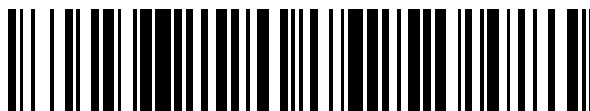


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 759 074**

51 Int. Cl.:

C09D 17/00 (2006.01)

C08F 283/00 (2006.01)

C08F 290/06 (2006.01)

C08F 290/14 (2006.01)

C08G 18/08 (2006.01)

C09D 7/65 (2008.01)

C09D 175/06 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **19.11.2014 PCT/EP2014/074964**

87 Fecha y número de publicación internacional: **25.06.2015 WO15090811**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **19.11.2014 E 14799484 (2)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **28.08.2019 EP 3083851**

54 Título: **Pastas de pigmentos que contienen una dispersión acuosa de un material polimerizado mixto**

30 Prioridad:

18.12.2013 EP 13197970

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

07.05.2020

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**STEINMETZ, BERNHARD;
LUHMANN, NADIA;
JANKOWSKI, PEGGY;
MATURA, MICHAEL;
REUTER, HARDY y
SCHWARTE, STEPHAN**

74 Agente/Representante:

CARVAJAL Y URQUIJO, Isabel

ES 2 759 074 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

Pastas de pigmentos que contienen una dispersión acuosa de un material polimerizado mixto

5 La presente invención se refiere a pastas de pigmentos que contienen una dispersión acuosa de un material polimerizado mixto. Las pastas de pigmentos pueden emplearse principalmente para la preparación de agentes de recubrimiento, principalmente pinturas de base acuosa en el sector de la industria automotriz.

Estado de la técnica

10 Son conocidas las pastas de pigmentos y los materiales polimerizados empleados en las mismas. Las pastas de pigmentos son preparaciones de mezclas de pigmentos en materiales de soporte, más específicamente diferentes materiales polimerizados en los cuales los pigmentos se encuentran presentes en una concentración más alta que la correspondiente a la aplicación posterior. La aplicación posterior por lo regular se encuentra en la preparación de agentes de recubrimiento. En tales pastas de pigmentos por lo regular la proporción en peso de pigmentos a materiales polimerizados es principalmente mayor que en los agentes de recubrimiento en los cuales se emplea la pasta. Además de los materiales de soporte (diferentes materiales polimerizados, también llamados aglutinantes de pasta) por lo regular también se encuentran presentes agua y/o disolventes orgánicos. También pueden emplearse diferentes aditivos como agentes humectantes.

20 Empleando pastas de pigmentos en la industria de pinturas se facilita esencialmente el costoso y complejo procedimiento de dispersión del pigmento. A manera de ejemplo, se garantiza un tratamiento, libre de polvo, de pigmentos durante la formulación de pinturas. Además, los pigmentos están óptimamente humedecidos en la pasta y muy bien dispersados de modo que se logra un estado mejorado de distribución en la pintura. Obviamente, a partir de esto resultan propiedades mejoradas de aplicación industrial de la pintura y del barnizado producido, resultante de esta, por ejemplo, un color o una distribución de color particularmente homogéneos del barnizado.

25 Sin embargo, durante la fabricación de estas pastas tienen que emplearse materiales polimerizados (aglutinantes de pasta) exactamente compaginados para obtener una pasta óptimamente acondicionada. Sin la adaptación individual y la selección exacta del material polimerizado, el pigmento respectivo generalmente no puede dispersarse de manera óptima, de modo que las propiedades de aplicación industrial del barnizado finalmente resultante tampoco son óptimas.

30 En este caso es problemático que el aglutinante de pasta correspondiente frecuentemente no corresponde al aglutinante principal del agente de recubrimiento. Es decir que, gracias a la pasta, en cualquier caso, se introduce otro componente aglutinante en el agente aglutinante. De esta manera el procedimiento de preparación del agente de recubrimiento se vuelve evidentemente más complejo. Además, durante la fabricación de la pintura se pierde libertad de formulación. Esto se debe a que, por el empleo de un material polimerizado determinado en la pasta, opcionalmente a su vez también tienen que compaginarse otros componentes de la pintura con este material polimerizado. Además, hay menos espacio para el empleo de otros aditivos y/o componentes de aglutinante en el barnizado, ya que por un empleo tal puede reducirse demasiado especialmente la fracción del aglutinante principal de importancia primordial.

