

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 701 844**

51 Int. Cl.:

C08G 63/668 (2006.01)

C09D 151/08 (2006.01)

C08J 7/04 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **09.12.2015 E 15198679 (1)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **12.09.2018 EP 3178864**

54 Título: **Productos de reacción carboxifuncionales basados en poliéter y pinturas de base acuosas, que contienen los productos de reacción**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
26.02.2019

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**STEINMETZ, BERNHARD;
HOFFMANN, PETER y
REUTER, HARDY**

74 Agente/Representante:

CARVAJAL Y URQUIJO, Isabel

ES 2 701 844 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

Productos de reacción carboxifuncionales basados en poliéter y pinturas de base acuosas, que contienen los productos de reacción.

5 La presente invención se relaciona con nuevos productos de reacción carboxifuncionales basados en poliéter. Se relaciona además con pinturas de base acuosas, que contienen los productos de reacción, así como con el uso de dichos productos de reacción en las pinturas de base acuosas. Se relaciona también con un procedimiento para la producción de pinturas multicapa utilizando pinturas de base acuosas, así como con las pinturas multicapa que se pueden preparar por dicho procedimiento.

Estado actual de la técnica

10 Se conoce una variedad de procedimientos para la producción de pinturas multicapa colorantes y/o de efecto (también llamados recubrimientos multicapa o pinturas multicapa). Del estado actual de la técnica (compárese, por ejemplo, la solicitud de patente alemana DE 199 48 004 A1, pág. 17, línea 37, a pág. 19, línea 22, o la patente alemana DE 100 43 405 C1, columna 3, párrafo [0018] y columna 8, párrafo [0052] a columna 9, párrafo [0057], en relación con la columna 6, párrafo [0039] a columna 8, párrafo [0050]), por ejemplo, se conoce el siguiente
15 procedimiento, en el que

(1) se aplica una pintura de base acuosa pigmentada sobre un sustrato,

(2) a partir de la laca aplicada en la etapa (1) se forma una película de polímero,

(3) sobre la capa de pintura de base así obtenida se aplica una pintura transparente y a continuación

(4) la capa de pintura de base se cura junto con la capa de pintura transparente.

20 Este procedimiento se utiliza, por ejemplo, a gran escala tanto para la primera pintura (OEM) de automóviles, así como para la pintura de piezas de metal y plástico. Los requisitos actuales respecto a las propiedades tecnológicas de aplicación de tales pinturas (recubrimientos) son enormes.

25 Un problema recurrente y que aún no se ha resuelto de manera completamente satisfactoria por el estado actual de la técnica es la aparición de problemas de adhesión en las pinturas multicapa elaboradas. Particularmente en lo que se refiere a la adhesión entre la capa de pintura de base y el revestimiento dispuesto debajo de ella, visto desde el sustrato, así como la adhesión entre la capa de pintura de base y la capa de pintura transparente, los problemas surgen con mayor frecuencia. La problemática de la adherencia es particularmente evidente cuando los sustratos recubiertos están expuestos a la intemperie. Una mala adhesión se manifiesta en el caso de una exposición a la
30 intemperie especialmente también en la aparición de burbujas e hinchazones. Particularmente en relación con la pintura de reparación pueden surgir aquí problemas. Otro problema asimismo recurrente es la estabilidad mecánica a menudo insuficiente, particularmente contra el impacto de piedras.

Las propiedades particularmente importantes en este contexto de la pintura de base y las capas de pintura preparadas a partir de ella están determinadas particularmente por los ligantes y aditivos contenidos en la pintura de base, por ejemplo, productos de reacción especiales.

35 A esto se añade que actualmente la sustitución de medios de revestimiento a base de disolventes orgánicos por medios de recubrimiento acuosos es cada vez más importante, para tener en cuenta las crecientes exigencias respecto al impacto ambiental.

40 La EP 1 454 971 B1 revela poliésterpolioles, que pueden obtenerse haciendo reaccionar al menos un ácido policarboxílico y al menos un compuesto de OH. Al menos un 45 % molar del ácido policarboxílico usado consiste además en anhídrido del ácido trimelítico. El compuesto de OH tiene un peso molecular medio de al menos 210 g/mol y preferentemente un peso molecular medio de no más de 650 g/mol. De manera especialmente preferente se utiliza como compuesto de OH politetrahidrofurano con un peso molecular medio numérico de 250 g/mol. El poliésterpoliol se utiliza para mejorar las propiedades tecnológicas, particularmente estéticas, de las pinturas multicapa y se usa en las pinturas de base.

45 La WO 2006/091556 A1 revela en el Ejemplo 1 un poliéster con un índice de acidez de 5,5 mg KOH/g, fabricado mediante reacción de 1 mol de anhídrido del ácido trimelítico y 3 moles de un politetrametilenglicol con un peso molecular de 650 g/mol.

Objeto de la invención

5 La presente invención, por lo tanto, se basa en el objeto de proporcionar un producto de reacción, con cuya ayuda se puedan producir recubrimientos, que ya no tengan las desventajas descritas anteriormente. Particularmente, mediante la provisión de un nuevo producto de reacción y su uso en las pinturas de base acuosas debería crearse la posibilidad de proporcionar recubrimientos que tengan excelentes propiedades de adhesión y una muy buena resistencia al desconchado y, al mismo tiempo, que se puedan producir de manera respetuosa con el medio ambiente usando justo pinturas de base acuosas.

Solución

10 Los objetos indicados podrían resolverse con una pintura de base acuosa pigmentada, que contenga un producto de reacción carboxifuncional basado en poliéter, que se pueda preparar por reacción de

(a) al menos un anhídrido de ácido carboxílico que contenga un grupo ácido carboxílico libre y/o el halogenuro de un grupo ácido carboxílico con

(b) al menos un poliéter de fórmula estructural general (I)



15 donde

R es un radical alquileo C_3 a C_6 y n se selecciona, en consecuencia, de tal modo que el poliéter (b) tenga un peso molecular medio numérico de 800 a 4000 g/mol

donde los componentes (a) y (b) se usan en la reacción en una relación molar de 0,7/2,3 a 1,6/1,7 y el producto de reacción resultante tiene un índice de acidez de 5 a 50 mg KOH/g,

20 La condición de que n se seleccione de forma que dicho poliéter tenga un peso molecular medio numérico de 800 a 4000 g/mol, se ilustra como sigue. Si, por ejemplo, R fuera un radical tetrametileno y si el peso molecular medio numérico debiera valer 1000 g/mol, n estaría en la media entre 13 y 14. En base a las especificaciones dadas, el experto sabe sin dificultad preparar o seleccionar un producto de reacción correspondiente. Aparte de eso, la siguiente descripción y particularmente los ejemplos proporcionan una vez más información adicional. El parámetro n debe entenderse, por consiguiente, como un valor medio estadístico al igual que el peso molecular medio numérico.

La nueva pintura de base se designa en adelante también como pintura de base conforme a la invención. Las formas de ejecución preferentes de la pintura de base conforme a la invención se deducen de la siguiente descripción, así como de las subreivindicaciones.

30 Es asimismo objeto de la presente invención el propio producto de reacción, así como el empleo del producto de reacción en las pinturas de base acuosas para mejorar las propiedades de adhesión y la resistencia al desconchado. No en último lugar, la presente invención se relaciona con un procedimiento para la producción de una pintura multicapa sobre un sustrato, así como una pintura multicapa producida por dicho procedimiento.

35 Empleando los productos de reacción conformes a la invención se obtienen pinturas de base, cuyo uso en la producción de recubrimientos, particularmente de pinturas multicapa, conlleva excelentes propiedades de adhesión y una muy buena resistencia al desconchado. El producto de reacción conforme a la invención, así como la pintura de base conforme a la invención, pueden usarse en el ámbito del pintado inicial, particularmente en la industria del automóvil, como también en el ámbito de la pintura de reparación de automóviles.

Componente (a)

40 El producto de reacción conforme a la invención puede producirse usando al menos un anhídrido de ácido carboxílico cíclico que contenga un grupo ácido carboxílico libre (-COOH) y/o el halogenuro, preferiblemente cloruro (-COCl), de un grupo ácido carboxílico. Preferiblemente, es un grupo ácido carboxílico libre (COOH).

El componente (a) pueden ser anhídridos de ácido carboxílico cíclico alifáticos, aromáticos o aralifáticos (mixtos alifático-aromático) que contengan un grupo ácido carboxílico libre. Por anhídridos de ácido carboxílico cíclicos han de entenderse aquellos, en los que el grupo anhídrido está presente en una estructura anular. Esto es así equivalente al hecho de que, al reaccionar el grupo anhídrido y la correspondiente apertura de la función anhídrido, por ejemplo, al reaccionar con un grupo hidroxilo y la correspondiente formación de un grupo ácido carboxílico libre y de un grupo éster, la molécula subyacente no se descompone en dos moléculas, sino que también después de la reacción existe sólo una molécula.

Se prefieren los anhídridos de ácido carboxílico aromáticos que contienen un grupo ácido carboxílico libre. Además, son compuestos que, aparte del grupo ácido carboxílico libre y el grupo anhídrido, consisten solo en unidades estructurales aromáticas. Se prefiere muy especialmente el anhídrido del ácido trimelítico.

Componente (b)

La preparación de los productos de reacción conformes a la invención se puede llevar a cabo utilizando al menos un poliéter de la fórmula estructural general (I),



donde R es un radical alquilo C₃ a C₆. El índice n debe seleccionarse en cada caso, de modo que dicho poliéter tenga un peso molecular medio numérico de 800 a 4000 g/mol. Preferentemente posee un peso molecular medio numérico de 950 a 3800 g/mol, de manera especialmente preferente de 1050 a 3600 g/mol, particularmente de 1200 a 3400 g/mol y de manera muy especialmente preferente de 1500 a 3200 g/mol. De nuevo, se prefiere un intervalo de 1600 a 3000 g/mol, en particular de 1800 a 2200 g/mol. Por ejemplo, el peso molecular medio numérico puede ser de 1000 g/mol, 2000 g/mol ó 3000 g/mol.

El peso molecular medio numérico se determina en el contexto de la presente invención, a menos que se indique específicamente lo contrario, mediante ósmosis de presión de vapor. Se midió en el contexto de la presente invención por medio de un osmómetro de presión de vapor (modelo 10.00, Fab. Knauer) en series de concentración del componente a analizar en tolueno a 50°C con benzofenona como sustancia de calibración para determinar el constante de calibración experimental del dispositivo de medición utilizado (según E. Schröder, G. Müller, K.-F. Arndt, "Manual de la Caracterización de los Polímeros" ("Guidelines of Polymer Characterization"), Editorial AkademieVerlag, Berlín, pág. 47-54, 1982, en la que se usó bencilo como sustancia calibradora).

