina terciarios, en particular grupos amino terciarios o grupos sulfuro secundarios.

Como ejemplos de grupos catiónicos (a1) adecuados útiles según la invención se mencionan: grupos amonio primarios, secundarios, terciarios o cuaternarios, grupos sulfonio terciarios o grupos fosfonio cuaternarios, preferentemente grupos amonio cuaternarios, grupos fosfonio terciarios o grupos sulfonio terciarios, pero principalmente grupos sulfonio terciarios.

Como ejemplos de grupos funcionales (a2) adecuados útiles según la invención y que se pueden transformar en aniones mediante agentes de neutralización se mencionan: grupos ácido carboxílico, ácido sulfónico o ácido fosfónico, en particular grupos ácido carboxílico.

Como ejemplos de grupos aniónicos (a2) adecuados a utilizar según la invención se mencionan: grupos carboxilato, grupos sulfonato o grupos fosfonato, en particular grupos carboxilato.

Como ejemplos de agentes de neutralización adecuados para los grupos funcionales (a1), que se pueden transformar en cationes, se mencionan: ácidos inorgánicos y orgánicos como los ácidos sulfúrico, clorhídrico, fosfórico, fórmico, acético, láctico, dimetilolpropiónico o cítrico.

Como ejemplos de agentes de neutralización adecuados para grupos funcionales (a2), que se pueden transformar en aniones, se mencionan: amoníaco, sales amónicas, por ejemplo carbonato o bicarbonato de amonio y también aminas, por ejemplo trimetilamina, trietilamina, tributilamina, dimetilaminilina, dietilaminilina, trifenilamina, dimetiletanolamina, dietiletanolamina, metildietanolamina, trietanolamina y similares. La neutralización puede tener lugar en fase orgánica o en fase acuosa. Preferentemente, como agente de neutralización se utiliza dimetiletanolamina.

La cantidad total de agentes de neutralización utilizada en el material de revestimiento según la invención se elige de tal modo que se neutralicen de 1 a 100 equivalentes, preferentemente de 50 a 90 equivalentes, de los grupos funcionales (a1) o (a2) del poliuretano (A) a utilizar según la invención.

La introducción de grupos catiónicos (potenciales) funcionales hidrófilos (a1) en los prepolímeros de poliuretano se realiza mediante la incorporación de compuestos que contienen en su molécula como mínimo uno, en particular como mínimo dos grupos reactivos frente a grupos isocianato y como mínimo un grupo apto para la formación de cationes; la cantidad a utilizar se puede calcular a partir del índice amina perseguido.

Grupos reactivos frente a grupos isocianato adecuados son principalmente grupos hidroxilo y también grupos amino primarios y/o secundarios. Entre éstos se utilizan preferentemente los grupos hidroxilo.

Compuestos adecuados son, por ejemplo, 2,2-dimetiloletilamina o -propilamina bloqueada con una cetona, hidrolizándose de nuevo el grupo cetoxima resultante antes de la formación del grupo catiónico (a1), o N,N-dimetilamina, N,N-dietilamina o N-metil-N-etil-2,2-dimetiloletilamina o N-metil-N-etil-2,2-dimetilolpropilamina.

La introducción de grupos aniónicos (potenciales) (a2) en las moléculas de poliuretano se realiza mediante la incorporación de compuestos que contienen en su molécula como mínimo un grupo reactivo frente a grupos isocianato y como mínimo un grupo apto para la formación de aniones; la cantidad a utilizar se puede calcular a partir del índice de acidez perseguido.

Compuestos adecuados de este tipo son, por ejemplo, aquellos que contienen dos grupos reactivos frente a isocianato en su molécula. Los grupos reactivos frente a grupos isocianato anteriormente descritos son adecuados. Por consiguiente, por ejemplo se pueden utilizar ácidos alcanoicos con dos sustituyentes en el átomo de carbono en posición ###. El sustituyente puede ser un grupo hidroxilo, un grupo alquilo o preferentemente un grupo alquilo. Estos ácidos alcanoicos tienen como mínimo uno, en general de 1 a 3, grupos carboxilo en su molécula. Tienen entre 2 y aproximadamente 25, preferentemente de 3 a 10, átomos de carbono. Ácidos alcanoicos adecuados son, por ejemplo, ácido dihidroxipropiónico, ácido dihidroxisuccínico y ácido dihidroxibenzoico. Un grupo especialmente preferente de ácidos alcanoicos es el formado por los ácidos ###,###-dimetilolalcanoicos de fórmula general $R^2-C(CH_2OH)_2COOH$, siendo R^2 un átomo de hidrógeno o un grupo alquilo con un máximo de aproximadamente 20 átomos de carbono. Como ejemplos de ácidos alcanoicos especialmente adecuados se mencionan: ácido 2,2-dimetilolacético, ácido 2,2-dimetilolpropiónico, ácido 2,2-dimetilolbutírico y ácido 2,2-dimetilolpentanoico. El ácido dihidroxialcanoico preferente es el ácido 2,2-dimetilolpropiónico. Compuestos con contenido en grupos amino son, por ejemplo, ácido ###,###-diaminovaleriano, ácido 3,4-diaminobenzoico, ácido 2,4-diaminotoluensulfónico y ácido 2,4-diaminodifenil éter-sulfónico.

Los grupos poli(oxialquilen) estabilizadores no iónicos (a3) se pueden incorporar en las moléculas de poliuretano como grupos laterales o terminales. Para ello se pueden utilizar, por ejemplo, alcoholes alcoxipoli(oxialquilénicos) de fórmula general $R^3O-(-CH_2-CHR^4-O-)_rH$, donde R^3 representa un grupo alquilo de 1 a 6 átomos de carbono, R^4 representa un átomo de hidrógeno o un grupo alquilo de 1 a 6 átomos de carbono y el subíndice r es igual a un número entre 20 y 75 (véanse los documentos de patente EP-A-0 354 261 o EP-A-0 424 705).