35 Si se intenta compensar las desventajas anteriores con respecto a la libertad de formulación empleando un material polimerizado (aglutinante de pasta) en la pasta, el cual corresponda al aglutinante principal en el agente de recubrimiento resultante, por lo regular tienen que aceptarse compromisos con respecto a la selección del aglutinante principal y, con esto, a la calidad del agente de recubrimiento resultante y al barnizado de varias capas preparado con este. Un problema, a manera de ejemplo, que siempre aparece en los barnizados de varias capas es la susceptibilidad a los pinchazos. Estos pueden surgir de manera conocida durante la aplicación de agentes de recubrimiento debido a inclusiones de aire, disolvente y/o humedad. Las inclusiones se vuelven notables más de burbujas por debajo de la superficie del barnizado total y pueden romperse durante el curado final. Los agujeros correspondientes también se llaman pinchazos. Cuanto más alto sean los grosores de capa del barnizado, tanto más susceptible se vuelve para los pinchazos.

45 La publicación DE 199 48 004 A1 describe un material polimerizado mixto de poliuretano-poliacrilato el cual se emplea en pinturas acuosas de base. Como aglutinante de pasta se emplea un material polimerizado diferente de este. Además, las propiedades fundamentales de aplicación industrial de la pintura acuosa de base todavía pueden mejorarse, principalmente con respecto a la estabilidad frente a los pinchazos.

50 La publicación WO 91/15528 A1 describe igualmente un material polimerizado mixto de poliuretano-poliacrilato el cual se emplea en pinturas acuosas de base en calidad de aglutinante principal y como aglutinante de pasta. Las propiedades de aplicación industrial de un barnizado producido a partir de esta pintura de base todavía pueden mejorarse mucho.

Objeto

55 Por lo tanto, es objeto de la presente invención proporcionar una pasta de pigmento que contenga un material polimerizado en calidad de aglutinante de pasta, la cual pueda emplearse igualmente en pinturas acuosas de base correspondientes en calidad de aglutinante principal. Las pinturas acuosas de base deberían cumplir de manera

óptima, si no mejorar, las propiedades requeridas de aplicación industrial, principalmente una buena apariencia óptica, así como una buena estabilidad frente a los pinchazos. De esta manera, deberían obtenerse no solamente propiedades óptimas de un barnizado resultante, sino además lograr una libertad mejorada de formulación.

Solución técnica

5 Se ha encontrado que los objetos mencionados se logran por medio de una pasta de pigmento que contiene al menos una dispersión acuosa que contiene al menos un material polimerizado mixto (MP), en donde el material polimerizado mixto (MP) puede prepararse

(i) cargando inicialmente una dispersión acuosa de al menos un poliuretano y, a continuación,

(i) polimerizando una mezcla de monómeros olefínicamente insaturados en presencia del poliuretano de (i),

10 en donde

(a) se usa un iniciador hidrosoluble,

(b) la dosificación de los monómeros olefínicamente insaturados se efectúa de modo que, durante toda la reacción, en la solución de reacción, no se excede de una concentración de 6,0 % en peso con respecto a la cantidad total de monómeros olefínicamente insaturados empleados para la polimerización, y

15 (c) la mezcla de los monómeros olefínicamente insaturados contiene al menos un monómero poliolefínicamente insaturado, así como al menos un pigmento (P),

en donde la proporción en peso entre el al menos un pigmento y el al menos un material polimerizado mixto (MP) es superior a 1,5.

20 La nueva pasta de pigmento en lo sucesivo también se denomina pasta de pigmento según la invención y, por consiguiente, es objeto de la presente invención. Las formas preferidas de realización de la pasta de pigmento se deducen de la siguiente descripción y de las reivindicaciones dependientes.

25 Igualmente se divulga el uso de una dispersión acuosa que contiene al menos un material polimerizado mixto (MP) para la preparación de pasta de pigmento o para la formación de una suspensión de pigmentos. La presente invención también se refiere a un procedimiento para la fabricación de agentes de recubrimiento empleando una pasta de pigmento según la invención.

30 Las pastas según la invención contienen como material polimerizado o como aglutinante de pasta un material polimerizado mixto (MP) que también pueden emplearse de manera óptima en calidad de aglutinante principal en agentes de recubrimiento, principalmente pinturas acuosas de base, y allí conducen a propiedades sobresalientes de aplicación industrial. Por consiguiente, por medio de la pasta de la invención estas propiedades de aplicación industrial pueden combinarse con una libertad de formulación correspondiente.

Descripción detallada

La pasta de pigmento según la invención contiene una dispersión acuosa especial que comprende al menos un material polimerizado mixto (MP) especial, de modo preferido exactamente un material trimerizado mixto (MP).

35 Un material polimerizado mixto en el sentido de la presente invención designa materiales polimerizados que se forman de diferentes tipos de polímeros, por ejemplo, un poliuretano y un material polimerizado de (met)acrilato. En tal caso se incluyen expresamente tanto los polímeros que se unen entre sí de modo covalente, como también aquellos en los cuales los diferentes polímeros se unen entre sí mediante adhesión. Esta definición también comprende combinaciones de ambos tipos de unión. La denominación "(met)acrilato" comprende acrilatos, metacrilatos y mezclas de los mismos. Las expresiones polímero y material polimerizado son sinónimos y, por lo tanto, intercambiables.