Como se sabe y como se explicó anteriormente, el peso molecular medio numérico es siempre un valor medio estadístico. Por lo tanto, lo mismo debe aplicarse también al parámetro n según la Fórmula (I). El término poliéter a explicar en este contexto, elegido para el componente (b), se entiende como sigue. Los polímeros, por ejemplo, los poliéteres (b), son siempre mezclas de moléculas de diferentes tamaños. Al menos una parte o la totalidad de estas moléculas se caracterizan por una secuencia de unidades monoméricas iguales o diferentes (como forma reaccionada de monómeros). El polímero o mezcla de moléculas contiene, por consiguiente, básicamente moléculas, que contienen varias (es decir, al menos dos) unidades monoméricas iguales o diferentes. Claramente en la mezcla también pueden estar contenidos proporcionalmente los propios monómeros, es decir, por consiguiente, en su forma no reaccionada. Como se sabe, esto requiere solo la reacción de producción molecular generalmente no uniforme, es decir, la polimerización de monómeros. Por lo tanto, mientras que un peso molecular discreto es atribuible a un monómero particular, un polímero es siempre una mezcla de moléculas que difieren en el peso. Un polímero, por tanto, no puede describirse por un peso molecular discreto, sino que siempre se le asocian pesos moleculares medios, por ejemplo, el peso molecular medio numérico mencionado anteriormente.

En el poliéter a usar conforme a la invención, todos los n radicales R pueden ser iguales. Asimismo, también es posible que estén presentes diferentes tipos de radicales R. Preferentemente, todos los radicales R son iguales.

R es preferentemente un radical alquileo C₄. Se prefiere especialmente un radical tetrametileno.

De manera muy especialmente preferente, el poliéter a usar conforme a la invención es un politetrahidrofurano lineal diólico de media.

El producto de reacción.

La preparación del producto de reacción no tiene ninguna característica especial. Los componentes (a) y (b) están combinados entre sí por reacciones de condensación y/o adición generalmente conocidas de grupos hidroxilo con anhídridos de ácido carboxílico y ácidos carboxílicos. La transformación puede realizarse, por ejemplo, a granel o en

5 disolución con disolventes orgánicos típicos a temperaturas de, por ejemplo, 100°C a 300°C. Claramente pueden emplearse también catalizadores típicos como ácido sulfúrico, ácidos sulfónicos y/o titanatos de tetraalquilo; alcoxilatos de estaño o zinc, óxidos de dialquilestaño, como, por ejemplo, óxido de di-n-butilestaño o sales orgánicas de los óxidos de dialquilestaño. Habitualmente se lleva a cabo al menos en las reacciones de condensación, además, el empleo de un colector de agua para recoger el agua acumulada. Debe observarse, por supuesto, que ha de surgir un producto de reacción carboxifuncional. Como el componente (b) se utiliza en exceso, debe asegurarse que la cantidad de grupos carboxilo deseada en cada caso permanezca en el producto resultante. Esto puede lograrlo el experto fácilmente controlando el índice de acidez en el curso de la reacción mediante mediciones apropiadas y deteniendo la reacción tras alcanzar el índice de acidez deseado, por ejemplo, enfriando a una temperatura a la cual no pueda tener lugar ninguna reacción.

10 Además, los componentes (a) y (b) se utilizan en una relación molar de 0,7/2,3 a 1,6/1,7 preferentemente de 0,8/2,2 a 1,6/1,8 y de manera muy especialmente preferente de 0,9/2,1 a 1,5/1,8. Un rango de relación aún más preferido es de 0,45/1 a 0,55/1.

15 El producto de reacción es carboxifuncional. El índice de acidez del producto de reacción vale de 5 a 50 mg KOH/g, preferiblemente de 8 a 40 mg KOH/g, más preferiblemente de 10 a 35 mg KOH/g y lo más preferiblemente de 12 a 30 mg KOH/g. El índice de acidez se determina según la norma DIN 53402 y, por supuesto, se refiere en cada caso al producto en sí (y no al índice de acidez de una solución o dispersión opcionalmente presente del producto en un disolvente). Si en el contexto de la presente invención se hace referencia a una norma oficial, esto naturalmente incluye la versión de la norma aplicable en la fecha de presentación o, si no hay una versión válida en este momento, la última versión válida.

20 El producto de reacción resultante posee preferentemente un peso molecular medio numérico de 1500 a 15000 g/mol, preferentemente de 2000 a 10000 g/mol y de manera muy particularmente preferente de 2200 a 8000 g/mol.

25 El producto de reacción conforme a la invención es generalmente hidroxifuncional, preferentemente dihidroxifuncional de media. Preferentemente posee, por consiguiente, funciones tanto hidroxilo como también carboxilo.

30 Para los productos de reacción muy particularmente preferidos es válido que pueden prepararse haciendo reaccionar (a) anhídrido del ácido trimelítico con (b) un politetrahidrofurano diólico lineal con un peso molecular medio numérico de 1500 a 3200 g/mol, los componentes (a) y (b) se utilizan en una relación molar de 0,45/1 a 0,55/1 y los productos de reacción tienen un índice de acidez de 8 a 40 mg KOH/g y un peso molecular medio numérico de 2.000 a 10.000 g/mol.

La pintura de base acuosa pigmentada

35 La presente invención se relaciona además con una pintura de base acuosa pigmentada, que contiene al menos un producto de reacción conforme a la invención. Todas las formas de ejecución preferidas mencionadas anteriormente en lo que se refiere al producto de reacción sirven claramente también respecto a la pintura de base que contiene el producto de reacción.

40 Por una pintura de base debe entenderse un material de revestimiento intermedio colorante utilizado en el pintado de automóviles y en el pintado industrial general. Éste se aplica en general sobre un sustrato de metal o plástico pretratado con un relleno o imprimación horneado/a (completamente curado/a), a veces también directamente sobre el sustrato de plástico. También las pinturas antiguas, que opcionalmente tienen que tratarse aún previamente (por ejemplo, lijando), pueden servir como sustratos. Mientras tanto, es bastante común aplicar más de una capa de pintura de base. Por consiguiente, en tal caso, una primera película de capa de pintura de base será el sustrato para una segunda. Además, es particularmente posible, en lugar de una aplicación sobre una capa de un relleno horneado, aplicar la primera capa de pintura de base directamente sobre un sustrato metálico provisto de una capa de pintura de electrodeposición curada y aplicar la segunda capa de base directamente sobre la primera capa de pintura de base sin dejar curar esta última por separado. Con el fin de proteger una capa de pintura de base o la superior, particularmente frente a las influencias ambientales, se le aplica al menos una capa de pintura transparente adicional. Esto se realiza generalmente en el proceso húmedo-en- húmedo, es decir, la pintura transparente se aplica sin que la(s) capa(s) de pintura de base esté(n) curada(s). El curado se lleva a cabo entonces finalmente en conjunto. Mientras tanto, también es habitual producir solo una capa de pintura de base sobre una capa de pintura de electrodeposición curada, aplicar entonces una pintura transparente y luego curar estas dos capas juntas. La última es una ejecución preferida en el contexto de la presente invención. Se ha demostrado que, al usar el producto de reacción conforme a la invención, a pesar de la producción de una única capa de pintura de base y, por lo tanto, de una simplificación significativa del proceso, se obtienen unas excelentes adhesión y resistencia al desconchado.

La suma de los porcentajes en peso, relativa al peso total de la pintura de base acuosa pigmentada, de todos los productos de reacción conformes a la invención asciende preferentemente a del 0,1 al 20% en peso, particularmente del 0,5 al 15% en peso y lo más preferentemente del 1,0 al 10% en peso o incluso del 1,5 al 5% en peso.

5 Si el contenido del producto de reacción conforme a la invención fuera inferior al 0,1% en peso, sería opcionalmente posible que no se lograra ninguna mejora en la adherencia y en la resistencia al desconchado. Si el contenido fuera superior al 20% en peso, podrían surgir, en determinadas circunstancias, debido a los entonces numerosos grupos potencialmente aniónicos (grupos carboxilato) del producto de reacción, desventajas respecto a la resistencia a la condensación del pintado producido a partir de la pintura de base.

10 En el caso de una posible especificación de pinturas de base que contengan productos de reacción preferidos en un rango específico de proporciones, se aplicaría lo siguiente. Los productos de reacción que no cayeran en el grupo preferido pueden, por supuesto, continuar incluidos en la pintura de base. El rango de proporción especial se aplica entonces sólo al grupo preferido de productos de reacción. Sin embargo, se prefiere que para la proporción total de productos de reacción que consisten en productos de reacción del grupo preferido y productos de reacción que no caen en el grupo preferido, también se aplique el rango de participación específico.

15 Por lo tanto, si se llevara a cabo una restricción a un rango de proporción del 0,5 al 15% en peso y un grupo preferido de productos de reacción, es obvio que este rango de participación inicialmente solo es válido para el grupo preferido de productos de reacción. Sin embargo, entonces se preferiría que un conjunto de todos los productos de reacción incluidos originalmente, que consistan en productos de reacción del grupo preferido y productos de reacción que no caigan en el grupo preferido, también estén contenidos del 0,5 al 15% en peso. De
20 este modo, si se usara un 5% en peso de productos de reacción del grupo preferido, entonces se podrá usar como máximo un 10% en peso de los productos de reacción del grupo no preferido.

Dicho principio se aplica en el contexto de la presente invención para todos los componentes denominados de la pintura de base y sus rangos de participación, por ejemplo, los pigmentos, las resinas de poliuretano como ligantes o también los reticulantes como las resinas de melamina.

25 Las pinturas de base usadas conforme a la invención contienen pigmentos colorantes y/o de efecto. Tales pigmentos colorantes y/o de efecto son conocidos por el experto y se describen, por ejemplo, en la Enciclopedia de Römpf de Pinturas y Tintas, Editorial Georg Thieme, Stuttgart, Nueva York, 1998, pág. 176 y 451. La proporción de los pigmentos puede estar, por ejemplo, en el rango del 1 al 40% en peso, preferiblemente del 2 al 35% en peso, de
30 manera especialmente preferente del 3 a 30% en peso, relativo al peso total de la pintura de base acuosa pigmentada.

En el contexto de la presente invención se prefieren las pinturas de base, que contengan como ligantes polímeros curables de manera física, térmica o térmica y con radiación actínica. Como ligante se entiende en el contexto de la presente invención, según la norma aplicable DIN EN ISO 4618, la fracción no volátil de un medio de revestimiento sin pigmentos ni rellenos. Ligantes especiales son, en consecuencia, por ejemplo, también los aditivos típicos de las
35 pinturas, el producto de reacción conforme a la invención o el reticulante típico descrito posteriormente, incluso si el término se usa a continuación principalmente también respecto a determinados polímeros curables de manera física, térmica o térmica y con radiación actínica, por ejemplo, a determinadas resinas de poliuretano.

