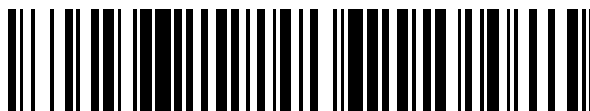


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 719 726**

51 Int. Cl.:

C09D 4/06 (2006.01)

C09D 175/00 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **20.09.2013 PCT/EP2013/069609**

87 Fecha y número de publicación internacional: **27.03.2014 WO14044814**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **20.09.2013 E 13765739 (1)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **09.01.2019 EP 2898024**

54 Título: **Procedimiento para la fabricación y reparación de una pintura de varias capas, que da color y/o efecto**

30 Prioridad:

21.09.2012 EP 12185453
21.09.2012 US 201261703798 P

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
12.07.2019

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

STEINMETZ, BERNHARD;
MATURA, MICHAEL;
GÖB, BIANCA y
HOFFMANN, PETER

74 Agente/Representante:

CARVAJAL Y URQUIJO, Isabel

ES 2 719 726 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

Procedimiento para la fabricación y reparación de una pintura de varias capas, que da color y/o efecto

La invención se refiere a un procedimiento para la fabricación de una pintura de varias capas que da color y/o queda efecto, en el cual

- 5 (1) se aplica sobre un sustrato una laca base acuosa pigmentada,
 (2) a partir de la laca aplicada en la etapa (1) se forma una película de polímero,
 (3) sobre la capa de laca base así obtenida se aplica una laca clara y a continuación
 (4) se cura la capa de laca base junto con la capa de laca clara.

10 La invención se refiere además a una pintura de varias capas que da color y/o que da efecto, que es fabricable mediante el procedimiento denominado anteriormente, así como un procedimiento para la reparación de imperfecciones en dichas pinturas de varias capas que dan color y/o que dan efecto, en el cual

- (1) se aplica laca base acuosa pigmentada sobre la imperfección,
 (2) se forma una película de polímero a partir de la laca aplicada en la etapa (1),
 (3) sobre la capa de laca base así obtenida se aplica una laca clara y a continuación
 15 (4) cura la capa de laca base junto con la capa de laca clara.

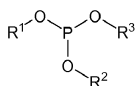
La invención se refiere además a lacas base acuosas pigmentadas, que son adecuadas para la fabricación de pinturas de varias capas que dan color y/o que dan efecto, así como el uso de fosfitos en lacas base acuosas pigmentadas.

20 El procedimiento descrito anteriormente es conocido (véase por ejemplo el documento alemán DE 199 48 004 A1, página 17, fila 37, a página 19, fila 22, o el documento alemán DE 100 43 405 C1, columna 3, párrafo [0018], y columna 8, párrafo [0052], a columna 9, párrafo [0057], en unión con columna 6, párrafo [0039], a columna 8, párrafo [0050]) y es usado por ejemplo en gran extensión tanto para el primer lacado (OEM) como también para el lacado de reparación en carrocerías de automóviles.

25 El uso de fosfitos en sistemas de recubrimiento es conocido básicamente. El documento JP 10028924 se ocupa por ejemplo de la reducción del amarillamiento de composiciones de recubrimiento, para el recubrimiento de amortiguadores. Se describe el uso de fosfitos en sistemas de recubrimiento a base de solvente. En los documentos US 5 792 806, US 5 368 944, US 2003/175434 y US 2 915 496 se describen compuestos de fosfato y sus usos en pintura o espumas. Con el denominado procedimiento de cobertura base/cobertura clara en cuestión, se obtienen en el procedimiento húmedo-en-húmedo, pinturas de varias capas que dan color y/o que dan efecto. En particular en la pintura de automóviles pueden ocurrir errores en la pintura resultante. Si se reconocen los errores sobre esta - la denominada pintura original -, entonces se corrige la pintura original, es decir se repara. Si la pintura original exhibe por ejemplo imperfecciones extensivas, entonces se repara la carrocería total o al menos una parte correspondiente, por consiguiente se pinta por segunda vez. Si se reparan sólo pequeñas imperfecciones, entonces no se repara la totalidad de la carrocería, sino sólo las denominadas "manchas". Este proceso es denominado
 30 "reparación de manchas". La correspondiente pintura tiene que ser a continuación estable frente a la carga de humedad, es decir después de la denominada prueba de clima de acuerdo con por ejemplo EN ISO 6270-2 no se permite la observación de ningún hinchamiento y formación de ampollas. Los errores de hinchamiento y formación de ampollas son denominados también errores reversibles, puesto que pueden desaparecer después de una correspondiente carga de agua de condensación, en el curso de una regeneración subsiguiente.

40 Con ello, el alcance que es base de la presente invención consiste en el suministro de un procedimiento del tipo descrito anteriormente con el cual son obtenibles pinturas que dan color y/o que dan efecto que, respecto a las pinturas del estado de la técnica, exhiben una idoneidad mejorada de la laca para la pintura de reparación. Así mismo, debería ponerse a disposición un procedimiento, con el cual puedan repararse las imperfecciones en las pinturas de varias capas que dan color y/o que dan efecto denominadas anteriormente. Se entiende por una idoneidad mejorada de la laca para la pintura de reparación, que las pinturas reparadas, después de una carga de
 45 agua de condensación y un tiempo de regeneración de por ejemplo 24 horas, no exhiben ya ninguno de los errores reversibles denominados anteriormente, como hinchamiento y formación de ampollas.

Este objetivo fue logrado de manera sorprendente mediante el uso en la etapa (1) del procedimiento de cobertura base/cobertura clara descrito anteriormente, de una laca base acuosa pigmentada que contiene por lo menos un
 50 fosfito de la siguiente fórmula estructural (I):



(I)

en la que por lo menos uno de los radicales R¹ a R³ es elegido de entre el grupo de los hidrocarburos alifáticos y además, la suma sobre la fracción porcentual en peso de todos los fosfitos de acuerdo con la fórmula estructural (I) es de 0,1 a 5 % en peso, referida al peso total de la laca base acuosa aplicada en la etapa (1).

5 En la etapa (1) del procedimiento de acuerdo con la invención pueden usarse en principio todas las lacas base acuosas conocidas, cuando contienen al menos uno de los fosfitos definidos anteriormente y la suma sobre la fracción porcentual total de todos los fosfitos de acuerdo con la fórmula estructural (I) es de 0,1 a 5 % en peso referida al peso total de la laca base acuosa aplicada en la etapa (1). Las lacas base son denominadas como "acuosas", cuando contienen 30 a 70 % en peso de agua, referida al peso total de la laca base. Los conceptos de
10 "laca base acuosa" y "laca a base de agua" son usados en este documento como conceptos sinónimos.

Las lacas base usadas de acuerdo con la invención contienen pigmentos que dan color y/o que dan efecto. Tales pigmentos coloreados y pigmentos de efecto son conocidos por los expertos y son descritos por ejemplo en Römpf-Lexikon Lacke und Druckfarben, editorial Georg Thieme, Stuttgart, Nueva York, 1998, páginas 176 y 451. La fracción de los pigmentos puede estar por ejemplo en el intervalo de 1 a 40 % en peso, preferiblemente 2 a 20 % en peso, de modo particular preferiblemente 5 a 15 % en peso, referida al peso total de la laca base acuosa pigmentada.
15

En el marco de la presente invención se usan preferiblemente lacas base, que como aglutinante contienen aglutinantes curables por vía física, térmica o térmica y con radiación actínica.

El concepto de "(met)acrilato" debería denominar en lo sucesivo tanto acrilato como también metacrilato. Es decir, por ello un correspondiente polímero está constituido tanto por acrilatos como también por metacrilatos. Así mismo, puede estar constituido exclusivamente por acrilatos o exclusivamente por metacrilatos.
20

De modo particular preferiblemente, como aglutinante está presente por lo menos una resina de poliuretano saturado o insaturado. Tales lacas que contienen resina de poliuretano pueden ser curadas así mismo comúnmente por vía física, térmica o térmica y con radiación actínica.