Entre estos grupos iónicos (potenciales) funcionales (a1) y (a2) y grupos no iónicos funcionales (a3), los grupos aniónicos (potenciales) (a2) son ventajosos y por ello se utilizan de forma especialmente preferente.

La utilización de polioles, poliaminas y aminoalcoholes conduce a un aumento del peso molecular de los prepolímeros poliuretano (A).

Algunos polioles adecuados para la prolongación de cadena son aquellos polioles de hasta 36 átomos de carbono por molécula como etilenglicol, dietilenglicol, trietilenglicol, 1,2-propanodiol, 1,3-propanodiol, 1,4-butanodiol, 1,2-butilenglicol, 1,6-hexanodiol, trimetilolpropano, aceite de ricino o aceite de ricino hidrogenado, ditrimetilolpropano éter, pentaeritrita, 1,2-ciclohexanodiol, 1,4-ciclohexanodimetanol, bisfenol A, bisfenol F, neopentilglicol, neopentilglicol éster del ácido hidroxipivalínico, bisfenol A hidroxietilado o hidroxipropilado, bisfenol A hidrogenado o sus mezclas (véanse los documentos de patente EP-A-0 339 433, EP-A-0 436 941, EP-A-0 517 707).

Algunos ejemplos de poliaminas adecuadas presentan como mínimo dos grupos amino primarios y/o secundarios. Las poliaminas son esencialmente alquilenpoliaminas de 1 a 40 átomos de carbono, preferentemente de entre aproximadamente 2 y 15 átomos de carbono. Pueden portar sustituyentes que no tengan ningún átomo de hidrógeno reactivo frente a grupos isocianato. Como ejemplos se mencionan poliaminas de estructura lineal o ramificada, alifáticas, cicloalifáticas o aromáticas y con como mínimo dos grupos amino primarios.

Como diaminas se pueden mencionar: hidrazina, etilendiamina, propilendiamina, 1,4-butilendiamina, piperazina, 1,4-ciclohexildimetilamina, hexametildiamina-1,6, trimetilhexametildiamina, metanodiamina, diamina de isoforona, 4,4'-diaminodiciclohexilmetano y aminoetilenetanolamina. Las diaminas preferentes son hidrazina, alquil- o cicloalquil-diaminas como propilendiamina y 1-amino-3-aminometil-3,5,5-trimetilciclohexano.

También se pueden utilizar poliaminas que contengan más de dos grupos amino en su molécula. Sin embargo, en estos casos se ha de tener cuidado para no obtener resinas de poliuretano reticuladas, por ejemplo utilizando adicionalmente monoaminas. Algunas poliaminas de este tipo a utilizar son dietilentriamina, trientetramina, dipropilendiamina y dibutilentriamina. La etilhexilamina es un ejemplo de monoamina (véase el documento de patente EP-A-0 089 497).

Aminoalcoholes adecuados son, por ejemplo, etanolamina o dietanolamina.

Los poliuretanos (A) a utilizar según la invención pueden contener grupos olefínicamente insaturados terminales y/o laterales. Los grupos de este tipo se pueden introducir por ejemplo con ayuda de compuestos que presenten como mínimo un grupo reactivo frente a isocianato, en particular un grupo hidroxilo, y como mínimo un grupo vinilo. Como ejemplos de compuestos de este tipo adecuados se mencionan: trimetilolpropano monoalil éter o mono(met)acrilato de trimetilolpropano.

Los poliuretanos (A) a utilizar según la invención se pueden injertar con compuestos etilénicamente insaturados. Los documentos de patente EP-A-0 521 928, EP-A-0 522 420, EP-A-0 522 419 o EP-A-0 730 613 dan a conocer ejemplos de poliuretanos (A) a utilizar según la invención adecuados que se encuentran en forma de polímeros mixtos de injerto.

ES 2 266 174 T3

La preparación de los poliuretanos (A) a utilizar según la invención no presenta ninguna particularidad en cuanto a su metodología, sino que tiene lugar mediante los métodos habituales y conocidos tal como se describen en el estado actual de la técnica indicado en la introducción.

5 La proporción de los poliuretanos (A) a utilizar según la invención en los materiales de revestimiento según la invención también puede variar dentro de márgenes extraordinariamente amplios y se rige principalmente por el uso previsto de los materiales de revestimiento. Si los materiales de revestimiento según la invención son endurecibles térmicamente o térmicamente y con radiación actínica, el contenido se rige principalmente por la funcionalidad de los poliuretanos (A) con respecto a la reacción de reticulación con el reticulante (D). De acuerdo con la invención resulta
10 ventajoso utilizar las cantidades descritas en el estado actual de la técnica indicado en la introducción. Preferentemente se utiliza entre un 10 y un 80, de forma especialmente preferente entre un 15 y un 70 y en particular entre un 20 y un 60% en peso, en cada caso con respecto al contenido de sólidos del material de revestimiento según la invención.

15 El tercer ingrediente esencial del material de revestimiento según la invención consiste en como mínimo un pigmento de coloración y/o de efecto decorativo (B), en particular un pigmento de efecto decorativo.

Los pigmentos (B) pueden consistir en compuestos inorgánicos u orgánicos. Gracias a esta pluralidad de pigmentos (B) adecuados, el material de revestimiento según la invención, en particular la laca base acuosa y la laca cubriente lisa según la invención, en especial la laca base acuosa según la invención, asegura una amplitud de aplicación universal y
20 permite la realización de numerosos tonos de color y efectos ópticos.