Además del producto de reacción conforme a la invención, las pinturas de base acuosa pigmentadas conformes a la invención contienen de manera especialmente preferente como ligante al menos otro polímero distinto del producto
40 de reacción, particularmente al menos un polímero seleccionado del grupo constituido por los poliuretanos, poliésteres, poli(met)acrilatos y/o copolímeros de los polímeros mencionados, de manera particularmente preferente en cualquier caso, pero no necesariamente en exclusiva, al menos un poli(met)acrilato de poliuretano.

En el contexto de la presente invención, el término "curado físico" significa la formación de una película mediante la liberación del disolvente de las disoluciones poliméricas o dispersiones poliméricas. Habitualmente, no se necesitan
45 reticulantes para este propósito.

En el contexto de la presente invención, el término "curado térmico" significa la reticulación iniciada por calor de una capa de pintura, en que en la pintura subyacente se utiliza o bien un reticulante existente separado o un ligante autoreticulante. El reticulante contiene grupos funcionales reactivos, que son complementarios a los grupos
50 funcionales reactivos presentes en los ligantes. Habitualmente se designa esto en la comunidad científica como reticulación externa. Si los grupos funcionales reactivos complementarios o grupos funcionales autorreactivos, es decir, los grupos que reaccionan con grupos del mismo tipo, ya están presentes en las moléculas de ligante, hay ligantes autoreticulantes. Ejemplos de grupos funcionales reactivos complementarios y grupos funcionales autorreactivos adecuados se conocen de la solicitud de patente alemana DE 199 30 665 A1, pág. 7, línea 28 a pág. 9, línea 24.

En el contexto de la presente invención se entiende por radiación actínica la radiación electromagnética como infrarrojo cercano (NIR), radiación UV, particularmente radiación UV, y la radiación corpuscular como la radiación de electrones. El curado por radiación UV se inicia habitualmente mediante fotoiniciadores radicales o catiónicos. Si se utilizan en conjunto el curado térmico y el curado con luz actínica, se habla también de "curado doble" ("Dual Cure").

5 En la presente invención, se prefieren tanto las pinturas de base que sean físicamente como también las térmicamente curables. Por supuesto, en las pinturas de base térmicamente curables, siempre tiene lugar de manera proporcional un endurecimiento físico. Sin embargo, estas pinturas ya se designan por razones de claridad como térmicamente curables.

10 Como pinturas de base termoendurecibles se prefieren aquellas que contengan como ligante una resina de poliuretano y/o poli(met)acrilato de poliuretano, preferentemente una resina de poliuretano y/o poli(met)acrilato de poliuretano que contengan grupos hidroxilo, y como reticulante una resina de aminoplasto o un poliisocianato bloqueado o no bloqueado, preferentemente una resina de aminoplasto. Entre las resinas de aminoplasto, se prefieren las resinas de melamina.

15 La suma de los porcentajes en peso, relativa al peso total de la pintura de base acuosa pigmentada, de todos los reticulantes, preferentemente resinas de aminoplasto y/o poliisocianato bloqueado y/o no bloqueado, de manera particularmente preferente resinas de melamina, asciende preferiblemente a del 1 al 20% en peso, más preferiblemente del 1,5 al 17,5% en peso y lo más preferiblemente del 2 al 15% en peso o incluso del 2,5 al 10% en peso.

20 La resina de poliuretano obtenida preferentemente puede estar estabilizada de manera iónicamente y/o no iónicamente hidrófila. En las formas de ejecución preferidas de la presente invención, la resina de poliuretano está estabilizada de forma iónicamente hidrófila. Las resinas de poliuretano preferidas son lineales o contienen ramificaciones. Se prefiere especialmente una resina de poliuretano, en cuya presencia se hayan polimerizado monómeros olefínicamente insaturados. La resina de poliuretano puede además encontrarse además del polímero resultante de la polimerización de los monómeros olefínicamente insaturados, sin que éstos estén covalentemente
 25 unidos entre sí. Igualmente, sin embargo, la resina de poliuretano también puede estar unida covalentemente al polímero que resulta de la polimerización de los monómeros olefínicamente insaturados. Por lo tanto, ambos grupos de resinas citadas son polímeros mixtos, que, en el caso del uso de monómeros que contengan grupos (met)acrilato como monómeros olefínicamente insaturados, pueden denominarse también poli(met)acrilatos de poliuretano (véase también más arriba). Dichos poli(met)acrilatos de poliuretano, particularmente poli(met)acrilatos de poliuretano hidroxifuncionales, se emplean de manera particularmente preferente en el contexto de la presente invención. Los monómeros olefínicamente insaturados son, por tanto, preferentemente monómeros que contengan grupos acrilato y/o metacrilato. Asimismo, se prefiere que los monómeros que contienen grupos acrilato y/o metacrilato se utilicen en combinación con otros compuestos olefínicamente insaturados que no contengan ningún grupo acrilato o metacrilato. De manera especialmente preferente se combinan covalentemente, como monómeros olefínicamente
 30 insaturados, monómeros que contengan grupos acrilato o metacrilato a la resina de poliuretano. Esta forma de poli(met)acrilatos de poliuretano es aún más preferente.

Las resinas de poliuretano saturadas o insaturadas o poli (met) acrilatos de poliuretano adecuada/os se describen, por ejemplo, en

40 - Solicitud de patente alemana DE 199 14 896 A1, columna 1, líneas 29 a 49 y columna 4, línea 23 a columna 11, línea 5,

- Solicitud de patente alemana DE 199 48 004 A1, pág. 4, línea 19 a pág. 13, línea 48,

- Solicitud de patente europea EP 0 228 003 A1, pág. 3, línea 24 a pág. 5, línea 40,

- Solicitud de patente europea EP 0 634 431 A1, pág. 3, línea 38 a pág. 8, línea 9, o

- Solicitud de patente internacional WO 92/15405, pág. 2, línea 35 a pág. 10, línea 32, o

45 - Solicitud de patente alemana DE 44 37 535 A1.

Para producir la resina de poliuretano se utilizan preferentemente los poliisocianatos alifáticos, cicloalifáticos, alifático-cicloalifáticos, aromáticos, alifático-aromáticos y/o cicloalifático-aromáticos conocidos por el experto.

50 Como componente alcohol para la preparación de las resinas de poliuretano se emplean preferentemente los polioles saturados e insaturados de alto y bajo peso molecular conocidos por el experto, así como opcionalmente también monoalcoholes en menores concentraciones. Como polioles de bajo peso molecular se utilizan

particularmente dioles y pequeñas cantidades de trioles para introducir ramificaciones. Ejemplos de polioles de alto peso molecular adecuados son los polioles de poliéster saturados u olefínicamente insaturados y/o polioles de poliéter. Particularmente se emplean polioles de poliéster como polioles de alto peso molecular, especialmente aquellos con un peso molecular medio numérico de 400 a 5000 g/mol.

5 Para la estabilización hidrófila o para aumentar la dispersabilidad en medio acuoso, la resina de poliuretano obtenida puede contener preferiblemente ciertos grupos iónicos y/o grupos que puedan convertirse en grupos iónicos (grupos potencialmente iónicos). Dichas resinas de poliuretano se denominan en el contexto de la presente invención como resinas de poliuretano estabilizadas de manera iónicamente hidrófila. También se pueden incluir grupos modificadores hidrófilos no iónicos. Sin embargo, se prefieren los poliuretanos estabilizados de manera iónicamente hidrófila. Específicamente, los grupos modificadores son o bien

10 - grupos funcionales que pueden transformarse en cationes mediante agentes neutralizantes y/o agentes de cuaternización y/o grupos catiónicos (modificación catiónica)

o

15 - grupos funcionales que pueden convertirse en aniones mediante agentes neutralizantes y/o grupos aniónicos (modificación aniónica)

y/o

- grupos hidrófilos no iónicos (modificación no iónica).

Como sabe el experto, los grupos funcionales para la modificación catiónica son, por ejemplo, grupos amino primarios, secundarios y/o terciarios, grupos sulfuro secundarios y/o grupos fosfina terciarios, especialmente grupos amino terciarios y grupos sulfuro secundarios (grupos funcionales que pueden convertirse en grupos catiónicos mediante agentes neutralizantes y/o agentes de cuaternización). Han de citarse además los grupos catiónicos preparados a partir de los grupos funcionales mencionados anteriormente usando agentes neutralizantes y/o agentes de cuaternización conocidos por el experto, como los grupos amonio primarios, secundarios, terciarios y/o cuaternarios, grupos sulfonio terciarios y/o grupos fosfonio cuaternarios, particularmente los grupos amonio cuaternarios y grupos sulfonio terciarios.

Como se sabe, los grupos funcionales para la modificación aniónica son, por ejemplo, grupos ácido carboxílico, ácido sulfónico y/o ácido fosfónico, en particular grupos ácido carboxílico (grupos funcionales, que pueden convertirse en grupos aniónicos mediante agentes neutralizantes), así como grupos aniónicos preparados a partir de los grupos funcionales mencionados anteriormente usando neutralizantes conocidos por el experto, como grupos carboxilato, sulfonato y/o fosfonato.

Los grupos funcionales para la modificación hidrófila no iónica son preferentemente grupos poli(oxialquileno), en particular grupos poli(oxietileno).

Las modificaciones hidrófilas iónicas pueden introducirse en la resina de poliuretano mediante monómeros que contengan los grupos (potencialmente) iónicos. Las modificaciones no iónicas se introducen, por ejemplo, mediante la incorporación de polímeros de óxido de polietileno como grupos laterales o terminales de las moléculas de poliuretano. Las modificaciones hidrófilas se introducen, por ejemplo, a través de compuestos que contengan al menos un grupo reactivo con grupos isocianato, preferiblemente al menos un grupo hidroxilo. Para introducir la modificación iónica se pueden usar monómeros que contengan al menos un grupo hidroxilo además de los grupos modificadores. Para introducir las modificaciones no iónicas, se utilizan preferentemente los dioles de poliéter y/o alcoholes de alcoxi-poli(oxialquileno) conocidos por el experto.

Como ya se indicó anteriormente, la resina de poliuretano puede ser preferiblemente un polímero por injerto injertado por medio de monómeros olefínicamente insaturados. En este caso, por consiguiente, el poliuretano se injerta, por ejemplo, con grupos laterales y/o cadenas laterales basadas en monómeros olefínicamente insaturados. Particularmente son cadenas laterales basadas en poli(met)acrilatos, donde entonces se trata de los poli(met)acrilatos de poliuretano antes descritos. Como poli(met)acrilatos se designan en el contexto de la presente invención polímeros o radicales poliméricos, que comprenden monómeros que contienen grupos acrilato y/o metacrilato, preferentemente que consisten en monómeros que contienen grupos acrilato y/o metacrilato. Por cadenas laterales basadas en poli(met)acrilatos deben entenderse cadenas laterales, que se forman en la polimerización por injerto utilizando monómeros que contengan grupos (met)acrilato. Además, en la polimerización por injerto se utiliza preferentemente más del 50 % molar, particularmente más del 75 % molar, particularmente el 100 % molar, relativo a la cantidad total de los monómeros usados en la polimerización por injerto, de monómeros que contienen grupos (met)acrilato.