25 En el marco de la presente invención, el concepto de "curado físico" significa la formación de una película mediante desprendimiento de solvente de las soluciones de polímero o dispersiones de polímero. Comúnmente no son necesarios agentes de entrecruzamiento.

En el marco de la presente invención, el concepto "curado térmico" significa el entrecruzamiento de una capa de laca iniciado por calor, en el cual en la laca ubicada como base se usan bien sea un agente de entrecruzamiento que está separado o un aglutinante que entrecruza por sí mismo. El agente de entrecruzamiento contiene grupos funcionales reactivos, que son complementarios a los grupos funcionales reactivos presentes en los aglutinantes. Comúnmente, los expertos denominan esto como entrecruzamiento exterior. Si los grupos funcionales reactivos complementarios o grupos funcionales autorreactivos, es decir grupos que reaccionan con grupos del mismo tipo, ya están presentes en las moléculas de aglutinante, están presentes aglutinantes que entrecruzan por sí mismos. A partir del documento alemán DE 199 30 665 A1, página 7, fila 28 a página 9, fila 24 se conocen ejemplos adecuados de grupos funcionales reactivos complementarios y grupos funcionales autorreactivos.
30
35

En el marco de la presente invención se entiende por radiación actínica, la radiación electromagnética como infrarrojo cercano (NIR), radiación UV, en particular radiación UV, y radiación corpuscular como radiación de electrones. El curado mediante radiación UV es iniciado comúnmente mediante fotoiniciadores por radicales o catiónicos.
40

Si se aplican conjuntamente el curado térmico y el curado con luz actínica, se habla de "curado dual".

En la presente invención se prefieren lacas base, que son curables por vía térmica o por vía térmica y con radiación actínica, por consiguiente "curado dual". En particular se prefieren aquellas lacas base que como aglutinante contienen una resina de poliuretano y como agente de entrecruzamiento una resina de aminoplasto o un poliisocianato bloqueado o no bloqueado, preferiblemente una resina de aminoplasto. Entre las resinas de aminoplasto se prefieren en particular resinas de melamina.
45

La resina de poliuretano preferiblemente presente puede estar estabilizada de modo hidrofílico por vía iónica y/o no iónica. En formas preferidas de realización de la presente invención, la resina de poliuretano está estabilizada de modo hidrofílico por vía iónica. Las resinas de poliuretano son lineales o contienen ramificaciones. De modo particular se prefiere una resina de poliuretano unida con monómeros con insaturación olefínica. Preferiblemente, como monómeros con insaturación olefínica, a la resina (A) de poliuretano se unen monómeros que tienen grupos
50

acrilato y/o metacrilato, con lo cual surgen poliuretano(met)acrilatos. De modo muy particular preferiblemente la resina de poliuretano es un poliuretano(met)acrilato. La resina de poliuretano preferiblemente presente es curable por vía física, térmica o térmica y con radiación actínica. En particular es curable por vía térmica o térmica y con radiación actínica. De modo particular preferiblemente la resina de poliuretano comprende grupos funcionales reactivos, mediante lo cual es posible un entrecruzamiento externo.

Las resinas de poliuretano saturadas o insaturadas son descritas por ejemplo en

–el documento alemán DE 199 14 896 A1, columna 1, filas 29 a 49 y columna 4, fila 23 a columna 11, fila 5,

–el documento alemán DE 199 48 004 A1, página 4, fila 19 a página 13, fila 48,

–el documento europeo EP 0 228 003 A1, página 3, fila 24 a página 5, fila 40,

–el documento europeo EP 0 634 431 A1, página 3, fila 38 a página 8, fila 9, o

–el documento internacional WO 92/15405, página 2, fila 35 a página 10, fila 32.

Para la preparación de la resina de poliuretano se usan preferiblemente los poliisocianatos alifáticos, cicloalifáticos, alifáticos-cicloalifáticos, aromáticos, alifáticos-aromáticos y/o cicloalifáticos-aromáticos conocidos por los expertos.

Como componente de alcohol para la preparación de las resinas de poliuretano se usan preferiblemente los polioles de alto peso molecular y bajo peso molecular saturados e insaturados, así como dado el caso también monoalcoholes en cantidades secundarias, conocidos por los expertos. Como polioles de bajo peso molecular se usan en particular dioles y en cantidades secundarias trioles, para la introducción de ramificaciones. Ejemplos de polioles de alto peso molecular adecuados son poliesterpolioles y/o polieterpolioles saturados o con insaturación olefínica. En particular, como polioles de alto peso molecular se usan poliesterpolioles, en particular aquellos con un promedio aritmético de peso molecular de 400 a 5000 g/mol (medido a través de cromatografía de permeación en gel contra un estándar de poliestireno; como eluyente se usa tetrahidrofurano).

Para la estabilización hidrofílica o para la elevación de la facilidad de dispersión en medios acuosos, la resina de poliuretano preferiblemente presente puede contener determinados grupos iónicos y/o grupos que pueden ser transformados en iónicos (grupos potencialmente iónicos). Tales resinas de poliuretano son denominadas en el marco de la presente invención como resinas de poliuretano estabilizadas de modo hidrofílico por vía iónica. Así mismo, pueden estar presentes grupos que no modifican de modo hidrofílico por vía iónica. Sin embargo, se prefieren los poliuretanos estabilizados de modo hidrofílico por vía iónica. Más exactamente los grupos modificadores son

- grupos funcionales que mediante agentes neutralizantes y/o agentes de transformación en cuaternario, pueden ser transformados en cationes, y/o grupos catiónicos (modificación catiónica)

o

- grupos funcionales que mediante agentes neutralizantes pueden ser transformados en aniones, y/o grupos aniónicos (modificación aniónica)

y/o

- grupos hidrofílicos 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 sulfuros secundarios y/o grupos fosfino terciarios, en particular grupos amino terciarios y grupos sulfuros secundarios (grupos funcionales que mediante agentes neutralizantes y/o agentes de transformación en cuaternarios pueden ser transformados en grupos catiónicos). Además, se mencionan los grupos catiónicos preparados a partir de los grupos funcionales mencionados anteriormente, usando los agentes neutralizantes y/o agentes de transformación en cuaternario conocidos por los expertos, como grupos amonio primarios, secundarios, terciarios y/o cuaternarios, grupos sulfonio terciarios y/o grupos fosfonio cuaternarios, en particular grupos amonio cuaternarios y grupos sulfonio terciarios.

Los grupos funcionales para la modificación aniónica son de manera conocida por ejemplo grupos ácido carboxílico, ácido sulfónico y/o ácido fosfónico, en particular grupos ácido carboxílico (grupos funcionales que mediante agentes neutralizantes pueden ser transformados en grupos aniónicos) así como grupos aniónicos, como grupos carboxilato, sulfonato y/o fosfonato, preparados a partir de los grupos funcionales mencionados anteriormente, usando agentes neutralizantes conocidos por los expertos.

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

Las modificaciones hidrofílicas por vía iónica pueden ser introducidas en la resina de poliuretano mediante monómeros que contienen los grupos (potencialmente) iónicos. Las modificaciones no iónicas son introducidas por ejemplo mediante la incorporación de polímeros de óxido de poli(etileno) como grupos laterales o terminales, en la molécula de poliuretano. Las modificaciones hidrofílicas son introducidas por ejemplo mediante compuestos que contienen por lo menos un grupo reactivo frente a los grupos isocianato, preferiblemente por lo menos un grupo hidroxilo. Para la introducción de la modificación iónica pueden usarse monómeros que, aparte de los grupos modificadores, contienen por lo menos un grupo hidroxilo. Para la introducción de modificaciones no iónicas se usan preferiblemente los polieterdiores y/o alcoxiolipoli(oxialquilen)alcoholes conocidos por los expertos.