Como pigmentos de efecto decorativo (B) se pueden utilizar pigmentos de copos metálicos como bronce de aluminio comerciales, bronce de aluminio cromados según el documento DE-A-36 36 183, bronce de acero fino comerciales y pigmentos de efecto decorativo no metálicos, por ejemplo pigmentos de brillo perlino o de interferencia. 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".

Como ejemplos de pigmentos de coloración (B) inorgánicos adecuados se mencionan: dióxido de titanio, óxidos de hierro, amarillo sicotrans y hollín. Como ejemplos de pigmentos de coloración orgánicos adecuados se mencionan: pigmentos tioíndigo, azul indantreno, rojo cromofthal, naranja irgazin y verde heliogen. 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" y página 567 "Titandioxid-Pigmente".

35 Los pigmentos (B) se pueden utilizar como tales en el material de revestimiento según la invención siempre que se distribuyan fácilmente y no se aglomeren y/o siempre que su forma, responsable de los efectos ópticos, no resulte deteriorada o destruida. De acuerdo con la invención resulta ventajoso incorporar los pigmentos (B) en forma de pastas de pigmento. Si como resinas de pasta o resinas de molienda se utilizan ligantes contenidos en el material de revestimiento según la invención, se obtienen otras ventajas.

40 La proporción de pigmentos (B) en el material de revestimiento según la invención puede variar dentro de márgenes extraordinariamente amplios y se rige principalmente por su poder cubriente, el tono de color y el efecto óptico deseados. Preferentemente, el material de revestimiento según la invención contiene los pigmentos (B) en una cantidad entre el 0,1 y el 50, preferiblemente entre el 0,5 y el 45, en especial entre el 0,5 y el 40, de forma totalmente preferente entre el 0,5 y el 35 y en particular entre el 0,5 y el 30% en peso, en cada caso con respecto al contenido de sólidos del material de revestimiento según la invención.

50 Además de los ingredientes (A), (B) y (C) anteriormente descritos, el material de revestimiento según la invención puede contener como mínimo un aditivo (D) sólido, líquido o gaseoso, orgánico y/o inorgánico, de alto y/o bajo peso molecular.

Aditivos (D) adecuados para materiales de revestimiento según la invención endurecibles térmicamente y térmicamente y con radiación actínica son, por ejemplo, reticulantes (D) como poliisocianatos no bloqueados, en particular los poliisocianatos parcial o totalmente bloqueados anteriormente descritos, principalmente aquellos que se derivan de los anteriormente descritos, resinas aminoplásticas, compuestos o resinas con contenido en grupos anhídrido, compuestos o resinas con contenido en grupos epóxido, tris(alcoxycarbonilamino)triazinas, compuestos o resinas con contenido en grupos carbonato, beta-hidroxiálquilamidas y compuestos con un promedio de como mínimo dos grupos aptos para la transesterificación, por ejemplo productos de reacción de diésteres de ácido malónico y poliisocianatos, o de ésteres y ésteres parciales de alcoholes polivalentes de ácido malónico con monoisocianatos, tal como se describen en el documento de patente europea EP-A-0 596 460. Los especialistas conocen muy bien este tipo de reticulantes, disponibles de numerosas firmas como productos comerciales.

65 Dependiendo de la reactividad del reticulante (D), éste se puede añadir directamente a los materiales de revestimiento según la invención, con lo que resulta el llamado sistema de un componente. Sin embargo, si se trata de un reticulante (D) especialmente reactivo, por ejemplo un poliisocianato o un epóxido, normalmente éste no se añade hasta poco antes de la utilización de los materiales de revestimiento según la invención. De este modo se obtiene el llamado sistema de dos o más componentes.

ES 2 266 174 T3

Si los materiales de revestimiento según la invención no sólo han de ser endurecibles térmicamente, sino también con radiación actínica (*dual cure*), también contienen los aditivos (D) activables con radiación actínica habituales y conocidos. De forma especialmente preferente se utiliza luz UV. Aditivos (D) activables con radiación actínica adecuados son, por ejemplo, copolímeros de (met)acrilato con funcionalidad (met)acrilo, alilo, vinilo o dicitropentadienilo, o polietilacrilatos, poliésteracrilatos, poliésteracrilatos insaturados, epoxiacrilatos, acrilatos de uretano, aminoacrilatos, acrilatos de melamina, acrilatos de silicona o sus metacrilatos correspondientes.

El material de revestimiento según la invención también puede contener diluyentes reactivos (D) para el endurecimiento térmico o para el endurecimiento con radiación actínica.

Los diluyentes reactivos (D) adecuados para el endurecimiento térmico son, por ejemplo, los polioles oligoméricos (D) que se obtienen a partir de productos intermedios oligoméricos generados mediante reacciones de metátesis de monoolefinas acíclicas y monoolefinas cíclicas, por hidroformilación y posterior hidrogenación. Como ejemplos de monoolefinas cíclicas adecuadas se mencionan: ciclobuteno, ciclopenteno, ciclohexeno, cicloocteno, ciclohepteno, norboneno o 7-oxanorboneno. Como ejemplos de monoolefinas acíclicas adecuadas se mencionan las contenidas en las mezclas de hidrocarburos obtenidas mediante craqueo en el refinado del crudo (fracción C₅). Los ejemplos de polioles oligoméricos adecuados a utilizar según la invención presentan un índice hidroxilo entre 200 y 450, un peso molecular promedio en número Mn entre 400 y 1.000 y un peso molecular promedio en masa Mw entre 600 y 1.100.

Otros ejemplos de polioles (D) adecuados son alcanos de 9 a 16 carbonos ramificados, cíclicos y/o acíclicos funcionalizados con como mínimo dos grupos hidroxilo, en particular dietiloctanodioles.