- Las cadenas laterales descritas se introducen preferentemente en el polímero tras la preparación de una dispersión primaria de resina de poliuretano (véase también la descripción anterior). En este caso, la resina de poliuretano presente en la dispersión primaria puede contener grupos olefínicamente insaturados laterales y/o terminales, a través de los cuales se produce entonces la polimerización por injerto con los compuestos olefínicamente insaturados. Por lo tanto, la resina de poliuretano a injertar puede ser una resina de poliuretano insaturada. La polimerización por injerto es entonces una polimerización radical de reactivos olefínicamente insaturados. También es posible, por ejemplo, que los compuestos olefínicamente insaturados usados para la polimerización por injerto contengan al menos un grupo hidroxilo. Entonces puede realizarse también primero una unión de los compuestos olefínicamente insaturados a través de estos grupos hidroxilo por reacción con los grupos isocianato libres de la resina de poliuretano. Esta unión tiene lugar, en vez de o además de la reacción radical de los compuestos olefínicamente insaturados, con los grupos olefínicamente insaturados laterales y/o terminales opcionalmente presentes de la resina de poliuretano. A esto le sigue la polimerización por injerto mediante polimerización radical, como se ha descrito anteriormente. En cualquier caso, con compuestos olefínicamente insaturados, preferiblemente monómeros olefínicamente insaturados, se obtienen resinas de poliuretano injertadas.
- 15 Como compuestos olefínicamente insaturados, con los cuales se injerta preferentemente la resina de poliuretano, pueden usarse en la práctica todos los monómeros olefínicamente insaturados y orgánicos radicalmente polimerizables, disponibles para el experto para estos fines. A modo de ejemplo, se pueden citar algunas clases de monómeros preferentes:
- Ésteres hidroxialquílicos del ácido (met)acrílico u otros ácidos carboxílicos alfa-, beta-etilénicamente insaturados,
 - Ésteres alquílicos y/o cicloalquílicos del ácido (met)acrílico con hasta 20 átomos de carbono en el radical alquilo,
 - Monómeros etilénicamente insaturados, que contengan al menos un grupo ácido, en particular exactamente un grupo carboxilo como, por ejemplo, el ácido (met)acrílico,
 - Ésteres vinílicos de ácidos monocarboxílicos ramificados en posición alfa con de 5 a 18 átomos de carbono,
 - Productos de reacción del ácido (met)acrílico con el éster glicídico de un ácido monocarboxílico ramificado en posición alfa con de 5 a 18 átomos de carbono,
 - Otros monómeros etilénicamente insaturados como olefinas (por ejemplo, etileno), amidas del ácido (met)acrílico, hidrocarburos vinilaromáticos (por ejemplo, estireno), compuestos vinílicos como cloruro de vinilo y/o éteres de vinilo como éter de etilo-vinilo.
- Preferentemente se utilizan monómeros que contengan grupos (met)acrilato, de modo que las cadenas laterales injertadas sean cadenas laterales basadas en poli(met)acrilato.
- Los grupos olefínicamente insaturados laterales y/o terminales en la resina de poliuretano, a través de los cuales puede transcurrir la polimerización de injerto con los compuestos olefínicamente insaturados se introducen preferentemente en la resina de poliuretano a través de ciertos monómeros. Estos monómeros específicos contienen, además de un grupo olefínicamente insaturado, por ejemplo, al menos un grupo reactivo con grupos isocianato. Se prefieren los grupos hidroxilo, así como los grupos amino primarios y secundarios. Se prefieren especialmente los grupos hidroxilo.
- Naturalmente, los monómeros descritos, mediante los que pueden introducirse los grupos olefínicamente insaturados laterales y/o terminales en la resina de poliuretano, pueden emplearse también, sin que la resina de poliuretano posteriormente se injerte aún además con compuestos olefínicamente insaturados. Sin embargo, se prefiere que la resina de poliuretano esté injertada con compuestos olefínicamente insaturados.
- La resina de poliuretano obtenida preferiblemente puede ser un ligante autoreticulante y/o de reticulación externa. La resina de poliuretano comprende preferentemente grupos funcionales reactivos, por medio de los cuales es posible la reticulación externa. En este caso, en la pintura de base acuosa pigmentada hay contenido preferentemente al menos un reticulante. Particularmente, los grupos funcionales reactivos, por medio de los cuales es posible la reticulación externa, son grupos hidroxilo. De forma particularmente ventajosa, en el contexto del procedimiento conforme a la invención se pueden usar resinas de poliuretano polihidroxifuncionales. Esto significa que la resina de poliuretano contiene en promedio más de un grupo hidroxilo por molécula.
- La preparación de la resina de poliuretano se lleva a cabo por los métodos habituales de la química de polímeros. Por ejemplo, esto se refiere además a la polimerización de poliisocianatos y polioles para dar poliuretanos y a la entonces preferentemente siguiente polimerización por injerto con compuestos olefínicamente insaturados. Estos métodos son conocidos por el experto y pueden adaptarse individualmente. Procedimientos de producción y

condiciones de reacción ejemplares pueden extraerse de la patente europea EP 0521 928 B1, pág. 2, línea 57 a pág. 8, línea 16.

5 La resina de poliuretano obtenida preferentemente tiene, por ejemplo, un índice de hidroxilo de 0 a 250 mg KOH/g, pero especialmente de 20 a 150 mg KOH/g. El índice de acidez de la resina de poliuretano vale preferentemente de 5 a 200 mg KOH/g, particularmente de 10 a 40 mg KOH/g. El índice de hidroxilo se determina en el contexto de la presente invención según la DIN 53240.

El contenido en resina de poliuretano está preferentemente entre el 5 y el 80 % en peso, de manera especialmente preferente entre el 8 y el 70 % en peso y de manera muy especialmente preferente entre el 10 y el 60 % en peso, en cada caso relativo a los sólidos formadores de película de la pintura de base.

10 Independientemente de que en el contexto de la presente invención se denominen en algunos puntos tanto poliuretanos (también denominados resinas de poliuretano), como también poli(met)acrilatos de poliuretano, es cierto que la expresión poliuretanos comprende como término genérico a los poli(met)acrilatos de poliuretano. Por consiguiente, si en un determinado punto del texto no se distingue entre ambas clases de polímero, sino que
15 únicamente se usa la expresión poliuretano o resina de poliuretano, se dan por comprendidas ambas clases de polímero.

Por sólido formador de película, que corresponde en última instancia al contenido de ligante, debe entenderse la fracción en peso no volátil de la pintura de base sin pigmentos ni, opcionalmente, rellenos. El sólido formador de película se puede determinar de la siguiente manera: una muestra de la pintura de base acuosa pigmentada
20 (aproximadamente 1 g) se mezcla con de 50 a 100 veces la cantidad de tetrahidrofurano y luego se agita durante aproximadamente 10 minutos. A continuación, se filtran los pigmentos insolubles y opcionalmente los rellenos, el residuo se enjuaga con un poco de THF y el THF se elimina del filtrado así obtenido en el evaporador rotatorio. El residuo del filtrado se seca durante dos horas a 120°C y se pesa el sólido formador de película además resultante.

La suma de los porcentajes en peso, basados en el peso total de la pintura de base acuosa pigmentada, de todas las resinas de poliuretano es preferentemente del 2 al 40% en peso, particularmente del 2,5 al 30% en peso y lo más
25 preferiblemente del 3 al 25% en peso.

Preferentemente hay además un espesante contenido. Como espesantes sirven los espesantes inorgánicos del grupo de los filosilicatos. Además de los espesantes inorgánicos, puede utilizarse también uno o varios espesantes orgánicos. Estos se seleccionan preferentemente del grupo consistente en espesantes de copolímero de ácido
30 (met)acrílico-(met)acrilato como, por ejemplo, el producto comercial Rheovis AS S130 (BASF) y espesantes de poliuretano como, por ejemplo, el producto comercial Rheovis PU 1250 (BASF). Los espesantes utilizados difieren de los ligantes usados.

Por otra parte, la pintura de base acuosa pigmentada puede contener aún al menos un aditivo. Ejemplos de dichos aditivos son las sales térmicamente degradables libres de residuos o esencialmente libres de residuos, resinas diferentes de los polímeros antes descritos endurecibles físicamente, térmicamente y/o con radiación actínica como
35 ligantes, otros reticulantes, disolventes orgánicos, diluyentes reactivos, pigmentos transparentes, rellenos, colorantes molecularmente solubles, nanopartículas, fotoprotectores, antioxidantes, desaireadores, emulgentes, aditivos antideslizantes, inhibidores de la polimerización, iniciadores de la polimerización radical, promotores de la adhesión, agentes de control del flujo, auxiliares formadores de película, agentes de control de deslizamiento (SCA), agentes ignífugos, inhibidores de corrosión, ceras, secantes, biocidas y agentes matificantes. También pueden estar
40 contenidos espesantes como espesantes inorgánicos del grupo de los filosilicatos o espesantes orgánicos como los espesantes de copolímero de ácido (met)acrílico-(met)acrilato o también espesantes de poliuretano, que sean diferentes de los ligantes utilizados.

Aditivos adecuados del tipo mencionado anteriormente se conocen, por ejemplo, de

- la solicitud de patente alemana DE 199 48 004 A1, pág. 14, línea 4, a pág. 17, línea 5,

45 - la patente alemana DE 100 43 405 C1, columna 5, párrafos [0031] a [0033].

Se utilizan en las concentraciones cantidades habituales y conocidas.

El contenido en sólidos de las pinturas de base conformes a la invención puede variar en función de los requisitos del caso individual. En primer lugar, el contenido en sólidos depende de la viscosidad requerida para la aplicación, en particular aplicación de rociado, de modo que el experto pueda ajustarlo en base a su conocimiento general, si
50 fuera apropiado, con la ayuda de ensayos menos orientativos.

Preferiblemente, el contenido en sólidos de las pinturas de base es del 5 al 70% en peso, de manera especialmente preferente del 8 al 60% en peso y de manera muy especialmente preferente del 12 al 55% en peso.

5 Por contenido en sólidos (proporción no volátil) debe entenderse aquella proporción en peso que, en condiciones definidas, permanece como un residuo al evaporar. En la presente solicitud, a menos que se indique explícitamente lo contrario, los sólidos se determinan según la DIN EN ISO 3251. Para este propósito, se evapora la pintura de base durante 60 minutos a 130°C.

10 Este método de ensayo, siempre que no se indique lo contrario, se aplica asimismo para, por ejemplo, determinar la proporción de varios componentes de la pintura de base en el peso total de la pintura de base. Así pueden determinarse correspondientemente, por ejemplo, los sólidos de una dispersión de una resina de poliuretano, que deberían agregarse a la pintura de base, para determinar la proporción de esta resina de poliuretano en la composición general.