Preferiblemente la resina de poliuretano puede ser un polímero injertado. En particular es una resina de poliuretano injertada por medio de compuestos con insaturación olefínica, preferiblemente con monómeros insaturación olefínica. En este caso, el poliuretano está por consiguiente injertado por ejemplo con grupos laterales y/o cadenas laterales, que se basan en monómeros con insaturación olefínica. En particular son cadenas laterales que se basan en poli(met)acrilatos. En el marco de la presente invención, se denominan como poli(met)acrilatos los polímeros o radicales de polímero que comprenden monómeros que tienen grupos acrilato y/o metacrilato, preferiblemente que consisten en monómeros que tienen grupos acrilato y/o metacrilato. Se entienden por cadenas laterales, que se basan en poli(met)acrilatos, las cadenas laterales que se construyen en la polimerización por injertado, usando monómeros que tienen grupos (met)acrilato. Al respecto, en la polimerización por injertado se usan preferiblemente más de 50 % molar, en particular más de 75 % molar, en particular 100 % molar, referido a la cantidad total de los monómeros usados en la polimerización por injertado, de monómeros que tienen grupos (met)acrilato.

Las cadenas laterales descritas son introducidas en el polímero, preferiblemente después de la preparación de una dispersión primaria de resina de poliuretano. En este caso, la resina de poliuretano presente en la dispersión primaria puede contener grupos laterales y/o terminales con insaturación olefínica, mediante los cuales transcurre entonces la polimerización por injertado con los compuestos con insaturación olefínica. La resina de poliuretano que va a ser injertada puede por consiguiente ser una resina (A) de poliuretano insaturada. La polimerización por injertado es entonces una polimerización por radicales de asociados de reacción con insaturación olefínica. Es posible por ejemplo también que los compuestos con insaturación olefínica usados para la polimerización por injertado contengan por lo menos un grupo hidroxilo. Entonces también puede ocurrir primero una conexión de los compuestos con insaturación olefínica mediante estos grupos hidroxilo, por reacción con grupos isocianato libres de la resina de poliuretano. Esta conexión tiene lugar en lugar de o adicionalmente a la reacción por radicales de los compuestos con insaturación olefínica con los grupos con insaturación olefínica laterales y/o terminales dado el caso presentes de la resina de poliuretano. Después de ello ocurre entonces nuevamente la polimerización por injertado mediante polimerización por radicales como se describió anteriormente. En todos los casos se obtienen resinas de poliuretano injertadas con compuestos con insaturación olefínica, preferiblemente monómeros con insaturación olefínica.

Como compuestos con insaturación olefínica, con los cuales se injerta preferiblemente la resina (A) de poliuretano, pueden usarse prácticamente todos los monómeros con insaturación olefínica y orgánicos que pueden formar polímeros por radicales, que están disponibles para este propósito para el experto. Como ejemplos se mencionan algunas clases preferidas de monómero:

- Hidroxialquilésteres del ácido (metacrílico) u otros ácidos carboxílicos con insaturación etilénica en alpha, beta,
- alquilésteres y/o cicloalquilésteres de ácido (metacrílico) con hasta 20 átomos de carbono en el radical alquilo,
- monómeros con insaturación etilénica, que contienen por lo menos un grupo ácido, en particular exactamente un grupo carboxilo, como por ejemplo ácido (metacrílico),
- vinilésteres de ácidos monocarboxílicos con 5 a 18 átomos de carbono, ramificados en posición alpha,
- productos de reacción de ácido (metacrílico) con los glicidilésteres de un ácido monocarboxílico con 5 a 18 átomos de carbono, con ramificación en posición alpha,
- otros monómeros con insaturación etilénica como olefinas (por ejemplo etileno), amidas de ácido (metacrílico), hidrocarburos vinilaromáticos (por ejemplo estireno), compuestos de vinilo como cloruro de vinilo y/o viniléteres como etilviniléter.

Preferiblemente se usan monómeros que tienen grupos (met)acrilato, de modo que las cadenas laterales injertadas son cadenas laterales a base de poli(met)acrilato.

Los grupos laterales y/o terminales con insaturación olefínica en la resina de poliuretano, a través de los cuales puede transcurrir la polimerización por injertado con los compuestos con insaturación olefínica, son introducidos preferiblemente en la resina de poliuretano mediante determinados monómeros. Estos determinados monómeros contienen, aparte de un grupo con insaturación olefínica, por ejemplo aún por lo menos un grupo reactivo frente a los grupos isocianato. Se prefieren grupos hidroxilo así como grupos amino primarios y secundarios. En particular se prefieren grupos hidroxilo.

Naturalmente, los monómeros descritos, mediante los cuales los grupos laterales y/o terminales con insaturación olefínica pueden ser introducidos en la resina de poliuretano, están para el uso también sin que la resina de poliuretano esté entonces injertada aún adicionalmente con compuestos con insaturación olefínica. Sin embargo, se prefiere que la resina de poliuretano esté injertada con compuestos con insaturación olefínica.

La resina de poliuretano preferiblemente presente puede ser un aglutinante que cura por sí mismo y/o que tiene curado externo. Preferiblemente la resina de poliuretano comprende grupos funcionales reactivos, mediante los cuales es posible un entrecruzamiento externo. En este caso en la laca base acuosa pigmentada preferiblemente está presente por lo menos un agente de entrecruzamiento. En particular los grupos funcionales reactivos mediante los cuales es posible un entrecruzamiento externo, son grupos hidroxilo. De modo particularmente ventajoso, en el marco del procedimiento de acuerdo con la invención, son utilizables resinas de poliuretano con varios grupos funcionales hidroxilo. Esto significa que la resina de poliuretano contiene en promedio más de un grupo hidroxilo por molécula.

La preparación de la resina de poliuretano ocurre de acuerdo con los métodos corrientes de la química de polímeros. Al respecto se indican por ejemplo la polimerización de poliisocianatos y polioles hasta dar poliuretanos y la entonces preferiblemente subsiguiente polimerización por injertado con compuestos con insaturación olefínica. Estos métodos son conocidos por los expertos y pueden ser ajustados individualmente. En el documento europeo EP 0521 928 B1, página 2, fila 57 a página 8, fila 16 se toman ejemplos de procedimientos de preparación y de condiciones de reacción.

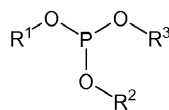
Cuando como sistemas de entrecruzamiento propio están presentes las lacas base usadas preferiblemente, entonces el contenido de resina de poliuretano está en 50 a 100 % en peso, preferiblemente 50 a 90 % en peso y de modo particular preferiblemente 50 a 80 % en peso, referido a los sólidos de la laca base que forma película.

Se entiende por sólidos que forman película a la fracción en peso no volátil de la laca base sin pigmento y dado el caso materiales de relleno. El contenido de sólidos que forman película puede ser determinado de la siguiente manera: a una muestra de la laca base acuosa pigmentada (aproximadamente 1 g) se añade una cantidad de 50 a 100 veces de tetrahidrofurano y entonces se agita por aproximadamente 10 minutos. A continuación se separan por filtración los pigmentos y dado el caso materiales de relleno insolubles, se enjuaga adicionalmente el residuo con poco THF y del filtrado así obtenido se elimina el THF en el evaporador rotativo. El residuo del filtrado es secado por dos horas a 120°C y se pesan los sólidos que forman película resultantes al respecto.

En el caso de sistemas de entrecruzamiento externo, el contenido de resina de poliuretano está entre 10 y 80 % en peso, preferiblemente entre 15 y 75 % en peso y de modo particular preferiblemente entre 20 y 70 % en peso, referido en cada caso a los sólidos que forman película de la laca base.