Otros ejemplos de polioles (D) a utilizar son compuestos hiperramificados con un grupo tetrafuncional central derivado de ditrimetilolpropano, diglicerina, ditrimetiletano, pentaeritrita, tetraquis(2-hidroxietil)metano, tetraquis(3-hidroxipropil)metano o 2,2-bishidroximetil-1,4-butanodiol (homopentaeritrita). La preparación de estos diluyentes reactivos puede tener lugar según los métodos habituales y conocidos de la producción de compuestos hiperramificados y dendrímeros. Los métodos de síntesis adecuados están descritos, por ejemplo, en los documentos de patente WO 93/17060 o WO 96/12754 o en el libro de G.R. Newkome, C.N. Moorefield y F. Vögtle, "Dendritic Molecules, Concepts, Syntheses, Perspectives", VCH, Weinheim, Nueva York, 1996.

Como diluyentes reactivos (D) endurecibles por radiación entran en consideración compuestos polifuncionales de bajo peso molecular etilénicamente insaturados. Como ejemplos de compuestos de este tipo adecuados se mencionan: ésteres de ácido acrílico con polioles como diacrilato de neopentilglicol, triacrilato de trimetilolpropano, triacrilato de pentaeritrita o tetraacrilato de pentaeritrita; o productos de reacción de acrilatos de hidroxialquilo con poliisocianatos, en particular con poliisocianatos alifáticos.

Además de los aditivos (D) anteriormente descritos, o en lugar de los mismos, el material de revestimiento según la invención puede contener los ligantes (D) habituales y conocidos.

Como ejemplos de ligantes (D) habituales y conocidos se mencionan: poli(met)acrilatos oligoméricos y poliméricos, lineales y/o ramificados y/o estructurados a modo de bloque, a modo de peine y/o estadísticamente o copolímeros de acrilato, en particular los descritos en el documento de patente DE-A-197 36 535, DE-A-44 37 535 o DE-A-197 41 554; poliésteres, en particular los descritos en los documentos de patente DE-A-40 09 858 o DE-A-44 37 535; alquidas, poliésteres acrilados, polilactonas, policarbonatos, poliéteres, aductos de resina epóxido-amina, (met)acrilatodioles, polivinil ésteres parcialmente saponificados o poliureas. Entre éstos, los copolímeros de acrilato y/o los poliésteres son especialmente ventajosos.

Por lo demás, el material de revestimiento según la invención puede contener los aditivos de laca habituales como aditivos (D) en cantidades eficaces. El tipo y la cantidad de aditivos (D) se rige principalmente por el uso previsto del material de revestimiento según la invención.

Como ejemplos de aditivos (D) adecuados se mencionan:

- materiales de carga orgánicos e inorgánicos como creta, sulfato de calcio, sulfato de bario, silicatos como talco o caolín, ácidos silícicos, óxidos como hidróxido de aluminio o hidróxido de magnesio, nanopartículas o materiales de carga orgánicos como fibras textiles, fibras de celulosa, fibras de polietileno o serrín de madera;
- absorbentes UV;
- captadores de radicales;
- catalizadores para la reticulación;
- aditivos de deslizamiento (slip);
- inhibidores de polimerización;

ES 2 266 174 T3

- antiespumantes;
- emulsionantes, en particular emulsionantes no iónicos como alcanoles alcoxilados y polioles, fenoles y alquifhenoles, o emulsionantes aniónicos como sales alcalinas o amónicas de ácidos alcanóicos, ácidos alcanosulfónicos y ácidos sulfónicos de alcanoles alcoxilados y polioles, fenoles y alquifhenoles;
- humectantes como siloxanos, compuestos con contenido en flúor, semiésteres de ácidos carboxílicos, ésteres de ácido fosfórico, ácidos poliacrílicos y sus copolímeros o poliuretanos;
- agentes de adherencia;
- agentes de nivelación;
- agentes auxiliares filmógenos como derivados de celulosa;
- productos de apresto ignífugo;
- aditivos de control de reología, como los dados a conocer en los documentos de patente WO 94/22968, EP-A-0 276 501, EP-A-0 249 201 o WO 97/12945; micropartículas poliméricas reticuladas tal como las publicadas en el documento EP-A-0 008 127, por ejemplo; filosilicatos inorgánicos, como silicatos de aluminio-magnesio, filosilicatos de sodio-magnesio y de sodio-magnesio-flúor-litio de tipo montmorillonita; ácidos silícicos como aerosiles; o polímeros sintéticos con grupos iónicos y/o de efecto asociativo como alcohol polivinílico, poli(met)acrilamida, ácido poli(met)acrílico, polivinilpirrolidona, copolímeros de estireno-anhídrido maleico o copolímeros de etileno-anhídrido maleico y sus derivados o poliacrilatos o uretanos modificados de forma hidrófoba; o
- disolventes orgánicos de bajo y alto punto de ebullición (“disolventes largos”), miscibles con agua;
- fotoiniciadores como fotoiniciadores de tipo Norrish II, cuyo mecanismo de acción se basa en una variante intramolecular de las reacciones de abstracción de hidrógeno, tal como se producen de múltiples formas en las reacciones fotoquímicas; véase, por ejemplo, Römpp Chemie Lexikon, 9ª edición ampliada y revisada, Georg Thieme Verlag Stuttgart, Tomo 4, 1991.

En el manual “Lackadditive” de Johan Bieleman, Wiley-VCH, Weinheim, New York, 1998, se describen otros ejemplos de aditivos de laca (D) adecuados.