15 La pintura de base conforme a la invención es acuosa. El término "acuoso" es conocido por el experto en este contexto. Se refiere esencialmente a una pintura de base, que no se basa exclusivamente en disolventes orgánicos, es decir, que no contiene solamente como disolventes aquellos de base orgánica, sino que, por el contrario, contiene una cantidad significativa de agua como disolvente. Preferentemente debe entenderse "acuoso" en el contexto de la presente invención de tal forma que el respectivo agente de recubrimiento, particularmente la pintura de base, tenga una proporción de al menos un 40 % en peso, preferentemente al menos un 50 % en peso, de manera muy especialmente preferente al menos un 60 % en peso de agua, en cada caso relativo a la cantidad total del disolvente contenido (es decir, agua y disolvente orgánico). Entre estos, la proporción de agua asciende preferentemente a del 20 40 al 90 % en peso, particularmente del 50 al 80 % en peso, de manera muy especialmente preferente del 60 al 75 % en peso, en cada caso relativo a la cantidad total de disolvente contenido.

La producción de las pinturas de base usadas conforme a la invención puede realizarse empleando los procedimientos y unidades de mezcla habituales y conocidos para la producción de pinturas de base.

El procedimiento conforme a la invención y la pintura multicapa conforme a la invención

25 Otro aspecto de la presente invención es un procedimiento para producir una pintura multicapa, en el que

(1) se aplica una pintura de base acuosa pigmentada a un sustrato,

(2) se forma una película de polímero a partir de la pintura aplicada en la etapa (1),

(3) a la capa de pintura de base así obtenida se le aplica una pintura transparente y luego

(4) se cura la capa de pintura de base junto con la capa de pintura transparente,

30 que se caracteriza porque en la etapa (1) se usa una pintura de base acuosa pigmentada que contiene al menos un producto de reacción conforme a la invención. Todas las ejecuciones mencionadas anteriormente respecto al producto de reacción conforme a la invención y a la pintura de base acuosa pigmentada también se aplican al procedimiento conforme a la invención. Esto se aplica particularmente también a todas las características preferidas, particularmente preferidas y muy particularmente preferidas.

35 El procedimiento indicado se utiliza preferentemente para la producción de pinturas multicapa colorantes, pinturas de efecto y pinturas colorantes y de efecto.

La aplicación de la pintura de base acuosa pigmentada usada conforme a la invención se lleva a cabo habitualmente sobre sustratos de metal o plástico pretratados con relleno o tapaporos. Opcionalmente, dicha pintura de base puede aplicarse también directamente sobre el sustrato de plástico.

40 Cuando deba recubrirse un sustrato metálico, éste se recubrirá preferentemente con una pintura electroforética antes de la aplicación del relleno o del tapaporos.

Si se recubre un sustrato de plástico, éste preferiblemente se trata previamente antes de la aplicación del relleno o tapaporos. Los procedimientos más utilizados para esto son el flameado, el tratamiento con plasma y la descarga de corona. Preferiblemente se utiliza el flameado.

45 La aplicación de la pintura de base acuosa pigmentada conforme a la invención sobre sustratos metálicos recubiertos previamente con pinturas electroforéticas y/o rellenos endurecida/os como se describió anteriormente puede realizarse en los espesores habituales en la industria automotriz en el rango de, por ejemplo, de 5 a 100

micrómetros, preferentemente de 5 a 60 micrómetros (espesor de capa de película seca). Además, se utilizan métodos de aplicación por pulverización como, por ejemplo, pulverización con aire comprimido, pulverización sin aire, alta rotación, aplicación de pulverización electrostática (ESTA), si fuera necesario, combinada con la aplicación de pulverización en caliente, como pulverización en caliente por aire caliente.

5 Tras la aplicación de la pintura de base acuosa pigmentada, ésta se puede secar por métodos conocidos. Por ejemplo, las pinturas de base (de 1 componente), que son las preferidas, pueden airearse a temperatura ambiente durante de 1 a 60 minutos y luego secarse, preferiblemente a temperaturas ligeramente elevadas de 30 a 90°C. En el contexto de la presente invención, se entiende por aireación y secado una evaporación de disolventes orgánicos y/o agua, como resultado de lo cual la pintura está más seca pero aún no está curada, o aún no se ha formado una película de pintura completamente reticulada.

Entonces se aplica una pintura transparente comercial por métodos asimismo comunes, donde los espesores se hallan de nuevo en los rangos habituales, por ejemplo, de 5 a 100 micrómetros (espesor de capa de película seca).

Después de aplicar la pintura transparente, ésta puede airearse a temperatura ambiente, por ejemplo, de 1 a 60 minutos y opcionalmente secarse. Luego se cura la pintura transparente junto con la pintura de base pigmentada aplicada. Además, ocurren, por ejemplo, reacciones de reticulación, produciéndose una pintura multicapa colorante y/o de efecto conforme a la invención sobre un sustrato. El curado preferentemente se lleva a cabo térmicamente a temperaturas de 60 a 200°C. Como pinturas de base termoendurecibles se prefieren aquellas que contienen como ligante adicional una resina de poliuretano y como reticulante una resina de aminoplasto o un poliisocianato bloqueado o no, preferentemente una resina de aminoplasto. Entre las resinas de aminoplasto, se prefieren las resinas de melamina.

En un modo de operación especial, el procedimiento para la producción de una pintura multicapa comprende los siguientes pasos:

Producción de una capa de pintura electroforética curada sobre el sustrato metálico mediante la aplicación electroforética de una pintura electroforética sobre el sustrato y posterior curado de la pintura electroforética;

25 Producción (i) de una capa de pintura de base o (ii) de varias, superpuestas directamente sobre la capa de pintura electroforética curada (i) aplicando una pintura de base acuosa directamente sobre la capa de pintura electroforética o (ii) aplicando directamente varias capas de pintura de base superpuestas sobre la capa de pintura electroforética;

Producción de una capa de pintura transparente directamente sobre (i) la capa de pintura de base o (ii) la superior, aplicando una pintura transparente directamente sobre (i) la capa de pintura de base o (ii) la superior,

30 donde (i) la pintura de base o (ii) al menos una de las pinturas de base es una pintura de base conforme a la invención,

Curado conjunto de la capa de pintura de base (i) o las capas de pintura de base (ii) y la capa de pintura transparente.

En el último modo de operación citado, por consiguiente, en comparación con los procedimientos estándar antes descritos, se prescinde de la aplicación y el curado separados de un relleno corriente. En su lugar, todas las capas aplicadas sobre la capa de pintura electroforética se curan juntas, lo que hace que el proceso completo sea mucho más económico. Sin embargo, de esta manera y particularmente empleando una pintura de base conforme a la invención que contenga un producto de reacción conforme a la invención se logra la construcción de pinturas multicapa, que presenten una excelente estabilidad mecánica y adhesión y, por lo tanto, sean especialmente sobresalientes desde el punto de vista tecnológico.

La aplicación de un agente de recubrimiento directamente sobre un sustrato o directamente sobre una capa de recubrimiento preparada previamente se entiende como sigue. El respectivo agente de recubrimiento se aplica de tal modo que la capa de recubrimiento formada a partir de él se disponga sobre el sustrato (la otra capa de recubrimiento) y esté en contacto directo con el sustrato (la otra capa de recubrimiento). Por consiguiente, entre la capa de recubrimiento y el sustrato (otra capa de recubrimiento) no se dispone ninguna otra capa. Aunque no se especifique directamente, la capa de recubrimiento aplicada está dispuesta sobre el sustrato (la otra capa), pero no tiene que estar necesariamente en contacto directo. Particularmente pueden disponerse otras capas entre ellas. En el contexto de la presente invención es válido, por consiguiente, lo siguiente. Si no se especifica directamente, entonces aparentemente no hay ninguna restricción.

50 El recubrimiento de sustratos plásticos se lleva a cabo, a todos los efectos, análogamente al de los sustratos metálicos. Sin embargo, aquí se cura generalmente a temperaturas claramente menores de 30 a 90°C. Por lo tanto, se prefiere el uso de pinturas transparentes bicomponente.

Con la ayuda del procedimiento conforme a la invención pueden pintarse sustratos metálicos y no metálicos, en particular sustratos de plástico, preferentemente carrocerías de automóviles o partes de las mismas.

5 El procedimiento conforme a la invención puede utilizarse además para el doble pintado en el pintado OEM. Esto debe entenderse en el sentido de que un sustrato, que se haya recubierto con la ayuda del procedimiento conforme a la invención, se pinta una segunda vez asimismo con la ayuda del procedimiento conforme a la invención.

La invención se relaciona además con pinturas multicapa, que pueden producirse por el procedimiento antes descrito. Estas pinturas multicapa deberían designarse en lo sucesivo como pinturas multicapa conformes a la invención.

10 Todas las ejecuciones mencionadas anteriormente respecto al producto de reacción conforme a la invención y la a la pintura de base acuosa pigmentada se aplican correspondientemente también a dicha pintura multicapa, así como al procedimiento conforme a la invención. Esto se aplica particularmente también a todas las características preferidas, particularmente preferidas y muy particularmente preferidas.

Preferentemente, las pinturas multicapa conformes a la invención son pinturas multicapa colorantes, pinturas de efecto y pinturas colorantes y de efecto.

15 Otro aspecto de la invención se relaciona con el procedimiento conforme a la invención, donde el sustrato indicado de la etapa (1) es una pintura multicapa, que posee defectos. Esta pintura multicapa de sustrato, que posee defectos, es, por consiguiente, una pintura original, que debería repararse o repintarse completamente.

20 El procedimiento conforme a la invención es apropiado, en consecuencia, para reparar defectos en pinturas multicapa (reparación). Como defectos o defectos de película se designan generalmente perturbaciones sobre y en el revestimiento, que se nombran, por lo general, según su forma o su apariencia. El experto conoce un gran número de tipos posibles de tales defectos de película. Estos se describen, por ejemplo, en la Enciclopedia Römpp Pinturas y Tintas, Editorial Georg Thieme, Stuttgart, Nueva York, 1998, pág. 235, "defectos de película".

25 Las pinturas multicapa elaboradas con la ayuda del procedimiento conforme a la invención pueden tener asimismo tales defectos. En un modo de operación preferido del procedimiento conforme a la invención, el sustrato de la etapa (1), por tanto, es una pintura multicapa conforme a la invención, que presenta defectos.