La resina de poliuretano preferiblemente presente posee preferiblemente un promedio aritmético de peso molecular de 200 a 30000 g/mol, preferiblemente de 2000 a 20000 g/mol (medido por medio de cromatografía de permeación en gel contra un estándar de poliestireno; como eluyente se usa tetrahidrofurano). Posee además por ejemplo un número de hidroxilo de 0 a 250 mg de KOH/g, en particular sin embargo de 20 a 150 mg de KOH/g. El número de ácido de las resinas de poliuretano está preferiblemente en 5 a 200 mg de KOH/g, en particular en 10 a 40 mg de KOH/g. El número de hidroxilo es determinado de acuerdo con DIN / ISO 4629, el número de ácido de acuerdo con DIN 53402.

Es esencial para la invención que las lacas base acuosas usadas en la etapa (1) del procedimiento de acuerdo con la invención contengan por lo menos un fosfito, el cual se caracteriza por la fórmula estructural (I):



(I)

en la que por lo menos uno de los radicales R¹ a R³ es elegido de entre el grupo de los hidrocarburos alifáticos.

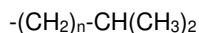
Preferiblemente dos o todos los radicales R¹ a R³ son elegidos de entre el grupo de los hidrocarburos alifáticos. Para el caso en que no todos los radicales R¹ a R³ sean elegidos de entre el grupo de los hidrocarburos alifáticos, los radicales remanentes son elegidos preferiblemente de entre el grupo de los hidrocarburos aromáticos. Dichos

hidrocarburos aromáticos son preferiblemente un grupo fenilo. Los radicales hidrocarburo alifáticos mencionados anteriormente son preferiblemente en cada caso un radical C₁-C₂₀, de modo particular preferiblemente un radical C₁-C₁₈ y de modo muy particular preferiblemente un radical C₁-C₁₆.

Además, se prefiere que el hidrocarburo alifático sea un radical alquilo lineal o ramificado.

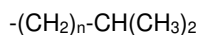
- 5 Un radical alquilo lineal o ramificado tal es preferiblemente un radical C₁-C₂₀, de modo particular preferiblemente un radical C₁-C₁₈ y de modo muy particular preferiblemente un radical C₁-C₁₆.

Preferiblemente el radical alquilo es ramificado. De modo particular preferiblemente es un radical iso-alquilo de la fórmula general



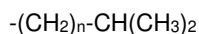
- 10 con n = 1 a 17. De modo particular preferiblemente n = 5 a 14 y de modo muy particular preferiblemente n = 6 a 12. Por ejemplo es un radical isodecilo o uno isotridecilo.

En una forma de realización preferida de modo muy particular, el fosfito que va a ser usado de acuerdo con la invención es en todos los tres radicales R¹ a R³, un radical iso-alquilo de la fórmula general



- 15 con n = 6 a 12.

En otra forma de realización preferida de modo muy particular, el fosfito que va a ser usado de acuerdo con la invención es exactamente en dos de los R¹ a R³, un radical iso-alquilo de la fórmula general



con n = 6 a 12 y el radical restante es un grupo fenilo.

- 20 El por lo menos un fosfito es elegido preferiblemente de entre el grupo consistente en triisodecilsfosfito, triisotridecilsfosfito (= Mark® 305) y fenil-diisodecilsfosfito (= Mark® CH 300). Mark® 300 y Mark® 305 denominan los nombres de marca de la compañía Galata Chemicals.

- 25 La suma de las fracciones porcentuales en peso de todos los fosfitos de acuerdo con la fórmula estructural (I) es 0,1 a 5 % en peso, preferiblemente 0,1 a 4,5 % en peso y de modo particular preferiblemente 0,15 a 4 % en peso referida al peso total de la laca base acuosa aplicada en la etapa (1).

- 30 Si la suma de las fracciones porcentuales en peso de todos los fosfitos de acuerdo con la fórmula estructural (I) es menor a 0,1 % en peso referida al peso total de la laca base acuosa aplicada en la etapa (1), entonces no se logra el objetivo que es base de la invención. Si la suma de las fracciones porcentuales en peso de todos los fosfitos de acuerdo con la fórmula estructural (I) es mayor a 5 % en peso referida al peso total de la laca base acuosa aplicada en la etapa (1), entonces ocurren desventajas como por ejemplo un deterioro de la adherencia a estructuras sin suficiente cocción.

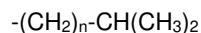
- 35 La suma de las fracciones porcentuales en peso de todos los fosfitos de acuerdo con la fórmula estructural (I) es de 0,1 a 5 % en peso referida al peso total de la laca base acuosa aplicada en la etapa (1). Para el caso en que se usen formas preferidas de realización de los mencionados fosfitos, la suma de las fracciones porcentuales en peso de todas las formas preferidas de realización del mencionado fosfito es preferiblemente así mismo 0,1 a 5 % en peso referida al peso total de la laca base acuosa aplicada en la etapa (1). De modo particular preferiblemente la laca base acuosa aplicada en la etapa (1) contiene como fosfito exclusivamente formas preferidas de realización del mencionado fosfito.

- 40 En una forma preferida de realización, la suma de las fracciones porcentuales en peso de todos los fosfitos de acuerdo con la fórmula estructural (I) es 0,1 a 4,5 % en peso, referida al peso total de la laca base acuosa aplicada en la etapa (1). Para el caso en que se usen formas preferidas de realización de dicho fosfito, la suma de las fracciones porcentuales en peso de todas las formas preferidas de realización de dicho fosfito es preferiblemente así mismo 0,1 a 4,5 % en peso, referida al peso total de la laca base acuosa aplicada en la etapa (1). De modo particular preferiblemente la laca base acuosa aplicada en la etapa (1), contiene como fosfito exclusivamente formas preferidas de realización de dicho fosfito.

- 45 En una forma de realización preferida de modo particular, la suma de las fracciones porcentuales en peso de todos los fosfitos de acuerdo con la fórmula estructural (I) es 0,15 a 4 % en peso, referida al peso total de la laca base acuosa aplicada en la etapa (1). Para el caso en que se usen formas preferidas de realización de dichos fosfitos, la suma de las fracciones porcentuales en peso de todas las formas preferidas de realización de dicho fosfito es

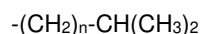
preferiblemente así mismo 0,15 a 4 % en peso, referida al peso total de la laca base acuosa aplicada en la etapa (1). De modo particular preferiblemente la laca base acuosa aplicada en la etapa (1), contiene como fosfito exclusivamente formas preferidas de realización de dicho fosfito.

5 Como ejemplo de las formas preferidas de realización en este sentido de dicho fosfito, se mencionan fosfitos de la fórmula estructural (I), en la que todos los tres radicales R¹ a R³ son un radical iso-alquilo de la fórmula general



con n = 6 a 12.

10 Como otro ejemplo de las formas preferidas de realización en este sentido de dichos fosfitos se mencionan fosfitos de la fórmula estructural (I) en la que exactamente dos de los radicales R¹ a R³ son un radical iso-alquilo de la fórmula general



con n = 6 a 12 y el radical remanente es un grupo fenilo.

Como otro ejemplo de formas preferidas de realización en ese sentido de dicho fosfito se mencionan triisodecilfosfito, triisotridecilfosfito y fenil-diisodecilfosfito.

15 Preferiblemente está presente además un espesante. Como espesantes son adecuados compuestos inorgánicos del grupo de los silicatos en placas. Aparte de los espesantes inorgánicos, pueden usarse sin embargo también uno o varios espesantes orgánicos.