La producción del material de revestimiento según la invención no presenta ninguna particularidad en cuanto a su metodología, sino que tiene lugar mediante la dispersión de sus ingredientes en agua utilizando procedimientos de dispersión primaria o secundaria y los equipos de mezcla habituales y conocidos como recipientes de agitación, recipientes de disolución (“*dissolver*”), molinos agitadores o extrusoras. Véase por ejemplo el estado actual de la técnica indicado en la introducción.

El material de revestimiento según la invención, en particular la laca base acuosa según la invención, es extraordinariamente adecuado para la producción de lacados multicapa de coloración y/o de efecto decorativo sobre sustratos imprimados y no imprimados mediante el procedimiento húmedo-sobre-húmedo. Además, el material de revestimiento según la invención, en particular la laca cubriente lisa según la invención, es extraordinariamente adecuado para la producción de lacados monocapa de coloración y/o de efecto decorativo.

Por lo demás, el material de revestimiento según la invención también se puede utilizar como adhesivo o masilla de obturación o como producto de partida para la producción de películas de laca sin soporte.

El material de revestimiento según la invención ofrece ventajas especiales cuando se utiliza como laca base acuosa en el marco del procedimiento húmedo-sobre-húmedo, en el que la laca base acuosa se aplica sobre el sustrato imprimado o no imprimado y se seca, pero no se endurece; después se aplica una laca transparente sobre la capa de laca base acuosa y la capa de laca transparente resultante se endurece térmicamente o térmicamente y con radiación actínica (*dual cure*) junto con la capa de laca base acuosa.

Como sustratos entran en consideración todas las superficies lacables que no se deterioren por el endurecimiento de las capas que se encuentran sobre ellas mediante la aplicación de calor y/o por la aplicación combinada de calor y radiación actínica (*dual cure*), por ejemplo 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 con minerales y resina como placas de yeso y cemento o tejas, y también elementos compuestos de estos materiales. Por consiguiente, los lacados multicapa según la invención también son adecuados para aplicaciones diferentes del lacado inicial de automóviles y del lacado de reparación de automóviles. En este contexto entran en consideración en particular para el lacado de muebles y el lacado industrial, incluyendo “*coil coating*” (revestimiento de bobinas) y “*container coating*” (revestimiento de contenedores). En el marco de las aplicaciones industriales son adecuados para el lacado de prácticamente todos los elementos de uso privado o industrial como radiadores, aparatos domésticos, piezas pequeñas de metal como tornillos y tuercas, tapacubos, llantas o embalajes.

ES 2 266 174 T3

En caso de sustratos conductores eléctricos se pueden emplear las imprimaciones producidas de forma habitual y conocida a partir de lacas de inmersión electroforética (ETL). Para ello entran en consideración lacas de inmersión electroforética tanto anódicas (ATL) como catódicas (CTL), pero principalmente CTL. Normalmente, sobre todo en el lacado de automóviles, sobre estas imprimaciones se aplica además un lacado de carga o imprimación protectora contra los golpes de piedras, que se puede considerar como parte de la imprimación.

También se pueden lacar, pegar o sellar plásticos imprimados o no imprimados, por ejemplo ABS, AMMA, ASA, CA, CAB, EP, UF, CF, MF, MPF, PF, PAN, PA, PE, HDPE, LDPE, LLDPE, UHMWPE, PC, PC/PBT, PC/PA, PET, PMMA, PP, PS, SB, PUR, PVC, RF, SAN, PBT, PPE, POM, PUR-RIM, SMC, BMC, PP-EPDM y UP (abreviaturas según DIN 7728T1). En caso de superficies de sustrato no funcionalizadas y/o apolares, antes de ser revestidas éstas se pueden someter a un tratamiento previo de forma conocida como plasma o llameado, o se pueden proveer de una hidroimprimación.

La aplicación de las lacas base acuosas según la invención puede realizarse mediante todos los métodos de aplicación habituales, por ejemplo por pulverización, a rasqueta, a brocha, por vertido, inmersión, impregnación, aplicación gota a gota o aplicación a rodillo. El sustrato a revestir puede permanecer quieto, en cuyo caso se mueve el dispositivo o la instalación de aplicación. No obstante, el sustrato a revestir, en particular una bobina, también se puede mover, en cuyo caso la instalación de aplicación permanece quieta o se mueve de forma adecuada en relación con él.

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. La aplicación se puede llevar a cabo a temperaturas de como máximo 70 a 80°C de modo que se obtengan viscosidades de aplicación adecuadas sin que durante la breve carga térmica se produzca ninguna modificación o deterioro de la laca base acuosa y su neblina de pulverización ("overspray") sea, dado el caso, reprocesable. Por ejemplo, la pulverización en caliente puede estar configurada de tal modo que la laca base acuosa sólo se caliente muy brevemente en la boquilla de pulverización o poco antes de llegar a ésta.

De forma especialmente preferente, la laca base acuosa según la invención se aplica en una primera capa mediante ESTA y en una segunda capa de forma neumática.

Si las lacas base acuosas según la invención contienen ingredientes activables con radiación actínica, la aplicación se lleva cabo preferentemente bajo exclusión de luz. Evidentemente, estos métodos de aplicación también se pueden utilizar para la aplicación de la capa de laca transparente en el marco del procedimiento húmedo-sobre-húmedo según la invención.

El endurecimiento puede tener lugar después de un tiempo de reposo determinado. Este tiempo de reposo puede tener una duración de 30 segundos a 2 horas, preferentemente de 1 minuto a 1 hora y en particular de 1 minuto a 45 minutos. El tiempo de reposo sirve por ejemplo para la nivelación y para la desgasificación de las capas de laca o para la evaporación de ingredientes volátiles tales como disolventes. El tiempo de reposo se puede apoyar y/o reducir mediante la aplicación de temperaturas elevadas de hasta 90°C y/o reduciendo la humedad del aire a < 10 g agua/kg aire, en particular < 5 g/kg aire, siempre que esto no produzca ningún deterioro o modificación de las capas de laca, por ejemplo una reticulación completa prematura.