30 Estas pinturas multicapa se producen preferentemente sobre carrocerías de automóviles o partes de éstas con la ayuda del procedimiento conforme a la invención descrito anteriormente en el contexto de la pintura en serie de automóviles. Si tales defectos aparecen directamente después de la pintura OEM, entonces se repararán directamente. Se habla, por tanto, también de pintura de reparación de automóviles OEM. Si sólo han de repararse pequeños defectos, entonces no se repinta completamente toda la carrocería (doble pintura), sino que sólo se repara el llamado "Spot" (punto). Este último proceso se denomina "Spot Repair" (reparación de puntos). Por tanto, se prefiere especialmente el empleo del procedimiento conforme a la invención para reparar defectos en las pinturas multicapa conformes a la invención (pinturas originales) en la pintura de reparación de automóviles OEM.

35 Si, en el contexto de la presente invención, se menciona el área de la pintura de reparación de automóviles, se habla, por consiguiente, de la reparación de defectos, y además se denomina como sustrato una pintura multicapa, que posee defectos, con ello se entiende claramente que esta pintura multicapa de sustrato con defectos (pintura original) generalmente se dispone sobre un sustrato metálico o un sustrato plástico como se describió anteriormente.

40 Para que el área reparada no difiera en color del resto de la pintura original, se prefiere que la pintura de base acuosa utilizada en la etapa (1) del procedimiento conforme a la invención para reparar defectos sea la misma que la utilizada para producir la pintura multicapa del sustrato con defectos (pintura original).

45 Las ejecuciones anteriores respecto al producto de reacción conforme a la invención y a la pintura de base acuosa pigmentada sirven, por consiguiente, también para el uso en cuestión del procedimiento conforme a la invención para reparar defectos sobre una pintura multicapa. Esto se aplica particularmente también a todas las características especialmente preferidas, particularmente preferidas y muy particularmente preferidas mencionadas. Además, se prefiere que las pinturas multicapa conformes a la invención a reparar sean pinturas multicapa colorantes, de efecto y colorantes y de efecto.

50 Los defectos antes descritos sobre la pintura multicapa conforme a la invención se pueden reparar con la ayuda del procedimiento conforme a la invención descrito anteriormente. Para ello puede lijarse primero la superficie a reparar de la pintura multicapa. El lijado se efectúa preferentemente de tal forma que de la pintura original sólo se pulan o lijén la pintura de base y la pintura transparente, opcionalmente sólo la pintura transparente, pero no la capa de relleno o de imprimación dispuesta generalmente debajo. De este modo puede prescindirse en la reparación particularmente de la re-aplicación de imprimaciones y tapaporos especiales. Esta forma de lijado se ha implantado

5 particularmente en el ámbito de las pinturas de reparación de automóviles OEM, pues aquí, en comparación con la reparación en un taller, generalmente sólo aparecen defectos en el rango de capas de pintura de base y/o pintura transparente, aunque no aparece particularmente ningún defecto en la zona de las capas de relleno y de imprimación dispuestas debajo. Los defectos en las últimas capas citadas son más fáciles de encontrar en el campo de la reparación en talleres. A modo de ejemplo, se pueden mencionar los daños de la pintura, como los arañazos, que se producen, por ejemplo, por influencias mecánicas y que a menudo se extienden hasta la superficie del sustrato (sustrato metálico o plástico).

10 Tras el lijado se lleva a cabo la aplicación de la pintura de base acuosa pigmentada sobre el defecto en la pintura original mediante aplicación por inyección, por ejemplo, mediante pulverización neumática. Tras la aplicación de la pintura de base acuosa pigmentada puede secarse ésta por métodos conocidos. Por ejemplo, la pintura de base puede airearse a temperatura ambiente durante de 1 a 60 minutos y posteriormente secarse a temperaturas en cada caso ligeramente superiores de 30 a 80°C. Por aireado y secado ha de entenderse en el contexto de la presente invención una evaporación de disolventes orgánicos y/o agua, por lo cual la pintura no se endurece aún completamente. En el contexto de la presente invención se prefiere que la pintura de base contenga como ligante una resina de poliuretano y como reticulante una resina de aminoplasto, preferentemente una resina de melamina.

15 A continuación se aplica una pintura transparente comercial por métodos asimismo comunes. Tras la aplicación de la pintura transparente puede airearse ésta a temperatura ambiente durante, por ejemplo, de 1 a 60 minutos y opcionalmente secarse. Entonces se cura la pintura transparente junto con la pintura de base pigmentada aplicada.

20 En la llamada cocción a baja temperatura, el curado se lleva a cabo preferentemente a temperaturas de 20 a 90°C. Aquí se usan preferentemente pinturas transparentes bicomponente. Si, como se ha descrito arriba, como ligante adicional se utiliza una resina de poliuretano y como reticulante una resina de aminoplasto, entonces se produce a esas temperaturas en la capa de pintura de base sólo una pequeña reticulación mediante la resina de aminoplasto. Además de su función como endurecedor, la resina de aminoplasto sirve en este contexto también para la plastificación y puede reforzar el humedecimiento del pigmento. Además de las resinas de aminoplasto, pueden usarse también isocianatos no bloqueados. Estos reticulan en función del tipo del isocianato usado ya a temperaturas a partir de 20 °C. Tales pinturas a base de agua generalmente se formulan entonces naturalmente como sistemas bicomponente.

25 En la llamada cocción a alta temperatura, el curado se lleva a cabo preferentemente a temperaturas de 130 a 150°C. Aquí se utilizan pinturas transparentes tanto mono- como también bicomponente. Si, como se ha descrito arriba, como ligante adicional se utiliza una resina de poliuretano y como reticulante una resina de aminoplasto, entonces se produce a esas temperaturas en la capa de pintura de base una reticulación mediante la resina de aminoplasto.

Otro aspecto de la presente invención es el empleo del producto de reacción conforme a la invención en las pinturas de base acuosa pigmentadas para mejorar la adhesión y la resistencia al desconchado de las pinturas, fabricadas empleando la pintura de base.

35 A continuación se aclara la invención en base a ejemplos.

Ejemplos

Determinación del peso molecular medio numérico:

40 El peso molecular medio numérico se determinó por medio de ósmosis de presión de vapor. Se midió por medio de un osmómetro de presión de vapor (modelo 10.00, Fab. Knauer) en series de concentraciones del componente a estudiar en tolueno a 50°C con benzofenona como sustancia de calibración para la determinación de la constante de calibración experimental del aparato de medición usado (según E. Schröder, G. Müller, K.-F. Arndt, "Manual de la caracterización de los polímeros", Editorial AkademieVerlag, Berlín, pág. 47 - 54, 1982, donde sin embargo se utilizó bencilo como sustancia de calibración).

45 Producción de productos de reacción conformes a la invención (ER), así como de productos de reacción empleados para la comparación (VR):

ER1:

50 En un reactor de acero inoxidable de 4 L, equipado con agitador de ancla, termómetro, refrigerador, termómetro para la medición de la temperatura de cabeza y colector de agua se calentaron 138,8 g de anhídrido del ácido trimelítico y 2890 g de poliTHF2000 (Fab. BASF SE) con un índice de OH de 56 mg KOH/g (1,45 mol) lentamente a 180°C y se mantuvo a esta temperatura (determinación del índice de OH según la DIN 53240). El progreso de la reacción se siguió determinando el índice de acidez. Tras alcanzar un índice de acidez de 15 mg KOH/g se enfrió y se disolvió con 745 g de butilglicol.

ES 2 701 844 T3

El contenido en sólidos de la resina es del 80,2% (medido a 130°C durante 1h en el horno de convección en una muestra de 1g con adición de 1 ml de metiletilcetona)

Peso molecular medio numérico (ósmosis de presión de vapor): 4500 g/mol

Viscosidad (al 70% en butilglicol): 3300 mPas,

5 (medida a 23°C con un viscosímetro de rotación del Fab. Brookfield, Tipo CAP 2000+, husillo 3, velocidad de corte: 750 s⁻¹)

ER2:

10 En un reactor de acero inoxidable de 4 L, equipado con agitador de ancla, termómetro, refrigerador, termómetro para la medición de la temperatura de cabeza y colector de agua se calentaron 327 g de anhídrido del ácido trimelítico y 3400 g de poliTHF1000 (Fab. BASF SE) con un índice de OH de 112 mg KOH/g (3,4 mol) lentamente a 180°C y se mantuvo a esta temperatura (determinación del índice de OH según la DIN 53240). El progreso de la reacción se siguió determinando el índice de acidez. Tras alcanzar un índice de acidez de 26 mg KOH/g se enfrió la masa fundida y se disolvió con butilglicol hasta un contenido en sólidos de aproximadamente un 80%.

15 El contenido en sólidos de la resina es del 81,1 % (medido a 130°C durante 1h en el horno de convección en una muestra de 1g con adición de 1 ml de metiletilcetona)

Peso molecular medio numérico (ósmosis de presión de vapor): 2300 g/mol

Viscosidad (original): 2760 mPas,

(medida a 23°C con un viscosímetro de rotación del Fab. Brookfield, Tipo CAP 2000+, husillo 3, velocidad de corte: 1250 s⁻¹)

20 ER3:

25 En un reactor de acero inoxidable de 4 L, equipado con agitador de ancla, termómetro, refrigerador, termómetro para la medición de la temperatura de cabeza y colector de agua se calentaron 38,4 g de anhídrido del ácido trimelítico y 1160 g de Terathane2900® (INVISTA, Wichita, Kansas, USA) con un índice de OH de 38,7 mg KOH/g (0,4 mol) lentamente a 180°C y se mantuvo a esta temperatura (determinación del índice de OH según la DIN 53240). El progreso de la reacción se siguió determinando el índice de acidez. Tras alcanzar un índice de acidez de 15 mg KOH/g se enfrió la masa fundida y se disolvió con butilglicol hasta un contenido en sólidos de aproximadamente un 80%.

El contenido en sólidos de la resina es del 81,3 % (medido a 130°C durante 1h en el horno de convección en una muestra de 1g con adición de 1 ml de metiletilcetona)

30 Peso molecular medio numérico (ósmosis de presión de vapor): 5400 g/mol

Viscosidad (al 70% en butilglicol): 4460 mPas,

(medida a 23°C con un viscosímetro de rotación del Fab. Brookfield, Tipo CAP 2000+, husillo 3, velocidad de corte: 750 s⁻¹)

VR1:

35 En un reactor de acero inoxidable de 4 L, equipado con agitador de ancla, termómetro, refrigerador, termómetro para la medición de la temperatura de cabeza y colector de agua se calentaron 288,2 g de anhídrido del ácido trimelítico y 1950 g de poliTHF650 (Fab. BASF SE) con un índice de OH de 172,6 mg KOH/g (3,0 mol) a 80°C (determinación del índice de OH según la DIN 53240). Después de que se obtuviera una masa fundida clara, se calentó lentamente a 160°C y se mantuvo a esta temperatura. El progreso de la reacción se siguió determinando el índice de acidez. Tras alcanzar un índice de acidez de 38 mg KOH/g se obtuvo, tras enfriar a temperatura ambiente, una resina viscosa.