Estos son elegidos preferiblemente de entre el grupo consistente en espesantes de copolimerizado de ácido (metacrílico)-(met)acrilato, como por ejemplo el producto comercial Viscalex HV30 (Ciba, BASF) y espesantes de poliuretano, como por ejemplo el producto comercial DSX ® 1550 de la compañía Cognis. Se denominan como espesantes de copolimerizado de ácido (metacrílico)-(met)acrilato aquellos que, aparte de ácido acrílico y/o ácido metacrílico, contienen en forma de copolímero también uno o varios ésteres de ácido acrílico (es decir acrilatos) y/o uno o varios ésteres de ácido metacrílico (es decir metacrilatos). De los espesantes de copolimerizado de ácido (metacrílico)-(met)acrilato se indica que éstos en medio alcalino, es decir a valores de pH > 7, en particular > 7,5 por formación de sal de ácido acrílico y/o ácido metacrílico, es decir por la formación de grupos carboxilato, muestran una fuerte elevación de viscosidad. Si se usan ésteres de ácido (metacrílico), que se forman de ácido (metacrílico) y un alcohol C₁-C₆, entonces se obtienen espesantes de copolimerizado de ácido (metacrílico)-(met)acrilato con acción esencialmente no asociativa, como por ejemplo el Viscalex HV30 mencionado anteriormente. Los espesantes de copolimerizado de ácido (metacrílico)-(met)acrilato con acción esencialmente no asociativa son también denominados en la literatura como espesantes ASE ("*Alkali Soluble/Swellable Emulsion*", emulsión o dispersión soluble/hinchable en medio alcalino). Sin embargo como espesantes de copolimerizado de ácido (metacrílico)-(met)acrilato son utilizables también los denominados espesantes HASE ("*Hydrophobically Modified Anionic Soluble Emulsions*", emulsión o dispersión soluble en medio aniónico modificada de modo hidrófobo). Estas son obtenidas cuando como alcohol, en lugar de o adicionalmente a los alcoholes C₁-C₆ se usan aquellos con un número mayor de átomos de carbono, por ejemplo 7 a 30, o 8 a 20 átomos de carbono. Los espesantes HASE actúan de modo espesante esencialmente asociativo. Debido a sus propiedades espesantes, los espesantes de copolimerizado de ácido (metacrílico)-(met)acrilato utilizables no son adecuados como resinas aglutinantes, con ello no caen bajo los aglutinantes curables por vía física, térmica o química y actínica denominados como aglutinantes y con ello son explícitamente diferentes de los aglutinantes a base de poli(met)acrilato, que pueden ser usados en las composiciones de laca base de acuerdo con la invención. Como espesantes de poliuretano se entienden los espesantes con acción asociativa denominados en la literatura como HEUR ("*Hydrophobically Modified Ethylene Oxide Urethane Rheology Modifiers*", aditivos de reología de óxido de etileno-uretano modificados de modo hidrófobo). Químicamente con ello son copolímeros de bloque no iónicos, ramificados o no ramificados, de cadenas de óxido de polietileno (algunas veces también cadenas de óxido de polipropileno), que están mutuamente unidas mediante enlaces uretano y que portan grupos alquilo o alquilenos con 8 a 30 átomos de carbono, terminales de cadena larga. Son grupos alquilo típicos por ejemplo grupos dodecilo o estearilo, un grupo alquilenilo típico es por ejemplo un grupo oleilo, un grupo arilo típico es el grupo fenilo y un grupo arilo alquilado típico es por ejemplo un grupo nonilfenilo. Debido a sus propiedades espesantes y estructura, los espesantes de poliuretano no son adecuados como resinas aglutinantes curables por vía física, térmica o química y física. Con ello son explícitamente diferentes de los poliuretanos, que pueden ser usados como aglutinantes en las composiciones de laca base de acuerdo con la invención.

La laca base acuosa pigmentada que va a ser usada contiene preferiblemente además por lo menos un poliéster, en particular un poliéster con un promedio aritmético de peso molecular de 400 a 5000 g/mol (medido a través de cromatografía de permeación en gel contra un estándar de poliestireno; como eluyente se usa tetrahidrofurano). En

el documento DE 4009858 en columna 6, fila 53 a columna 7, fila 61 y columna 10, fila 24 a columna 13, fila 3 se describen los correspondientes poliésteres.

Además, la laca base acuosa pigmentada puede contener aun por lo menos un aditivo. Son ejemplos de tales aditivos sales que pueden descomponerse térmicamente sin dejar residuo o esencialmente sin dejar residuo, resinas curables por vía física, térmica y/o con radiación actínica diferentes de resinas de poliuretano como aglutinantes, otros agentes de entrecruzamiento, solventes orgánicos, diluyentes de reactivos, pigmentos transparentes, materiales de relleno, colorantes solubles dispersomoleculares, nanopartículas, agentes protectores contra la luz, antioxidantes, agentes para eliminar el aire, emulsificantes, aditivos de deslizamiento, inhibidores de polimerización, iniciadores para polimerizaciones por radicales, promotores de adherencia, agentes de fluidez, agentes auxiliares que forman película, agentes de control de pandeo (SCAs), agentes ignífugos, inhibidores de corrosión, ceras, agentes de desecación, biocidas y agentes de opacidad.

Los aditivos adecuados de los tipos mencionados anteriormente son conocidos por ejemplo a partir de

el documento alemán DE 199 48 004 A1, página 14, fila 4, a página 17, fila 5,

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

ellos son usados en las cantidades corrientes y conocidas.

Dependiendo de los requerimientos del caso individual, el contenido de sólidos de las lacas base usada puede variar de acuerdo con la invención. En primera línea, el contenido de sólidos está determinado por la viscosidad necesaria para la aplicación, en particular aplicación por atomización, de modo que pueda ser ajustada por el experto con base en su conocimiento general, dado el caso con la asistencia de pocos ensayos de orientación.

Preferiblemente el contenido de sólidos de las lacas base está en 5 a 70 % en peso, de modo particular preferiblemente en 10 a 65 % en peso y en particular preferiblemente en 15 a 60 % en peso.

Se entiende por contenido de sólidos aquella fracción en peso que bajo condiciones establecidas permanece como residuo luego de la evaporación. En el presente documento se determinó el contenido de sólidos de acuerdo con DIN EN ISO 3251. La duración de la medición fue 60 min a 125°C.

La fabricación de las lacas base usadas de acuerdo con la invención puede ocurrir usando los procedimientos de mezcla y agregados de mezcla corrientes y conocidos para la fabricación de lacas base.

Las lacas base de acuerdo con la invención pueden estar para aplicación tanto como sistemas de un componente (1K), de dos componentes (2K) o de varios componentes (3K, 4K). Se prefieren sistemas (1K).

En sistemas de un componente (1K) están presentes simultáneamente aglutinantes y agentes de entrecruzamiento, es decir en un componente. Aquí es una premisa que los dos componentes entrecruzan mutuamente ya a elevadas temperaturas y/o mediante irradiación con radiación con actínica.

En sistemas de dos componentes (2K) están presentes por ejemplo aglutinante y agente de entrecruzamiento separadamente uno de otro, en por lo menos dos componentes, que son añadidos conjuntamente justo poco antes de la aplicación. Esta forma es entonces elegida cuando el aglutinante y el agente de entrecruzamiento reaccionan mutuamente ya a temperatura ambiente. Las lacas de este tipo son aplicadas sobre todo para el recubrimiento de sustratos térmicamente sensibles, en particular en la pintura de reparación de autos.

La aplicación de las lacas base acuosas pigmentadas usadas de acuerdo con la invención sobre un sustrato puede ocurrir en los espesores de capa corrientes en el marco de la industria de los automóviles, en el intervalo de por ejemplo 5 a 100 micrómetros, preferiblemente 5 a 60 micrómetros. Al respecto, se usan por ejemplo los métodos conocidos como atomización, aplicación con rasqueta, cepillado, vertido, inmersión, riego, empapamiento o aplicación con rodillos. Preferiblemente se usan métodos de aplicación por atomización, como por ejemplo atomización con aire a presión, atomización sin aire, alta rotación, carga por atomización electrostática (ESTA), dado el caso asociada con aplicación por atomización en caliente como por ejemplo atomización en caliente con aire caliente.