40 El material polimerizado mixto (MP) puede prepararse

(i) cargando inicialmente una dispersión acuosa de al menos un poliuretano y, a continuación,

(ii) polimerizando una mezcla de monómeros olefínicamente insaturados en presencia del poliuretano de (i),

donde

a. se usa un iniciador hidrosoluble,

45 b. la dosificación de los monómeros olefínicamente insaturados se efectúa de modo que, durante toda la reacción, en la solución de reacción no se excede una concentración de 6,0 % en peso con respecto a la cantidad total de monómeros olefínicamente insaturados empleados para la polimerización, y

c. la mezcla de los monómeros olefinicamente insaturados contiene al menos un monómero poliolefinicamente insaturado.

En la primera etapa de preparación se carga inicialmente una dispersión acuosa de una resina de poliuretano.

Las resinas de poliuretano saturadas o saturadas que son adecuadas se describen, por ejemplo, en

- 5 - la solicitud de patente alemana DE 199 48 004 A1, página 4, renglón 19 a página 11 renglón 29 (prepolímeros de poliuretano B1)
- la solicitud de patente europea EP 0 228 003 A1, página 3, renglón 24 a página 5, renglón 40,
- la solicitud de patente europea EP 0 634 431 A1, página 3, renglón 38 a página 8, renglón 9, o
- la solicitud internacional de patente WO 92/15405, página 2, renglón 35 a página 10, renglón 32.

10 Para la preparación de la resina de poliuretano se emplean, por una parte, de preferencia los poliisocianatos alifáticos, cicloalifáticos, alifáticos-cicloalifáticos, aromáticos, alifáticos-aromáticos y/o cicloalifáticos-aromáticos, conocidos por el especialista en la materia. Particularmente se prefieren resinas de poliuretano alifáticas y alifáticas-cicloalifáticas.

15 Como componente de alcohol para la preparación de las resinas poliuretánicas se emplean preferiblemente los polioles saturados e insaturados conocidos por el especialista en la materia, así como también opcionalmente, en cantidades inferiores, monoalcoholes. Principalmente se emplean dioles y opcionalmente, en cantidades inferiores, trioles para la introducción de ramificaciones. Ejemplos de polioles adecuados son polioles de poliéster y/o polioles de poliéter, saturados o insaturados olefinicamente. Como polioles se emplean principalmente polioles de poliéster, principalmente aquellos con un peso molecular promedio de número de 400 a 500 g/mol. En el contexto de la presente invención, el peso molecular promedio de número se determina, siempre cuando no se especifique algo diferente, por medio de ósmosis de presión de vapor. Se ha medido por medio de un osmómetro de presión de vapor (Modell 10.00, Fa. Knauer) en series de concentración del componente que va investigarse, en tolueno, a 50 °C, con benzofenona en calidad de sustancia estándar para la determinación de la constante de calibración experimental del instrumento de medición empleado (según E. Schröder, G. Müller, K.-F. Arndt, "Leitfaden der polymercharakterisierung" [Guía de la caracterización de polímeros], editorial Akademie-Verlag, Berlín, páginas 47 - 54, 1982, en cuyo caso se empleó bencilo como sustancia estándar de calibración).

20 El poliuretano cargado inicialmente en la dispersión acuosa es preferiblemente de poliuretano estabilizado de modo hidrofílico. Para la estabilización hidrofílica, o bien para el incremento de la capacidad de dispersión en el medio acuoso, la resina de poliuretano puede contener determinados grupos iónicos y/o grupos que pueden convertirse en grupos iónicos (grupos potencialmente iónicos). Tales resinas de poliuretano se denominan en el contexto de la presente invención resinas de poliuretano estabilizadas de modo iónico, hidrofílico. Igualmente pueden estar contenidos grupos modificadores de modo hidrofílico no iónico. Los grupos modificadores son más exactamente

30 - grupos funcionales que pueden convertirse en cationes por medio de agente de neutralización y/o agentes de cuaternización, y/o grupos catiónicos (modificación catiónica)

o

35 - grupos funcionales que pueden convertirse en aniones por medio de agente de neutralización, y/o grupos aniónicos (modificación aniónica)

o

- grupos hidrofílicos no iónicos (modificación no iónica)

o

40 - combinaciones de los grupos mencionados anteriormente.