El endurecimiento físico ya se produce durante el tiempo de reposo y se puede acelerar mediante la aplicación de calor, pudiendo emplearse los métodos que se utilizan más adelante para el endurecimiento térmico.

El endurecimiento térmico no presenta ninguna particularidad en cuanto a su metodología, sino que tiene lugar de acuerdo con los métodos habituales y conocidos como calentamiento en horno de ventilación forzada o irradiación con lámparas IR. El endurecimiento térmico también puede tener lugar por etapas. Ventajosamente, el endurecimiento térmico tiene lugar a una temperatura de 50 a 100°C, en especial de 60 a 100°C y en particular de 80 a 100°C, durante un tiempo de 1 minuto a 2 horas, en especial de 2 minutos a 1 hora y en particular de 3 minutos a 45 minutos. Si se emplean sustratos que pueden ser sometidos a fuertes cargas térmicas, la reticulación térmica también puede tener lugar a temperaturas superiores a 100°C. En general es recomendable no superar temperaturas de 180°C, preferentemente de 160°C y en particular de 155°C.

El endurecimiento con radiación actínica tampoco presenta ninguna particularidad en cuanto a su metodología, sino que tiene lugar de la forma habitual y conocida mediante irradiación con lámparas UV y/o fuentes de haz electrónico, preferentemente bajo gas inerte.

En caso de un endurecimiento conjunto de las capas de laca base acuosa *dual cure* según la invención con las capas de laca transparente, el endurecimiento térmico y el endurecimiento con radiación actínica se pueden utilizar simultáneamente o de forma alternante. Si los dos métodos de endurecimiento se utilizan de forma alternante, por ejemplo se puede comenzar con el endurecimiento térmico y terminar con el endurecimiento con radiación actínica. En otros casos puede resultar ventajoso comenzar con el endurecimiento con radiación actínica y terminar con el mismo. Los especialistas pueden determinar el método de endurecimiento más ventajoso para cada ca-

so particular basándose en sus conocimientos técnicos generales y dado el caso recurriendo a sencillos ensayos preliminares.

5 Otra ventaja especial de la laca base acuosa según la invención consiste en que la capa de laca base acuosa según la invención se puede combinar con todas las lacas transparentes habituales y conocidas en el marco del procedimiento húmedo-sobre-húmedo.

10 Los documentos de patente DE-A-42 04 518, US-A-5,474,811, US-A-5,356,669, US-A-5,605,965, WO 94/10211, WO 94/10212, WO 94/10213, EP-A-0 594 068, EP-A-0 594 071, EP-A-0 594 142, EP-A-0 604 992, WO 94/22969, EP-A-0 596 460 o WO 92/22615 dan a conocer ejemplos de lacas transparentes de un componente (1C), dos componentes (2C) o más componentes (3C, 4C) conocidas y adecuadas.

15 Como es sabido, las lacas transparentes de un componente (1C) contienen ligantes que presentan grupos hidroxilo y reticulantes como poliisocianatos bloqueados, tris(alcoxicarbonilamino)triazinas y/o resinas aminoplásticas. En otra variante contienen polímeros con grupos carbamato y/o alofanato laterales, como ligantes, y resinas aminoplásticas modificadas con carbamato y/o alofanato, como reticulantes (véanse los documentos US-A-5,474,811, US-A-5,356,669, US-A-5,605,965, WO 94/10211, WO 94/10212, WO 94/10213, EP-A-0 594 068, EP-A-0 594 071 o EP-A-0 594 142).

20 Como es sabido, las lacas transparentes de dos (2C) o más componentes (3C, 4C) contienen, como ingredientes esenciales, ligantes que presentan grupos hidroxilo y poliisocianatos como reticulantes, que se guardan por separado hasta su utilización.

25 Por ejemplo, el documento de patente alemana DE-A-42 22 194 o la información de producto de la firma BASF Lacke + Farben AG, "Pulverlacke", 1990, dan a conocer ejemplos de lacas transparentes en polvo adecuadas.

Como es sabido, las lacas transparentes en polvo contienen, como ingredientes esenciales, ligantes que presentan grupos epóxido y ácidos policarboxílicos como reticulantes.

30 Por ejemplo, el documento de patente US-A-4,268,542 y las solicitudes de patente alemana DE-A-195 18 392.4 y DE-A-196 13 547 dan a conocer ejemplos de lacas transparentes en suspensión espesa de polvo adecuadas, que también se describen en la solicitud de patente alemana no publicada previamente DE-A-198 14 471.7.

35 Como es sabido, las lacas transparentes en suspensión espesa de polvo contienen lacas transparentes en polvo dispersas en un medio acuoso.

Por ejemplo en los documentos de patente EP-A-0 540 884, EP-A-0 568 967 o US-A-4,675,234 se indican lacas transparentes endurecibles por UV.

40 El espesor de las capas individuales puede variar mucho dentro del lacado multicapa según la invención. No obstante, de acuerdo con la invención resulta ventajoso que la capa de laca base acuosa presente un espesor de 5 a 25 μm , en particular de 7 a 20 μm , y que la capa de laca transparente presente un espesor de 15 a 120 μm , preferentemente de 30 a 80 μm y en particular de 40 a 70 μm .

45 Los lacados monocapa o multicapa según la invención presentan excelentes propiedades ópticas, mecánicas y químicas. Están libres de defectos superficiales como arrugamientos (*wrinkling*). Además presentan un poder cubriente especialmente alto y excelentes efectos ópticos, en particular efectos metálicos libres de nubes.