Después de la aplicación de la laca base acuosa pigmentada, esta puede ser secada de acuerdo con métodos conocidos. Por ejemplo a las lacas base (1K) puede realizarse evaporación a temperatura ambiente por 1 a 60 minutos y a continuación de ello ser secadas preferiblemente a temperaturas dado el caso ligeramente elevadas de 30 a 80°C. En el marco de la presente invención se entiende evaporación y secado, una evaporación de solventes orgánicos y/o agua, mediante lo cual la laca está más seca pero no curada. O aún no se forma una película de laca totalmente entrecruzada.

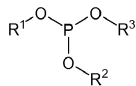
Entonces se aplica una laca clara común en el mercado, de acuerdo con métodos así mismo corrientes, en lo cual los espesores de capa están a su vez en los intervalos corrientes, por ejemplo 5 a 100 micrómetros. Tales lacas claras son conocidas por los expertos.

5 Después de la aplicación de la laca clara puede dejarse evaporar a temperatura ambiente durante por ejemplo 1 a 60 minutos y dado el caso secarse. Entonces se cura la laca clara junto con la laca base pigmentada aplicada. Al respecto tienen lugar por ejemplo reacciones de entrecruzamiento, mediante lo cual se produce sobre un sustrato una pintura de varias capas de acuerdo con la invención que da color y/o que da efecto. El curado ocurre preferiblemente por vía térmica o por vía térmica y con radiación actínica a temperaturas de 80 a 200°C.

10 Con ayuda del procedimiento de acuerdo con la invención pueden lacarse sustratos metálicos y no metálicos, en particular sustratos plásticos, preferiblemente carrocerías de automóviles o partes de ellas.

15 Es objetivo de la invención además una pintura de varias capas que da color y/o que da efecto, que puede ser fabricada según el procedimiento de acuerdo con la invención. Las realizaciones mencionadas anteriormente respecto a la laca base acuosa, que es usada por ejemplo en la etapa (1) del procedimiento de acuerdo con la invención para la producción de una pintura de varias capas que da color y/o que da efecto, así como los fosfitos allí presentes, son válidas con ello también para las pinturas de varias capas que dan color y/o que dan efecto que están en discusión. Esto es válido en particular también para todos los rasgos preferidos mencionados, preferidos de modo particular y preferidos de modo muy particular.

20 La presente invención se refiere además al procedimiento descrito anteriormente para las reparaciones de imperfecciones en las pinturas de varias capas que dan color y/o que dan efecto de acuerdo con la invención, en el que en la etapa (1) se usa una laca base acuosa pigmentada, la cual contiene por lo menos un fosfito de la siguiente fórmula estructural (I):



(I)

25 en la que por lo menos uno de los radicales R¹ a R³ es elegido de entre el grupo de los hidrocarburos alifáticos y además la suma de las fracciones porcentuales en peso de todos los fosfitos según la fórmula estructural (I) es 0,1 a 5 % en peso, referida al peso total de la laca base acuosa aplicada en la etapa (1).

30 Se prefiere que la laca base acuosa usada en la etapa (1) del procedimiento de acuerdo con la invención para las reparaciones de imperfecciones, sea la misma que se usa en el procedimiento de acuerdo con la invención para la fabricación de una pintura de varias capas que da color y/o que da efecto. Las formas de realización mencionadas previamente respecto a la laca base acuosa son válidas con ello también para el procedimiento que está en discusión para las reparaciones de imperfecciones en una pintura de varias capas que da color y/o que da efecto. Esto es válido en particular también para todos los rasgos preferidos mencionados, preferidos de modo particular y preferidos de modo muy particular.

35 De manera conocida, las pinturas de varias capas que dan color y/o que dan efecto fabricadas con ayuda del procedimiento de acuerdo con la invención, pueden exhibir imperfecciones. Como imperfecciones o defectos de película se denominan en general daños sobre y en el recubrimiento, que son nombrados usualmente de acuerdo a su forma o su apariencia. El experto conoce una multiplicidad de posibles tipos de tales defectos de película. Estos son descritos por ejemplo en Römpp-Lexikon Lacke und Druckfarben, editorial Georg Thieme, Stuttgart, nueva York, 1998, página 235, "Filmfehler".

Dichas imperfecciones son reparadas según el procedimiento de acuerdo con la invención descrito previamente.

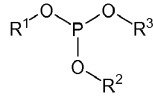
40 Antes de la aplicación de la laca base acuosa pigmentada puede lijarse la imperfección.

45 La aplicación de la laca base acuosa pigmentada sobre la imperfección en la pintura original ocurre mediante nebulización neumática. Después de la aplicación de la laca base acuosa pigmentada, puede secarse ésta de acuerdo con métodos conocidos. Por ejemplo puede secarse la laca base a temperatura ambiente durante 1 a 60 minutos y a continuación de ello a temperaturas ligeramente elevadas de dado el caso 30 a 80°C. En el marco de la presente invención, por evaporación y secado se entiende una evaporación de solventes orgánicos y/o agua, mediante lo cual la laca está más seca pero no curada, o aún no se forma una película de laca totalmente entrecruzada.

50 A continuación se aplica sobre el sitio que va a ser reparado, una laca clara común en el mercado, de acuerdo así mismo con métodos corrientes. Como es usual en general en la pintura de reparación y es conocido por los expertos, se usan preferiblemente aquellas lacas claras, que pueden curar ya a temperaturas relativamente bajas de 30 a 80°C. Para ello son adecuadas en particular lacas claras de dos componentes.

Después de la aplicación de la laca clara puede evaporarse a temperatura ambiente durante por ejemplo 1 a 60 minutos y dado el caso secarse. Entonces se cura la laca clara junto con la laca base pigmentada aplicada. El curado ocurre preferiblemente por vía térmica o por vía térmica y con radiación actínica a temperaturas de 30 a 80°C.

- 5 Otro objetivo de la invención es una laca base acuosa pigmentada, que se caracteriza porque la laca base contiene por lo menos un fosfito la siguiente fórmula estructural (I):

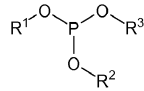


(I)

- 10 en la que por lo menos uno de los radicales R¹ a R³ es elegido de entre el grupo de los hidrocarburos alifáticos y además la suma de las fracciones porcentuales en peso de todos los fosfitos según la fórmula estructural (I) es 0,1 a 5 % en peso, referida al peso total de la laca base acuosa pigmentada.

- 15 Esta laca base acuosa pigmentada es adecuada en particular para la fabricación de pinturas de varias capas que dan color y/o que dan efecto. Las realizaciones mencionadas anteriormente respecto a laca base acuosa, que se usa por ejemplo en la etapa (1) del procedimiento de acuerdo con la invención para la fabricación de una pintura de varias capas que da color y/o que da efecto, así como el fosfito allí presente, son válidas también con ello para la laca base acuosa pigmentada que está en discusión. Esto es válido en particular también para todos los rasgos preferidos mencionados anteriormente, preferidos de modo particular y preferidos de modo muy particular.

Otro objetivo de la presente invención además es el uso de por lo menos un fosfito en lacas base acuosas pigmentadas, para el mejoramiento de la estabilidad frente a la carga de humedad, el cual se caracteriza porque dicha laca base contiene por lo menos un fosfito de la siguiente fórmula estructural (I):



(I)

- 20 en la que por lo menos uno de los radicales R¹ a R³ es elegido de entre el grupo de los hidrocarburos alifáticos y además la suma de las fracciones porcentuales en peso de todos los fosfitos de acuerdo con la fórmula estructural (I) es 0,1 a 5 % en peso, referida al peso total de la laca base acuosa pigmentada.