45 Tal como sabe el especialista en la materia, 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, principalmente grupos amino terciarios y grupos sulfuro secundarios (grupos funcionales que pueden convertirse en grupos catiónicos mediante agente de neutralización y/o agente de cuaternización). Además, pueden nombrarse los grupos catiónicos preparados a partir de los grupos funcionales antes mencionados empleando agentes de neutralización y/o agentes de cuaternización conocidos por el especialista en la materia, tales como grupos amonio primarios, secundarios, terciarios y/o cuaternarios, grupos sulfonio terciarios y/o grupos fosfonio cuaternarios, principalmente grupos amonio cuaternarios y grupos sulfonio terciarios.

50 Los grupos funcionales para la modificación aniónica son, por ejemplo, grupos de ácido carboxílico, ácido sulfónico y/o ácido fosfónico, los cuales son conocidos, principalmente grupos de ácido carboxílico (grupos funcionales que pueden convertirse en grupos aniónicos mediante agente de neutralización), así como grupos aniónicos preparados a

partir de los grupos funcionales antes mencionados empleando agentes de neutralización conocidos por el especialista en la materia, tales como grupos carboxilato, sulfonato y/o fosfonato.

Los grupos funcionales para la modificación hidrofílica no iónica son de preferencia de poli(oxialquileno), principalmente grupos de poli(oxietileno).

- 5 Las modificaciones iónicas-hidrofílicas pueden introducirse en la resina de poliuretano mediante monómeros que contienen los grupos iónicos o potencialmente iónicos. Las modificaciones no iónicas se introducen, por ejemplo, incorporando polímeros de polióxido de etileno como grupos laterales o terminales de las moléculas de poliuretano. Las modificaciones hidrofílicas se introducen, por ejemplo, por medio de compuestos que contienen al menos un grupo que es reactivo frente a los grupos isocianato, de preferencia al menos un grupo hidroxilo. Para introducir la modificación iónica pueden emplearse monómeros que, además de los grupos modificadores, contienen al menos un grupo hidroxilo. Para introducir las modificaciones no iónicas preferiblemente se emplean polieterdioles y/o alcoholes de alcoxi-poli(oxialquileno) que son conocidos por el especialista en la materia.

- 15 Preferiblemente se agrega un disolvente orgánico a la dispersión de poliuretano cargada inicialmente, en cuyo caso el disolvente orgánico es preferiblemente miscible en cualquier proporción con agua y cualquier proporción con la mezcla de monómeros olefínicamente insaturados. Disolventes orgánicos adecuados son N-metilpirrolidona, N-etilpirrolidona y éteres-alcoholes, tales como principalmente metoxipropanol, en donde debe prestarse atención a que puede ofrecerse prescindir de disolventes a base de pirrolidona por razones ecológicas. La cantidad del disolvente orgánico se selecciona, no obstante, de manera que permanezca el carácter acuoso de la dispersión.

- 20 En la segunda etapa de preparación se realiza una polimerización de una mezcla de monómeros olefínicamente insaturados en presencia del poliuretano según los procedimientos de las llamadas polimerizaciones en emulsión por radicales libres, en presencia de al menos un iniciador de polimerización.

- 25 El iniciador de polimerización utilizado tiene que ser un iniciador hidrosoluble. Ejemplos de iniciadores adecuados son peroxodisulfato de potasio, sodio o amonio, así como peróxido de hidrógeno, hidroperóxido de ter-butilo, diclorhidrato de 2,2'-azobis(2-amidoisopropano), diclorhidrato de 2,2'-azo-bis-(N,N'-dimetilenisobutiramidina) o ácido 2,2'-azo-bis-(4-ciano)pentanoico). Los iniciadores se usan ya sea solos o en mezcla, por ejemplo, mezclas de peróxido de hidrógeno y persulfato de sodio.

- 30 También se usan los conocidos sistemas iniciadores redox en calidad de iniciadores de polimerización. Tales sistemas iniciadores redox incluyen al menos un compuesto que contiene peróxido en combinación con un co-iniciador redox, por ejemplo, compuestos de azufre que tienen un efecto reductor, por ejemplo, bisulfitos, sulfitos, tiosulfatos, ditionitos o tetratonatos de metales alcalinos y compuestos de amonio, hidroximetansulfonato de sodio-dihidrato y/o tiourea. Por lo tanto, pueden emplearse combinaciones de peroxodisulfatos con hidrogenosulfitos de metal alcalino o de amonio, por ejemplo, peroxodisulfato de amonio y disulfito de amonio. La proporción en peso entre compuestos que contienen peróxido y los co-iniciadores redox es de preferencia de 50 : 1 a 0,05 : 1. En combinación con los iniciadores o sistemas iniciadores redox pueden emplearse adicionalmente catalizadores de metal de transición como, por ejemplo, sales de hierro, níquel, cobalto, manganeso, cobre, vanadio o cromo, tales como sulfato de hierro-II, cloruro de cobalto-II, sulfato de níquel-II, cloruro de cobre-I, acetato de manganeso-II, acetato de vanadio-III, cloruro de manganeso-II. Con respecto a los monómeros, estas sales de metal de transición se emplean habitualmente en cantidades de 0,1 a 1000 ppm. De esta manera pueden emplearse combinaciones de peróxido de hidrógeno con sales de hierro-II como, por ejemplo, 0,5 a 30% de peróxido de hidrógeno y 0,1 a 500 ppm de sal de Mohr.