Ejemplo y Ensayos Comparativos V1 y V2

50 *Preparación y utilización de una laca base acuosa según la invención (Ejemplo) y de dos lacas base acuosas no correspondientes a la invención (Ensayo Comparativo V1)*

55 Para el Ejemplo y los Ensayos Comparativos V1 y V2 se prepararon u obtuvieron los siguientes ingredientes:

1. Dispersión de poliuretano (A):

60 La dispersión de poliuretano (A) se preparó de acuerdo con las instrucciones dadas en el documento de patente alemana DE-A-44 37 535, página 7, renglones 21 a 34, "B Herstellung einer wässrigen Polyurethandispersion". La dispersión presentaba un contenido en sólidos de aproximadamente un 31% en peso.

2. Dispersión acuosa secundaria de acrilato:

65 La dispersión acuosa secundaria de acrilato se preparó tal como se describe en el documento de patente alemana DE-A-44 37 535, página 8, renglones 25 a 49, "E Herstellung einer wässrigen Polyacrilatdispersion". La dispersión presentaba un contenido en sólidos de aproximadamente un 40% en peso.

ES 2 266 174 T3

3. Solución acuosa de poliéster:

La dispersión acuosa de poliéster se preparó de acuerdo con las instrucciones dadas en el documento de patente alemana DE-A-44 37 535, página 7, renglones 6 a 19, "A Herstellung einer wässrigen Polyesterharzlösung", y se ajustó con agua a un contenido en sólidos de un 60% en peso.

4. Agentes auxiliares de reología:

Suspensión acuosa al 3% de un filosilicato sintético; Laponite® RD de la firma Laporte.

5. Pasta de pigmento metálico:

6,0 partes en peso de una suspensión al 65% de copos de aluminio (Aluminium Stapa Hydrolux® de la firma Eckart) se homogeneizaron con 6,5 partes en peso de butilglicol y 2,1 partes en peso de la solución acuosa de poliéster según el Punto 3.

6. Solución de resina de melamina:

Maprenal® VMF 3924 (al 70%) de la firma Clariant.

7. Agente de neutralización:

Solución acuosa al 10% de dimetiletanolamina.

8. Humectante:

Humectante comercial de la firma Air Products (al 50% en butilglicol).

9. Pasta de dióxido de silicio a utilizar según la invención:

30 partes en peso de la solución acuosa de poliéster según el Punto 3, 46 partes en peso de butilglicol, 12 partes en peso de agua y 12 partes en peso de un polvo de dióxido de silicio con un tamaño de partícula medio de 5,8 μm y una densidad de partícula de 2,1 gcm^{-3} se mezclaron y homogeneizaron entre sí.

10. Mezcla disolvente/poliéster de la pasta de dióxido de silicio.

Ejemplo 1

Para el Ejemplo se cargaron 30 partes en peso del agente auxiliar de reología según el Punto 3. A esta carga se le añadieron, bajo agitación y en el orden indicado, 27 partes en peso de la dispersión de poliuretano según el Punto 1, 3,0 partes en peso de la solución de poliéster según el Punto 3, 6,0 partes en peso de la dispersión secundaria acuosa de acrilato según el Punto 2, 2,1 partes en peso de butilglicol, 6,0 partes en peso de resina de melamina según el Punto 6, 0,3 partes en peso de agente de neutralización según el Punto 7, 1,5 partes en peso del humectante según el Punto 8 y 6,0 partes en peso de agua desionizada. La mezcla resultante se homogeneizó y se combinó en el orden indicado con 3,0 partes en peso de la pasta de dióxido de silicio a utilizar según la invención de acuerdo con el Punto 9 y con 14,6 partes en peso de la pasta de pigmento metálico según el Punto 5.

La laca base acuosa resultante se ajustó a un pH de 7,8 a 8,2 con el agente de neutralización según el Punto 7 y a una viscosidad de 70 a 80 mPas con un cizallamiento de 1.000 s^{-1} con agua desionizada.

Ensayo Comparativo V1

Se repitió el Ejemplo 1 pero sin utilizar la pasta de dióxido de silicio según el Punto 9.

Ensayo Comparativo V2

Se repitió el Ensayo Comparativo V1 pero se añadieron 2,64 partes en peso de la mezcla disolvente/poliéster de la pasta de dióxido de silicio según el Punto 10.

Para comprobar las propiedades técnicas de aplicación de las lacas base acuosas, se prepararon de forma habitual y conocida placas de ensayo con unas dimensiones de 30 x 70 cm. Para ello, unas placas de acero (chapas de carrocería), que estaban revestidas con un lacado de inmersión electroforética habitual y conocido precipitado catódicamente y ahornado, se revistieron con un material de carga habitual de la firma BASF Coatings AG. A continuación, la capa de material de carga resultante se ventiló durante cinco minutos a 20°C y con una humedad relativa del aire del 65% y se ahornó en un horno de ventilación forzada durante 30 minutos a 140°C.