- 25 Se entiende por un mejoramiento de la estabilidad frente a la carga de humedad, un mejoramiento en comparación con aquellas lacas base acuosas pigmentadas, que no contienen ningún fosfito que va a ser usado de acuerdo con la invención. La carga de humedad es simulada por ejemplo con ayuda del EN ISO 6270-2.

- 30 Todas las realizaciones mencionadas anteriormente respecto a la laca base acuosa, que es usada por ejemplo en la etapa (1) del procedimiento de acuerdo con la invención para la fabricación de una pintura de varias capas que da color y/o que da efecto, así como el fosfito allí presente, son válidas con ello también para el uso de acuerdo con la invención de por lo menos un fosfito en lacas base acuosas pigmentadas. Esto es válido en particular también para todos los rasgos preferidos mencionados anteriormente, preferidos de modo particular y preferidos de modo muy particular.

- 35 Preferiblemente dicho fosfito es usado en la pintura de reparación, para el mejoramiento de la estabilidad frente a la carga de humedad. Bajo ello se entiende en particular que después de una carga de humedad no ocurre ningún defecto como hinchamiento y formación de ampollas.

A continuación se aclara la invención mediante ejemplos.

Ejemplos

1. Fabricación de una laca 1 plateada a base de agua

- 40 Se agitan conjuntamente los componentes citados bajo "fase acuosa" en la tabla A en el orden indicado hasta dar una mezcla acuosa. En la siguiente etapa se fabrica una mezcla orgánica a partir de los componentes citados bajo "fase orgánica". Se añade la mezcla orgánica a la mezcla acuosa. Entonces se agita por 10 min y con ayuda de agua desionizada y dimetiletanolamina se ajusta a un valor de pH de 8 y una viscosidad de atomización de 58 mPas, para una carga de corte de 1000/seg, medida con un viscosímetro de rotación (aparato Rheomat RM 180 de la compañía Mettler-Toledo) a 23°C.

45

Tabla A

Componente	Partes en peso
Fase acuosa	
Solución de silicato en placas de NA-Mg al 3%	26
Agua desionizada	3
Butilglicol	1,75
Poliuretananacrilato; preparado de acuerdo con p. 7, fila 55-p.8, fila 23 del documento DE-A-4437535	4,5
Solución al 50 % en peso de DSX 1550 (BASF), agente de reología	0,6
Poliéster; preparado de acuerdo con el ejemplo D, columna 16, fila 37-59 del documento DE-A-4009858	3,2
Tensioactivo S (BASF)	0,3
Butilglicol	0,55
Cymel 203; resina de melaminformaldehído, obtenible de Cytec	4,1
Dimetiletanolamina al 10% en agua	0,3
Agua desionizada	6
Poliuretananacrilato; preparado de acuerdo con p. 19, fila 44-p. 20, fila 21 del documento DE-A-19948004	20,4
Tensioactivo S (BASF)	1,6
Butilglicol	0,5
Solución acuosa de Viscalex HV 30 al 3 % en peso; agente de reología, obtenible de BASF, en agua	3,9
Fase orgánica	
Mezcla de dos pigmentos de aluminio comunes en el mercado, obtenible de la compañía Altana-Eckart	6,2
Butilglicol	7,5
Poliéster; preparado de acuerdo con el ejemplo D, columna 16, fila 37-59 del documento DE-A-4009858	5

Laca E1 a base de agua:

5 Para la fabricación de la laca E1 a base de agua de acuerdo con la invención, se añadió la laca 1 a base de agua a 0,5 partes en peso de triisodecilfosfito obtenible comercialmente.

Laca E2 a base de agua:

Para la fabricación de la laca E2 a base de agua de acuerdo con la invención, se añadió la laca 1 a base de agua a 1 parte en peso de triisodecilfosfito obtenible comercialmente.

Laca E3 a base de agua:

- 5 Para la fabricación de la laca E3 a base de agua de acuerdo con la invención, se añadió la laca 1 a base de agua a 2 partes en peso de triisodecilfosfito obtenible comercialmente.

Laca E4 a base de agua:

Para la fabricación de la laca E4 a base de agua de acuerdo con la invención, se añadió la laca 1 a base de agua a 1 parte en peso de triisotridecilfosfito obtenible comercialmente.

- 10 Laca E5 a base de agua:

Para la fabricación de la laca E5 a base de agua de acuerdo con la invención, se añadió la laca 1 a base de agua a 1 parte en peso de fenil-diisodecilfosfito obtenible comercialmente.

Tabla 1: composiciones de las lacas 1 y E1 a E5 a base de agua

WBL	[% en peso]	Fosfito
1	--	--
E1	0,5	Triisodecilfosfito
E2	1	Triisodecilfosfito
E3	2	Triisodecilfosfito
E4	1	Triisotridecilfosfito (= Mark CH 305)
E5	1	Fenil-diisodecilfosfito (= Mark CH 300)

- 15 Los datos de porcentaje en peso en la tabla 1 se refieren a la fracción de fosfito en la respectiva laca a base de agua.

Ensayo de comparación entre laca 1 a base de agua y las lacas E1 a E5 a base de agua

- 20 Para la determinación de la estabilidad frente a la ocurrencia de ampollas e hinchamiento después de almacenamiento en agua de condensación, se fabricaron las pinturas de varias capas de acuerdo con el siguiente instructivo general:

Una chapa de acero con las dimensiones 10 × 20 cm recubierta con un KTL estándar (Cathoguard® 800 de la compañía BASF Coatings GmbH), fue recubierta con un relleno estándar (ALG 670173 - Füller mittelgrau de la compañía Hemmelrath). Después del secado intermedio del relleno acuoso durante un período de tiempo de 10 minutos a 80°C, se calcinó el relleno a una temperatura de 190°C por un periodo de tiempo de 30 minutos.

- 25 Se aplicó después de modo neumático la laca a base de agua. La capa resultante de laca a base de agua fue sometida a evaporación a temperatura ambiente por 2 minutos y a continuación se secó durante 10 minutos en el horno con circulación de aire a 70°C. Sobre la capa seca de laca a base de agua se aplicó una laca clara corriente de dos componentes (Progloss® 345 de la compañía BASF Coatings GmbH). A la capa de laca clara resultante se realizó evaporación a temperatura ambiente durante 20 minutos. A continuación se curaron la capa de laca a base de agua y la capa de laca clara, en un horno con circulación de aire durante 30 minutos a 160°C. La presente estructura representa una estructura original sobrequemada y es denominada además como pintura original.
- 30

Esta pintura original es pulida con un papel de lija y a continuación se aplica de modo neumático la laca a base de agua sobre esta pintura original lijada. La capa de laca a base de agua resultante fue sometida a evaporación por 2 minutos a temperatura ambiente y a continuación curada durante 10 minutos en el horno con circulación de aire a

70°C. Sobre la capa seca de laca a base de agua se aplicó una denominada laca clara de dos componentes de 80°C (laca de reparación 2K FF230500, resistente a los rasguños de la compañía BASF Coatings GmbH). Se dejó evaporar la capa de laca clara resultante durante 20 minutos a temperatura ambiente.

5 A continuación se curaron la capa de laca a base de agua y la capa de laca clara en un horno con circulación de aire durante 30 minutos a 80°C.

10 Las chapas de acero así tratadas fueron ahora almacenadas por un periodo de tiempo de 10 días en una cámara de clima controlado, de acuerdo con EN ISO 6270-2. A continuación se examinaron visualmente las chapas directamente y 24 horas después de su retiro de la cámara de clima controlado, respecto a la formación de ampollas y el hinchamiento. Los resultados respecto al examen visual de las chapas de prueba, directamente después del retiro de la cámara de clima controlado y 24 horas después del retiro de la cámara de clima controlado, no se diferencian. En la tabla 2 se representa los resultados para 24 horas.