- 40 Los iniciadores se emplean preferiblemente en una cantidad de 0,05 a 20 % en peso, preferiblemente de 0,05 a 10, de modo particularmente preferido de 0,1 a 5 % en peso con respecto al peso total de los monómeros olefínicamente insaturados empleados para la polimerización. Los términos cantidad total y peso total son equivalentes.

- 45 El uso del iniciador hidrosoluble ocasiona que los monómeros olefínicamente insaturados, los cuales se agregan a la dispersión acuosa cargada inicialmente, pueden reaccionar inmediatamente y oligómeros. Estos oligómeros tienen una tendencia más pequeña a penetrar en las partículas de poliuretano de la dispersión cargada inicialmente que los monómeros más pequeños.

La polimerización se lleva a cabo de manera conveniente, por ejemplo, a una temperatura de más de 0 a 160 °C, de preferencia 60 a 95 °C.

- 50 En tal caso se prefiere operar excluyendo oxígeno, de preferencia en una corriente de nitrógeno. Por lo regular la polimerización se realiza a presión normal, aunque también es posible la aplicación de presiones más bajas o presiones más altas, principalmente si se aplican temperaturas de polimerización que se encuentran por encima del punto de ebullición de los monómeros y/o de los disolventes orgánicos.

- 55 La preparación de los materiales polimerizados mixtos (MP) que van emplearse según la invención se efectúa mediante polimerización en emulsión acuosa por radicales libres, en cuyo caso al medio de reacción pueden agregarse tensioactivos o coloides de protección. Una clasificación de emulsionantes y coloides de protección adecuados se encuentran, por ejemplo, en Houben Weyl, Methoden der organischen Chemie [Procedimientos de la química

orgánica], volumen XIV/1 Makromolekulare Stoffe [Sustancias macromoleculares], editorial Georg Thieme Verlag, Stuttgart 1961, página 411 y siguientes.

5 Para la preparación de las dispersiones acuosas que van a usarse según la invención, que contienen el material polimerizado mixto (MP) es importante el control de las condiciones de la reacción de polimerización de la mezcla de monómeros olefinicamente insaturados en presencia del poliuretano. Esto se realiza de modo que se trate de una "polimerización hambrienta" [o en condiciones de inanición] (también conocida como polimerización "starve feed", "starve fed" o "starved feed").

10 En el sentido de la presente invención, como polimerización hambrienta se considera una polimerización en emulsión en la cual, durante la reacción, se minimiza el contenido de monómeros residuales en la solución de reacción; es decir que la dosificación de los monómeros olefinicamente insaturados se efectúa de modo que en la solución de reacción no se exceda una concentración de 6,0 % en peso, preferiblemente 5,0 % en peso, de modo particularmente preferido 4,0 % en peso, de modo particularmente ventajoso 3,5 % en peso, en cada caso con respecto a la cantidad total de los monómeros olefinicamente insaturados empleados para la polimerización. En este sentido una vez más se prefieren intervalo de concentración de los monómeros olefinicamente insaturados de 0,01 a 6,0 % en peso, preferiblemente de 0,02 a 5,0 % en peso, de modo particularmente preferido 0,03 a 4,0 % en peso, principalmente 0,05 a 3,5 % en peso, en cada caso con respecto a la cantidad total de los monómeros olefinicamente insaturados empleados para la polimerización. A manera de ejemplo, la fracción (o bien la concentración) más alta que puede detectarse durante la reacción puede encontrarse en 0,5 % en peso, 1,0 % en peso, 1,5 % en peso, 2,0 % en peso, 2,5 % en peso o 3,0 % en peso, mientras que todos los otros valores detectados se encuentran entonces por debajo de los valores indicados. Por lo tanto, el término concentración en este contexto es evidentemente equivalente con el término fracción.

15 La concentración de los monómeros en la solución de reacción, en lo sucesivo denominados monómeros libres, puede controlarse de diferentes maneras.

25 Una posibilidad de mantener baja la concentración de los monómeros libres es seleccionar la velocidad de dosificación de la mezcla de los monómeros olefinicamente insaturados de modo que sea muy baja. Si la velocidad de dosificación es tan baja que todos los monómeros pueden reaccionar muy rápidamente tan pronto se encuentran en la solución de reacción, puede asegurarse que se minimiza la concentración de los monómeros libres.