Después de enfriar las placas de ensayo a 20°C, se aplicaron las lacas base acuosas en dos pasadas de pulverización. La primera aplicación se llevó a cabo mediante ESTA (velocidad de campana: 45.000 l/min; aire de dirección ESTA:

ES 2 266 174 T3

120 NI/min; tensión: 65 kV; distancia: 0,25 m; caudal de salida de laca: 170 ml/min), correspondientemente a un espesor de película seca de 8 a 10 μm . La segunda aplicación se llevó a cabo de forma neumática (distancia 0,32 m; caudal de salida de laca: 540 ml/min; cantidad de aire de pulverización: 300 NI/min; presión de aire de pulverización: 4,8 bar; cantidad de aire en boquilla: 395 NI/min; presión de aire en boquilla: 5,2 bar), correspondientemente a un espesor de película seca de 4 a 6 μm . La capa de laca base acuosa se ventiló durante 2 minutos después de la primera aplicación y después de la segunda aplicación. A continuación, la capa de laca base acuosa se sometió a un secado previo durante 10 minutos a 80°C, se ventiló y se sobrelacó con una laca transparente de dos componentes comercial (firma BASF Coatings AG). Después, la capa de laca base acuosa y la capa de laca transparente se ahornaron durante 30 minutos a 130°C, con lo que se obtuvieron el lacado multicapa de efecto decorativo del Ejemplo según la invención y los lacados multicapa de los Ensayos Comparativos V1 y V2 no correspondientes a la invención con un espesor de película seca del lacado transparente de 40 μm .

Las placas de ensayo se evaluaron visualmente en cuanto a las sombras claro-oscuro (nubes) bajo luz difusa desde una distancia de 2 a 3 m en una vista desde arriba (80°) y una vista oblicua (40°), y se calificaron (desde la nota 1: ninguna nube visible, hasta la nota 5: nubes muy claramente visibles).

En el Ejemplo se obtuvo la nota 2 en la vista desde arriba y la nota 3 en la vista oblicua. En los Ensayos Comparativos V1 y V2 se obtuvo en la vista desde arriba la nota 4 y en la vista oblicua la nota 5 en ambos casos. Esto corrobora que mediante la utilización según la invención del dióxido de silicio se logra una mejora significativa de las sombras claro-oscuro.

25

30

35

40

45

50

55

60

65

REIVINDICACIONES

- 5 1. Material de revestimiento acuoso endurecible físicamente, térmicamente o térmicamente y con radiación actínica, que contiene
- A) como mínimo un poliuretano saturado, insaturado y/o injertado con compuestos olefínicamente insaturados, estabilizado de forma iónica y/o no iónica, como ligante;
- 10 B) como mínimo un pigmento de coloración y/o de efecto decorativo; y
- C) como mínimo un polvo incoloro, transparente u opaco, esencialmente inerte frente al resto de componentes del material de revestimiento, con un tamaño de partícula medio de 1,0 a 10,0 μm , cuyas partículas presentan una densidad de 0,8 a 3,6 gcm^{-3} .
- 15 2. Material de revestimiento según la reivindicación 1, **caracterizado** porque el polvo (C) presenta un tamaño de partícula medio de 4,0 a 7,0 μm .
- 20 3. Material de revestimiento según la reivindicación 1 ó 2, **caracterizado** porque las partículas presentan una densidad de 0,9 a 3,2 gcm^{-3} .
4. Material de revestimiento según una de las reivindicaciones 1 a 3, **caracterizado** porque las partículas tienen forma esférica.
- 25 5. Material de revestimiento según una de las reivindicaciones 1 a 4, **caracterizado** porque el polvo (C) presenta un tamaño de partícula máximo de 12 μm .
6. Material de revestimiento según una de las reivindicaciones 1 a 5, **caracterizado** porque las partículas consisten en polímeros orgánicos o metalorgánicos reticulados o no reticulados, minerales inorgánicos, sales, materiales cerámicos o materiales cerámicos modificados orgánicamente, o mezclas de estos materiales.
- 30 7. Material de revestimiento según una de las reivindicaciones 1 a 6, **caracterizado** porque las partículas son de dióxido de silicio, silicatos de aluminio, silicatos de calcio, silicatos de magnesio, silicatos de calcio-aluminio, silicatos de magnesio-aluminio, silicatos de calcio-magnesio, silicatos de calcio-magnesio-aluminio, silicatos de berilio-aluminio, fosfato de aluminio y/o fosfato de calcio.
- 35 8. Material de revestimiento según una de las reivindicaciones 1 a 7, **caracterizado** porque contiene el polvo (C) en una cantidad entre un 0,09 y un 5,0% en peso con respecto al contenido de sólidos.
- 40 9. Utilización del material de revestimiento según una de las reivindicaciones 1 a 8 para la producción de lacados monocapa o multicapa de coloración y/o de efecto decorativo en el lacado inicial y de reparación de automóviles, en el lacado industrial, incluyendo *coil coating* (revestimiento de bobinas) y *container coating* (revestimiento de contenedores), en el lacado de plásticos y en el lacado de muebles.
- 45 10. Utilización según la reivindicación 9, **caracterizada** porque el material de revestimiento acuoso se emplea como laca base acuosa y laca cubriente lisa en el lacado inicial y de reparación de automóviles.
11. Procedimiento para la producción de un lacado monocapa o multicapa de coloración y/o de efecto decorativo mediante la aplicación de como mínimo una capa del material de revestimiento acuoso según una de las reivindicaciones 1 a 8 sobre un sustrato imprimado o no imprimado, y endurecimiento térmico o el endurecimiento con calor y luz actínica de la(s) capa(s) húmeda(s) resultante(s).
- 50 12. Procedimiento para la producción de un lacado multicapa de coloración y/o de efecto decorativo de acuerdo con el procedimiento húmedo-sobre-húmedo mediante
- 55 (I) aplicación de una capa de laca base acuosa sobre un sustrato imprimado o no imprimado;
- (II) ventilación y secado intermedio de la capa de laca base acuosa resultante;
- 60 (III) aplicación de una capa de laca transparente sobre la capa de laca base acuosa; y
- (IV) endurecimiento térmico o endurecimiento con calor y luz actínica de las dos capas húmedas,
- caracterizado** porque como laca base acuosa se utiliza el material de revestimiento acuoso según una de las reivindicaciones 1 a 8.
- 65