40 El contenido en sólidos de la resina es del 100 % (medido a 130°C durante 1h en el horno de convección en una muestra de 1g con adición de 1 ml de metiletilcetona)

ES 2 701 844 T3

Peso molecular medio numérico (ósmosis de presión de vapor): 1300 g/mol

Viscosidad al 80% en butilglicol: 1723 mPas,

(medida a 23°C con un viscosímetro de rotación del Fab. Brookfield, Tipo CAP 2000+, husillo 3, velocidad de corte: 1250 s⁻¹)

5 VR2:

10 En un reactor de acero inoxidable de 4 L, equipado con agitador de ancla, termómetro, refrigerador, termómetro para la medición de la temperatura de cabeza y colector de agua se calentaron 288,2 g de anhídrido del ácido trimelítico y 1950 g de poliTHF650 (Fab. BASF SE) con un índice de OH de 172,6 mg KOH/g (3,0 mol) a 80°C (determinación del índice de OH según la DIN 53240). Después de que se obtuviera una masa fundida clara, se calentó lentamente a 160°C y se mantuvo a esta temperatura. El progreso de la reacción se siguió determinando el índice de acidez. Tras alcanzar un índice de acidez de 27 mg KOH/g se disolvió con butilglicol hasta un contenido en sólidos de aproximadamente un 80%.

El contenido en sólidos de la resina es del 78 % (medido a 130°C durante 1h en el horno de convección en una muestra de 1g con adición de 1 ml de metiletilcetona)

15 Peso molecular medio numérico (ósmosis de presión de vapor): 1500 g/mol

Viscosidad: 6486 mPas,

(medida a 23°C con un viscosímetro de rotación del Fab. Brookfield, Tipo CAP 2000+, husillo 3, velocidad de corte: 750 s⁻¹)

VR3:

20 En un reactor de acero inoxidable de 4 L, equipado con agitador de ancla, termómetro, refrigerador, termómetro para la medición de la temperatura de cabeza y colector de agua se calentaron 384,2 g de anhídrido del ácido trimelítico y 1000 g de poliTHF250 (Fab. BASF SE) con un índice de OH de 449 mg KOH/g (4,0 mol) lentamente a 180°C (determinación del índice de OH según la DIN 53240) y se mantuvo a esta temperatura, hasta que se alcanzó un índice de acidez de 32 mg KOH/g. Posteriormente se enfrió la masa fundida y se disolvió con butilglicol hasta un contenido en sólidos de aproximadamente un 80 %.

25 El contenido en sólidos de la resina es del 76,4 % (medido a 130°C durante 1h en el horno de convección en una muestra de 1g con adición de 1 ml de metiletilcetona)

Peso molecular medio numérico (ósmosis de presión de vapor): 400 g/mol

Viscosidad: 11200 mPas,

30 (medida a 23°C con un viscosímetro de rotación del Fab. Brookfield, Tipo CAP 2000+, husillo 3, velocidad de corte: 750 s⁻¹)

VR4:

35 En un reactor de acero inoxidable de 4 L, equipado con agitador de ancla, termómetro, refrigerador, termómetro para la medición de la temperatura de cabeza y colector de agua se calentaron 384,2 g de anhídrido del ácido trimelítico y 1000 g de poliTHF250 (Fab. BASF SE) con un índice de OH de 449 mg KOH/g (4,0 mol) lentamente a 180°C (determinación del índice de OH según la DIN 53240) y se mantuvo a esta temperatura, hasta que se alcanzó un índice de acidez de 80 mg KOH/g. Posteriormente se enfrió la masa fundida y se disolvió con butilglicol hasta un contenido en sólidos de aproximadamente un 80 %.

40 El contenido en sólidos de la resina es del 83,30% (medido a 130°C durante 1h en el horno de convección en una muestra de 1g con adición de 1 ml de metiletilcetona)

Peso molecular medio numérico (ósmosis de presión de vapor): 300 g/mol

Viscosidad (original): 2840 mPas,

(medida a 23°C con un viscosímetro de rotación del Fab. Brookfield, Tipo CAP 2000+, husillo 3, velocidad de corte: 750 s⁻¹)

Producción de pinturas de base acuosas

5 En lo que se refiere a los ingredientes indicados en las siguientes Tablas y sus concentraciones hay que tener en cuenta lo siguiente. Si se hace referencia a un producto comercial o a un procedimiento de producción descrito en cualquier otra parte, se refiere, independientemente de la denominación principal elegida en cada caso del ingrediente, exactamente a ese producto comercial o exactamente al producto producido en el contexto del procedimiento referenciado.

10 Por consiguiente, si un ingrediente posee la denominación principal "resina de melamina-formaldehído" y se indica con ello un producto comercial, entonces la resina de melamina-formaldehído se utiliza como exactamente ese producto comercial. Si fuera necesario, otros componentes existentes en el producto comercial como disolventes han de tenerse, por consiguiente, en cuenta, cuando deba deducirse la cantidad del principio activo (de la resina de melamina-formaldehído).

15 Por consiguiente, si para un ingrediente se hace referencia a un procedimiento de fabricación y se obtiene en esta producción, por ejemplo, una dispersión de polímero con un determinado sólido, así se utiliza exactamente esta dispersión. No es determinante, si como denominación principal se ha seleccionado el término "dispersión polimérica" o únicamente el principio activo, por ejemplo, "polímero", "poliéster" o "poliacrilato modificado por poliuretano". Esto ha de tenerse en cuenta cuando deba deducirse la cantidad del principio activo (del polímero).

Todas las proporciones indicadas en las Tablas son partes en peso.

20 Producción de una pintura a base de agua no conforme a la invención 1

25 Los componentes especificados en la Tabla A en "fase acuosa" se mezclaron en la secuencia indicada para dar una mezcla acuosa. En el siguiente paso se preparó una mezcla orgánica a partir de los componentes especificados en "fase orgánica". La mezcla orgánica se agregó a la acuosa mezcla. Entonces se agitó durante 10 minutos y con la ayuda de agua desionizada y dimetiletanolamina se ajustó a un valor del pH de 8 y una viscosidad de pulverización de 58 mPas para un esfuerzo de cizallamiento de 1000 s⁻¹, medido con un viscosímetro de rotación (aparato Rheomat RM 180 de la empresa Mettler-Toledo) a 23°C.

Tabla A: pintura a base de agua 1

Componente	Partes en peso
Fase Acuosa	
Disolución acuosa de 3% de silicato laminar de sodio-litio-magnesio Laponite® RD (Fab. AltanaByk) y 3% de Pluriol® P900 (Fab. BASF SE)	27
Agua desionizada	15,9
Butilglicol (Fab. BASF SE)	3,5
Poliacrilato hidroxifuncional modificado por poliuretano; preparado según pág. 7, línea 55 a pág.8, línea 23 de la DE 4437535 A1	2,4
Disolución al 50 % en peso de Rheovis® PU 1250 (BASF SE) en butilglicol, agente reológico	0,2
Poliéster hidroxifuncional; preparado según el Ejemplo D, columna 16, líneas 37-59 de la DE-A-4009858	2,5
TMDD 50% BG (Fab. BASF SE), Disolución al 52% de 2,4,7,9-tetrametil-5-decin-4,7-diol en butilglicol	1,2
Luwipal® 052 (Fab. BASF SE), resina de melamina-formaldehído	4,7

ES 2 701 844 T3

Disolución al 10% de N,N-dimetiletanolamina (Fab. BASF SE) en agua	0,5
copolímero de injerto a base de poliuretano; preparado análogamente a la DE 19948004 - A1 (pág. 27 - Ejemplo 2)	19,6
Isopropanol (Fab. BASF SE) 1,4 Byk-347® (Fab. Altana-Byk)	0,5
Pluriol® P 900 (Fab. BASF SE)	0,3
Tinuvin® 384-2 (Fab. BASF SE)	0,6
Tinuvin® 123 (Fab. BASF SE)	0,3
pasta de hollín	4,3
pasta azul	11,4
Mica-Lodos	2,8
Fase Orgánica	
pigmento de aluminio (Fab. Altana-Eckart)	0,3
butilglicol (Fab. BASF SE)	0,3
copolímero de injerto a base de poliuretano; preparado análogamente a la DE 19948004 - A1 (pág. 27 - Ejemplo 2)	0,3

Producción de la pasta azul:

5 La pasta azul se preparó a partir de 69,8 partes en peso e una dispersión de poliuretano acrilada elaborada según la dispersión de ligante A del registro de patente internacional WO 91/15528, 12,5 partes en peso de Paliogen® azul L 6482, 1,5 partes en peso de dimetiletanolamina (al 10% en agua desionizada), 1,2 partes en peso de un poliéter comercial (Pluriol® P900 de la empresa BASF SE) y 15 partes en peso de agua desionizada.

Producción de la pasta de hollín:

10 La pasta de hollín se preparó a partir de 25 partes en peso de una dispersión de poliuretano acrilada elaborada según la dispersión de ligante A del registro de patente internacional WO 91/15528, 10 partes en peso de hollín, 0,1 partes en peso de metilisobutilcetona, 1,36 partes en peso de dimetiletanolamina (al 10% en agua desionizada), 2 partes en peso de un poliéter comercial (Pluriol® P900 de la empresa BASF SE) y 61,45 partes en peso de agua desionizada.

Producción del lodo de mica:

15 El lodo de mica se obtuvo mezclando con un agitador 1,5 partes en peso de copolímero de injerto a base de poliuretano; preparado análogamente a la DE 19948004 - A1 (pg. 27 - Ejemplo 2) y 1,3 partes en peso de la mica comercial Mearlin Ext. Fine Violet 539V de la empresa Merck.

Producción de una pintura a base de agua no conforme a la invención 2

20 La pintura a base de agua 2 se preparó de manera análoga a la Tabla A, donde, sin embargo, en vez del poliéster; fabricado según el Ejemplo D, columna 16, líneas 37-59 de la DE-A-4009858, se empleó el producto de reacción VR1. Además, mediante compensación de la cantidad de disolvente o mediante consideración del contenido en sólidos del componente a añadir, se usó la misma proporción del producto de reacción VR1.

Producción de las pinturas con base de agua no conformes a la invención 3 a 5 y de las pinturas con base de agua conformes a la invención E1 a E3

De manera análoga a la producción de la pintura a base de agua 2 se prepararon otras pinturas de base mediante sustitución del poliéster, fabricado según el Ejemplo D, DE-A-4009858. Además, mediante compensación de la cantidad de disolvente o mediante consideración del contenido en sólidos del componente a añadir, se usó la misma proporción del producto de reacción VR1. La Tabla B muestra todas las pinturas de base a modo de panorámica.