30 Además de la velocidad de dosificación, es importante que en la solución de reacción siempre se encuentren presentes suficientes radicales libres para que cada uno de los monómeros dosificados puedan reaccionar muy rápidamente. Para esto, las condiciones de reacción deben seleccionarse preferentemente de modo que la alimentación del iniciador inicie ya antes del comienzo de la dosificación de los monómeros olefinicamente insaturados. Preferiblemente, la dosificación inicia al menos 5 minutos de antemano, de modo particularmente preferido al menos 10 minutos de antemano. Se agregan preferiblemente al menos 10 % en peso del iniciador, de modo particularmente preferido al menos 20 % en peso, de modo muy particularmente preferido al menos 30 % en peso del iniciador, cada caso con respecto a la cantidad total del iniciador, antes del inicio de la dosificación de los monómeros olefinicamente insaturados.

35 La cantidad de iniciador es un factor importante para la presencia suficiente de radicales libres en la solución de reacción. La cantidad de iniciador debe seleccionarse de modo que se encuentran disponibles suficiente radicales libres en cualquier momento para que los monómeros dosificados puedan reaccionar. Si se incrementa la cantidad de iniciador, también es posible hacer reaccionar al mismo tiempo cantidades mayores de monómeros.

40 Otro factor que puede determinar la velocidad de reacción en la estructura de los monómeros, es decir principalmente sus propiedades estructurales y la actividad que se deriva de los mismos.

45 Es decir que el control de la concentración de los monómeros libres puede dirigirse por medio de la interacción de la cantidad de iniciador, la velocidad de adición de iniciador, la velocidad de la adición de monómeros y por medio de la elección de los monómeros. Tanto la ralentización de la dosificación, como también el incremento de la cantidad de iniciador, así como el inicio precoz con la adición del iniciador sirven principalmente al objetivo de mantener la concentración de los monómeros libres por debajo de los límites antes mencionados.

50 La concentración de los monómeros en la solución de reacción puede determinarse por cromatografía de gases en cualquier momento de la reacción. Los parámetros típicos para la determinación por cromatografía de gases son los siguientes: columna capilar de sílice de 50 m con fase de polietilenglicol o columna capilar de sílice de 50 m con fase de polidimetilsiloxano, helio como gas portador, inyector de división a 150 °C, temperatura del horno de 40 a 220°C, detector de ionización por llama, temperatura de detector de 275°C, estándar interno acrilato de isobutilo. La determinación de la concentración de los monómeros se efectúa en el contexto de la presente invención preferiblemente por medio de cromatografía de gases, principalmente observando los parámetros antes mencionados.

55 Si en este análisis ha de determinarse una concentración de monómeros libres cercanas al valor límite de la polimerización hambrienta, por ejemplo, debido a una fracción alta de monómeros olefinicamente insaturados que poseen una baja reactividad, pueden utilizarse los parámetros mencionados antes para controlar la reacción. En este

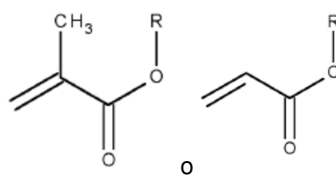
caso, por ejemplo, la velocidad de dosificación de los monómeros puede reducirse y/o puede aumentar la cantidad de iniciador.

5 Los monómeros olefínicamente insaturados adecuados pueden ser monoolefínicamente o poliolefínicamente insaturados. Preferiblemente se encuentra contenido al menos un monómero mono-olefínicamente insaturado y al menos un monómero poli-olefínicamente insaturado.

Ejemplos de monómeros mono-olefínicamente insaturados adecuados comprenden monómeros vinílicos mono-olefínicamente insaturados tales como, principalmente, monómeros mono-olefínicamente insaturados a base de (met)acrilato y compuestos de alilo. En todo caso, aunque no obligatoriamente de manera exclusiva, se emplean preferiblemente monómeros mono-olefínicamente insaturados a base de (met)acrilato.

10 Los monómeros mono-olefínicamente insaturados a base de (met)acrilato pueden ser, por ejemplo, ácido (met)acrílico y ésteres, nitrilos o amidas del ácido (met)acrílico.

Se prefieren ésteres del ácido (met)acrílico, con un residuo R, que no es olefínicamente insaturado.



El residuo R puede ser alifático o aromático. El residuo R es preferiblemente alifático.

15 El residuo R puede ser, por ejemplo, un residuo de alquilo o contener heteroátomos. Ejemplos de residuos R que contienen heteroátomos son éteres. En cualquier caso, aunque no obligatoriamente de modo exclusivo, se emplean preferiblemente monómeros en los cuales el residuo R es un residuo de alquilo.