La ocurrencia de ampollas fue evaluada de la siguiente manera mediante una combinación de 2 valores:

- Se valoró el número de ampollas mediante un dato de cantidades de 1 a 5, en el que se denominaron con m1 muy pocas y con m5 muchas ampollas.
- 15 - El tamaño de las ampollas fue valorado mediante un dato de tamaño así mismo de 1 a 5, en el que con g1 se denominaron ampollas muy pequeñas y con g5 ampollas muy grandes.
- En consecuencia, la denominación m0g0 significa una pintura libre de ampollas, después del almacenamiento en una cámara de clima controlado y respecto a la formación de ampollas representa un resultado iO.

Tabla 2: ampollas/hinchamiento de laca 1 a base de agua y las lacas E1 a E5 a base de agua

WBL	Formación de ampollas	Hinchamiento	Evaluación
1	m5g1	Ninguno	niO
E1	m0g0	Ninguno	iO
E2	m0g0	Ninguno	iO
E3	m0g0	Ninguno	iO
E4	m0g0	Ninguno	iO
E5	m0g0	Ninguno	iO

20

Explicación:

m = cantidad de ampollas, es decir número de ampollas

g = tamaño de las ampollas

iO = resultado satisfactorio

25 niO = resultado no satisfactorio

Los resultados confirman que por uso de los fosfitos de acuerdo con la invención, después de carga de agua de condensación no ocurre ya ninguna burbuja y no es visible ya ningún hinchamiento.

REIVINDICACIONES

1. Procedimiento para la fabricación de una pintura de varias capas que da color y/o que da efecto, en el cual

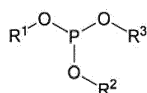
(1) se aplica una laca base acuosa pigmentada sobre un sustrato,

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

5 (3) sobre la capa de laca base así obtenida se aplica una laca clara y a continuación

(4) se cura la capa de laca base junto con la capa de laca clara,

caracterizado porque en la etapa (1) se usa laca base acuosa pigmentada, la cual contiene por lo menos un fosfito de la siguiente fórmula estructural (I):



(I)

10 en la que por lo menos uno de los radicales R¹ a R³ es elegido de entre el grupo de los hidrocarburos alifáticos y además la suma de las fracciones porcentuales en peso de todos los fosfitos según la fórmula estructural (I) es 0,1 a 5 % en peso, referida al peso total de la laca base acuosa aplicada en la etapa (1), en el que en caso que no todos los radicales R¹ a R³ sean elegidos del grupo de los hidrocarburos alifáticos, los radicales remanentes son elegidos de entre el grupo de los hidrocarburos aromáticos.

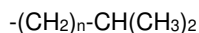
15 2. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, caracterizado porque la suma de las fracciones porcentuales en peso de todos los fosfitos según la fórmula estructural (I) es 0,1 a 4,5 % en peso, referida al peso total de la laca base acuosa aplicada en la etapa (1).

20 3. Procedimiento de acuerdo con por lo menos una de las reivindicaciones 1 y 2, caracterizado porque en la etapa (1) se usa una laca base acuosa pigmentada, que como aglutinante contiene por lo menos una resina de poliuretano saturado o insaturado.

4. Procedimiento de acuerdo con por lo menos una de las reivindicaciones 1 a 3, caracterizado porque en la etapa (1) se usa laca base acuosa pigmentada, que contiene por lo menos un agente de entrecruzamiento elegido de entre el grupo consistente en resinas de aminoplasto y poliisocianatos bloqueados o no bloqueados.

25 5. Procedimiento de acuerdo con por lo menos una de las reivindicaciones 1 a 4, caracterizado porque dichos hidrocarburos alifáticos son un radical C₁-C₂₀.

6. Procedimiento de acuerdo con por lo menos una de las reivindicaciones 1 a 5, caracterizado porque dichos hidrocarburos alifáticos son en cada caso un radical iso-alcilo de la fórmula general



con n = 1 a 17.

30 7. Procedimiento de acuerdo con por lo menos una de las reivindicaciones 1 a 6, caracterizado porque el por lo menos un fosfito es elegido de entre el grupo consistente en triisodecilsfosfito, triisotridecilsfosfito y fenil-diisodecilsfosfito.

8. Pintura de varias capas que da color y/o que da efecto, que puede ser fabricada según el procedimiento de acuerdo con las reivindicaciones 1 a 7.

35 9. Procedimiento para la reparación de imperfecciones en la pintura de varias capas que da color y/o que da efecto de acuerdo con la reivindicación 8, en el cual

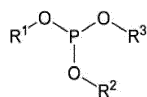
(1) se aplica una laca base acuosa pigmentada sobre la imperfección,

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

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

40 (4) se cura la capa de laca base junto con la capa de laca clara,

caracterizado porque en la etapa (1) se usa una laca base acuosa pigmentada, que contiene por lo menos un fosfito de la siguiente fórmula estructural (I):



(I)

5 en la que por lo menos uno de los radicales R^1 a R^3 es elegido de entre el grupo de los hidrocarburos alifáticos y además la suma de las fracciones porcentuales en peso de todos los fosfitos según la fórmula estructural (I) es 0,1 a 5 % en peso, referida al peso total de la laca base acuosa aplicada en la etapa (1), en el que en caso que no todos los radicales R^1 a R^3 sean elegidos del grupo de los hidrocarburos alifáticos, los radicales remanentes son elegidos de entre el grupo de los hidrocarburos aromáticos.

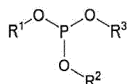
10. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 9, caracterizado porque en la etapa (1) se usa una laca base acuosa pigmentada, que como aglutinante contiene por lo menos una resina de poliuretano saturado o insaturado.

10 11. Procedimiento de acuerdo con por lo menos una de las reivindicaciones 9 y 10, caracterizado porque en la etapa (1) se usa una laca base acuosa pigmentada, que contiene por lo menos un agente de entrecruzamiento elegido de entre el grupo consistente en resinas de aminoplasto y poliisocianatos bloqueados o no bloqueados.

12. Procedimiento de acuerdo con por lo menos una de las reivindicaciones 9 a 11, caracterizado porque dichos hidrocarburos alifáticos son un radical $\text{C}_1\text{-C}_{20}$.

15 13. Procedimiento de acuerdo con por lo menos una de las reivindicaciones 9 a 12, caracterizado porque el por lo menos un fosfito es elegido de entre el grupo consistente en triisodecilfosfito, triisotridecilfosfito y fenil-diisodecilfosfito.

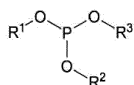
14. Laca base acuosa pigmentada, caracterizada porque la laca base contiene por lo menos un fosfito de la siguiente fórmula estructural (I):



(I)

20 en la que por lo menos uno de los radicales R^1 a R^3 es elegido de entre el grupo de los hidrocarburos alifáticos y además la suma de las fracciones porcentuales en peso de todos los fosfitos según la fórmula estructural (I) es 0,1 a 5 % en peso, referida al peso total de la laca base acuosa pigmentada, en el que para el caso en que no todos los radicales R^1 a R^3 sean elegidos de entre el grupo de los hidrocarburos alifáticos, los radicales remanentes son elegidos de entre el grupo de los hidrocarburos aromáticos.

25 15. Uso de por lo menos un fosfito en lacas base acuosas pigmentadas, para el mejoramiento de la estabilidad frente a la carga de humedad, caracterizado porque dicha laca base contiene por lo menos un fosfito de la siguiente fórmula estructural (I):



(I)

30 en la que por lo menos uno de los radicales R^1 a R^3 es elegido de entre el grupo de los hidrocarburos alifáticos y además la suma de las fracciones porcentuales en peso de todos los fosfitos según la fórmula estructural (I) es 0,1 a 5 % en peso, referida al peso total de la laca base acuosa pigmentada, en el que para el caso en que no todos los radicales R^1 a R^3 sean elegidos de entre el grupo de los hidrocarburos alifáticos, los radicales remanentes son elegidos de entre el grupo de los hidrocarburos aromáticos.