5

Tabla B: pinturas de base

	Producto de reacción
pintura a base de agua 1	Poliéster según la DE-A-4009858
pintura a base de agua 2	VR1
pintura a base de agua 3	VR2
pintura a base de agua 4	VR3
pintura a base de agua 5	VR4
pintura a base de agua E1	ER1
pintura a base de agua E2	ER2
pintura a base de agua E3	ER3

Comparación entre las pinturas con base de agua 1-5 y E1-E3

Resistencia al desconchado:

10 Para determinar la resistencia al desconchado se fabricaron las pinturas multicapa según el siguiente procedimiento general: Una chapa de acero de las dimensiones 10 x 20 cm recubierta con una KTL (pintura electroforética catódica) sirvió como sustrato. Sobre esta chapa se aplicó primero neumáticamente la respectiva pintura de base (Tabla B) en un espesor de capa objetivo (espesor de capa de película seca) de 20 micrómetros. tras 1 min de secado de la pintura de base a temperatura ambiente se secó la pintura de base durante 10 min a 70 °C en el horno de convección. Sobre la capa de pintura a base de agua secada se aplicó una pintura transparente bicomponente convencional (Progloss® 372 de la empresa BASF Coatings GmbH) en un espesor de capa objetivo (espesor de capa de película seca) de 40 micrómetros. La capa de pintura transparente resultante se secó durante 20 minutos a temperatura ambiente. A continuación, se endurecieron la capa de pintura a base de agua y la capa de pintura transparente en un horno de convección durante 30 minutos a 160°C.

20 Los así obtenidos pinturas multicapa se analizaron en lo que se refiere a su resistencia al desconchado. A tal efecto se ejecutó el ensayo de impacto de piedras según la DIN 55966-1. La evaluación de los resultados del ensayo de impacto de piedras se realizó según la DIN EN ISO 20567-1. Los valores menores representan una mejor resistencia al desconchado.

Los resultados se encuentran en la Tabla 1. La indicación de la pintura a base de agua (WBL) indica en cada caso, qué WBL se ha utilizado en el respectivo pintura multicapa.

25

Tabla 1: resistencia al desconchado de las pinturas con base de agua 1-5 y E1-E3

Pintura	Resultado de desconchado
1	2,5
2	2,5
3	2,0

ES 2 701 844 T3

4	3,5
5	4,0
E1	1,0
E2	1,5
E3	1,0

Los resultados corroboran, que el empleo de los productos de reacción conformes a la invención en las pinturas de base eleva claramente la resistencia al desconchado en comparación con las pinturas con base de agua 1-5. Los mejores resultados los muestran los productos de reacción ER1 y ER3.

5 Adhesión:

Para determinar las propiedades de adhesión se examinó la estabilidad contra la aparición de burbujas e hinchamientos tras almacenamiento de vaho.

Además, se prepararon pinturas multicapa según el siguiente procedimiento general: Como sustrato sirvió una chapa de acero de las dimensiones 10 x 20 cm recubierta con un KTL estándar (cathoguard® 800 de la empresa BASF Coatings GmbH).

La respectiva pintura a base de agua según la Tabla B se aplicó ahora neumáticamente en un espesor de capa objetivo (espesor de capa de película seca) de 20 micrómetros. La capa de pintura a base de agua resultante se secó 2 minutos a temperatura ambiente y a continuación durante 10 minutos en el horno de convección a 70°C. Sobre la capa de pintura a base de agua secada se aplicó una convencional pintura transparente bicomponente en un espesor de capa objetivo (espesor de capa de película seca) de 40 micrómetros (progloss® 372 de la empresa BASF Coatings GmbH). La capa de pintura transparente resultante se secó durante 20 minutos a temperatura ambiente. A continuación, se endurecieron la capa de pintura a base de agua y la capa de pintura transparente en un horno de convección durante 20 minutos a 140°C. La presente construcción se designa asimismo como pintura original.

Esta pintura original se lija para la producción o simulación de defectos con papel de lija y entonces, como se describe a continuación, se somete a una nueva pintura completo con pintura de base y pintura transparente. De este modo se simula una doble pintura en el contexto de la pintura de reparación de automóviles OEM.

Primero se aplica neumáticamente la respectiva pintura a base de agua según la Tabla B en un espesor de capa objetivo (espesor de capa de película seca) de 20 micrómetros sobre la pintura original lijado. La capa resultante de pintura a base de agua se secó 2 minutos a temperatura ambiente y a continuación se secó durante 10 minutos en el horno de convección a 70°C. Sobre la capa secada de pintura a base de agua se aplicó una llamada pintura transparente bicomponente a 80°C (pintura transparente bicomponente de reparación, resistente a los arañazos de la empresa BASF Coatings GmbH) en un espesor de capa objetivo (espesor de capa de película seca) de 40 micrómetros. La capa de pintura transparente resultante se secó durante 20 minutos a temperatura ambiente. A continuación, se endurecieron la capa de pintura a base de agua y la capa de pintura transparente en un horno de convección durante 30 minutos a 80°C.

Las chapas de acero así tratadas o estructuras de reparación se almacenaron ahora durante un periodo de 10 días en una cámara climática a clima de prueba CH según la DIN EN ISO 6270-2:2005-09. A continuación se analizaron las chapas 24 horas tras la extracción de la cámara climática visualmente respecto a la formación de burbujas y al hinchamiento.

La aparición de burbujas se evaluó del siguiente modo a través de una combinación de 2 valores:

- el número de burbujas se evaluó a través de una indicación cuantitativa de 1 a 5, donde con m1 se designaron muy pocas y con m5 muchas burbujas.

- el tamaño de las burbujas se evaluó a través de una indicación de tamaño asimismo de 1 a 5, donde con g1 se designaron burbujas muy pequeñas y con g5 muy grandes.

- la denominación m0g0 significa, por consiguiente, una pintura libre de burbujas tras almacenamiento de vaho y representa, respecto a la formación de burbujas, un excelente resultado.

Los resultados se encuentran en la Tabla 2.

Tabla 2: formación de burbujas e hinchamiento de pintura a base de agua 1-5 y las pinturas con base de agua E1-E3

Pintura	Formación de burbujas	Hinchamiento
1	m5g4	ninguno
2	m5g3	fuerte
3	m3g2	débil
4	m5g3	fuerte
5	m5g5	muy fuerte
E1	m0g0	ninguno
E2	m0g0	muy débil
E3	m0g0	ninguno

5

Los resultados corroboran, que el empleo de los productos de reacción conformes a la invención en las pinturas de base eleva claramente la adhesión en el montaje de reparación en comparación con las pinturas con base de agua 1-5. Los mejores resultados los muestran de nuevo los productos de reacción ER1 y ER3.

10

REIVINDICACIONES

1. Pintura de base acuosa pigmentada que contiene un producto de reacción a base de poliéter, que puede producirse mediante reacción de

5 (a) al menos un anhídrido de ácido carboxílico cíclico que contenga un grupo ácido carboxílico libre y/o el halogenuro de un grupo ácido carboxílico con

(b) al menos un poliéter de la fórmula estructural general (I)



donde

10 R es un radical C₃- a C₆-alquileo y n se selecciona correspondientemente de tal forma que el poliéter (b) posea un peso molecular medio numérico de 800 a 4000 g/mol,

donde los componentes (a) y (b) se utilizan en la reacción en una razón molar de 0,7/2,3 a 1,6/1,7 y el producto de reacción resultante posee un índice de acidez de 5 a 50 mg KOH/g.

2. Pintura de base según la reivindicación 1, **caracterizada porque** el poliéter (b) posee un peso molecular medio numérico de 1200 a 3400 g/mol.

15 3. Pintura de base según la reivindicación 1 ó 2, **caracterizada porque** el grupo R según la fórmula estructural general (I) se trata de radicales tetrametileno.

4. Pintura de base según una de las reivindicaciones 1 a 3, **caracterizada porque** los componentes (a) y (b) se utilizan en una razón molar de 0,45/1 a 0,55/1.

20 5. Pintura de base según una de las reivindicaciones 1 a 4, **caracterizada porque** el producto de reacción a base de poliéter posee un peso molecular medio numérico de 1500 a 15000 g/mol.

6. Pintura de base según una de las reivindicaciones 1 a 5, **caracterizada porque** como componente (a) se utiliza al menos un anhídrido de ácido carboxílico aromático cíclico, que contenga un grupo ácido carboxílico libre, preferentemente anhídrido del ácido trimelítico.

25 7. Pintura de base acuosa pigmentada según una de las reivindicaciones 1 a 6, **caracterizada porque** la suma total de las proporciones porcentuales en peso, respecto al peso total de la pintura de base acuosa pigmentada, de todos los productos de reacción a base de poliéter asciende a del 0,1 al 20 % en peso.

8. Pintura de base acuosa pigmentada según una de las reivindicaciones 1 a 7, **caracterizada porque** comprende una resina de poliuretano injertada por medio de monómeros olefinicamente insaturados, que contiene además grupos hidroxilo, así como una resina de melamina.

30 9. Producto de reacción a base de poliéter, que puede producirse mediante reacción de

(a) al menos un anhídrido de ácido carboxílico que contenga un grupo ácido carboxílico libre con

(b) al menos un poliéter de la general fórmula estructural (I)



donde

35 R es un radical C₃- a C₆-alquileo y n se selecciona correspondientemente de tal forma que el poliéter (b) posea un peso molecular medio numérico de 800 a 4000 g/mol,

donde los componentes (a) y (b) se utilizan en la reacción en una razón molar de 0,7/2,3 a 1,6/1,7 y el producto de reacción resultante posee un índice de acidez de 5 a 50 mg KOH/g.

10. Empleo de un producto de reacción según la reivindicación 9 en una pintura de base acuosa pigmentada para mejorar la adhesión y la resistencia al desconchado de las pinturas, que se fabrican empleando la pintura de base.

5 11. Procedimiento para la producción de una pintura multicapa, en que

(1) se aplica una pintura de base acuosa pigmentada sobre un sustrato,

(2) a partir de la pintura extendida en la etapa (1) se forma una película de polímero,

(3) sobre la capa de pintura de base así obtenida se aplica una pintura transparente y a continuación

(4) la capa de pintura de base se endurece junto con la capa de pintura transparente,

10 **caracterizado porque** en la etapa (1) se utiliza una pintura de base acuosa pigmentada según una de las reivindicaciones 1 a 8.

12. Procedimiento según la reivindicación 11, **caracterizado porque** el sustrato de la etapa (1) es un sustrato metálico recubierto con una capa de pintura electroforética endurecida y todas las capas aplicadas sobre la capa de pintura electroforética se endurecen en conjunto.

15 13. Procedimiento según la reivindicación 11, **caracterizado porque** el sustrato de la etapa (1) es una pintura multicapa, que posee defectos.

14. Procedimiento según la reivindicación 13, **caracterizado porque** la pintura multicapa, que posee defectos, es uno fabricado por el procedimiento según la reivindicación 11 y que posteriormente ha recibido defectos por influencias mecánicas externas.

20 15. Pintura multicapa, que puede producirse por el procedimiento según una de las reivindicaciones 11 a 14.