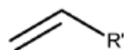
20 Para el caso en que R sea un residuo de alquilo, puede tratarse, por ejemplo, de un residuo de alquilo lineal, ramificado o cíclico. En todos los tres casos puede tratarse de residuos de alquilo no sustituidos o sustituidos con grupos funcionales. El residuo de alquilo tiene preferiblemente 1 a 20, de modo particularmente preferido 1 a 10 átomos de carbono.

25 Ésteres del ácido (met)acrílico mono-insaturados con un residuo de alquilo no sustituido son de manera particularmente preferida (met)acrilato de metilo, (met)acrilato de etilo, (met)acrilato de propilo, (met)acrilato de isopropilo, (met)acrilato de n-butilo, (met)acrilato de isobutilo, (met)acrilato de éter-butilo, (met)acrilato de amilo, (met)acrilato de hexilo, (met)acrilato de etilhexilo, (met)acrilato de 3,3,5-trimetilhexilo, (met)acrilato de estearilo, (met)acrilato de laurilo, (met)acrilatos de cicloalquilo, tales como (met)acrilato de ciclopentilo, (met)acrilato de isobornilo, así como (met)acrilato de ciclohexilo, en cuyo caso muy particularmente se prefieren (met)acrilato de n- y ter-butilo y metacrilato de metilo.

30 Los ésteres mono-insaturados adecuados del ácido (met)acrílico con un residuo de alquilo sustituido pueden estar sustituidos con uno o varios grupos hidroxilo.

Ésteres mono-insaturados particularmente preferidos del ácido (met)acrílico con un residuo de alquilo sustituido con uno o varios grupos hidroxilo son (met)acrilato de 2-hidroxi-etilo, (met)acrilato de 2-hidroxi-propilo, (met)acrilato de 3-hidroxi-propilo, (met)acrilato de 3-hidroxi-butilo, así como (met)acrilato de 4-hidroxi-butilo.

35 Otros posibles monómeros mono-insaturados vinílicos son monómeros con un residuo R' en el grupo vinilo, el cual no es olefínicamente insaturado.



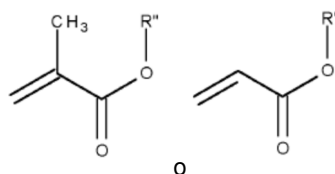
El residuo R' puede ser alifático o aromático, en cuyo caso se prefieren residuos aromáticos.

40 El residuo R' puede ser un residuo de hidrocarburo o contener heteroátomos. Ejemplos de residuos R' que contienen heteroátomos son éteres, ésteres, amidas, nitrilos y heterociclos. El residuo R' es preferiblemente un residuo de hidrocarburo. Para el caso en que R' sea un residuo de hidrocarburo, este puede estar sustituido con heteroátomos o no sustituido, en cuyo caso se prefieren residuos no sustituidos. El residuo R' es preferiblemente un residuo de hidrocarburo aromático.

Otros monómeros vinílicos olefínicamente insaturados particularmente preferidos son hidrocarburos vinilo-aromáticos, principalmente vinilo-tolueno, alfa-metilestireno y principalmente estireno.

Otros monómeros preferidos que contienen heteroátomos son monómeros olefínicamente insaturados como acrilonitrilo, metacrilonitrilo, acrilamida, metacrilamida, N-dimetilacrilamida, acetato de vinilo, propionato de vinilo, cloruro de vinilo, N-vinilpirrolidona, N-vinilcaprolactama, N-vinilformamida, N-vinilimidazol y N-vinil-2-metilimidazolina.

- 5] Ejemplos de monómeros poli-olefínicamente insaturados adecuados comprenden ésteres del ácido (met)acrílico con un residuo R" olefínicamente insaturado y ésteres alquílicos de alcoholes polihídricos.



El residuo R" puede ser, por ejemplo, un residuo alílico o un residuo de éster de ácido (met)acrílico.

- 10 Monómeros poli-olefínicamente insaturados preferidos son di(met)acrilato de etilenglicol, di(met)acrilato de 1,2-propilenglicol, di(met)acrilato de 2,2-propilenglicol, di(met)acrilato de butanodiol-1,4, di(met)acrilato de neopentilglicol, di(met)acrilato de 3-metilpentanodiol, di(met)acrilato de dietilenglicol, di(met)acrilato de trietilenglicol, di(met)acrilato de tetraetilenglicol, di(met)acrilato de dipropilenglicol, di(met)acrilato de tripropilenglicol, di(met)acrilato de hexanodiol y di(met)acrilato de alilo.

- 15 Los compuestos poli-olefínicamente insaturados preferidos también son los ésteres de ácido acrílico y metacrílico de alcoholes que tienen más de dos grupos OH, por ejemplo, tri(met)acrilato de trimetilopropano o tri(met)acrilato de glicerilo, pero también di(met)acrilato de éter monoalílico de trimetilopropano, (met)acrilato de éter dialílico de trimetilopropano, tri(met)acrilato de éter monoalílico de pentaeritritilo, di(met)acrilato de éter metil-alílico de pentaeritritilo, (met)acrilato de éter tri-alílico de pentaeritritilo, trialilo-sacarosa y penta-alilo-sacarosa.

Se emplea de manera particularmente preferida el metacrilato de alilo como monómero poli-olefínicamente insaturado.

- 20 La mezcla de los monómeros olefínicamente insaturados contiene al menos un monómero poliolefínicamente insaturado. Preferentemente, la mezcla de los monómeros olefínicamente insaturados contiene además uno o más ésteres monoinsaturados de ácido (met)acrílico que tienen un residuo alquilo no sustituido.

- 25 La mezcla de los monómeros olefínicamente insaturados contiene preferiblemente 0,1 a 6,0 % molar, de modo particularmente preferido 0,1 a 2,0 % molar, de modo muy particularmente preferido 0,1 a 1,0 % molar de monómeros poliolefínicamente insaturados. Preferiblemente el residuo de los monómeros olefínicamente insaturados es monoinsaturado.

La mezcla de los monómeros olefínicamente insaturados contiene preferiblemente 0,1 a 6,0 % molar, de modo particularmente preferido 0,1 a 2,0 % molar, de modo muy particularmente preferido 0,1 a 2,0 % molar de metacrilato de alilo. Aparte de metacrilato de alilo, en la mezcla preferiblemente no se encuentran contenidos otros monómeros poliolefínicamente insaturados.

- 30 La mezcla de monómeros olefínicamente insaturados preferiblemente contiene menos de 10,0 % en peso, de modo particularmente preferido menos de 5,0 % en peso de hidrocarburos vinilo-aromáticos con respecto a la cantidad total de monómeros olefínicamente insaturados empleados en la polimerización. En la mezcla de los monómeros olefínicamente insaturados de manera muy particularmente preferida no se encuentran contenidos hidrocarburos vinilo-aromáticos. Particularmente se prefiere si se emplean menos de 10,0 % en peso, de modo particularmente preferido menos de 5,0 % en peso, con respecto a la cantidad total de monómeros olefínicamente insaturados empleados en la polimerización, de monómeros olefínicamente insaturados con grupos aromáticos. Principalmente no se encuentran contenidos monómeros olefínicamente insaturados con grupos aromáticos en la mezcla de los monómeros olefínicamente insaturados.

- 40 De esto se desprende que los hidrocarburos vinilo-aromáticos indicados anteriormente como preferidos, principalmente vinilo-tolueno, alfa-metilestireno y estireno, se prefieren naturalmente sólo dentro del grupo de los monómeros que contienen grupos aromáticos. Sin embargo, en el sentido de la invención es válido que preferiblemente no se emplean estos monómeros. En el caso individual en que el empleo de tales monómeros sea, no obstante, una opción, preferiblemente se emplean los monómeros designados como preferidos que contienen grupos aromáticos.

- 45 En una forma preferida de realización, la mezcla de monómeros olefínicamente insaturados contiene:

- 98,0 a 99,5 % en peso de uno o varios ésteres monoinsaturados del ácido (met)acrílico con residuos de alquilo no sustituidos, en donde los residuos de alquilo tienen preferiblemente 1 a 10 átomos de carbono, y
- 0,5 a 2,0 % en peso de uno o varios ésteres poliinsaturados del ácido (met)acrílico,

en cada caso con respecto a la cantidad total de monómeros olefínicamente insaturados empleados en la polimerización.

5 A la mezcla de monómeros olefínicamente insaturados se agrega al menos un disolvente, en cuyo caso el disolvente preferiblemente es miscible con agua en cualquier proporción y con la mezcla de monómeros olefínicamente insaturados en cualquier proporción. Disolventes orgánicos adecuados son N-metilpirrolidona, N-etilpirrolidona y alcoholes de éter como, principalmente, metoxipropanol, en cuyo caso debe prestarse atención a que por razones ecológicas puede prescindirse de disolventes a base de pirrolidona. La cantidad del disolvente orgánico se selecciona, no obstante, de modo que permanezca el carácter acuoso de la dispersión obtenida finalmente.

10 Gracias al procedimiento de preparación descrito, los materiales polimerizados mixtos tienen principalmente una estructura de núcleo-corteza en la dispersión acuosa según la invención, la cual puede lograrse mediante el procedimiento de preparación indicado. La estructura de núcleo-corteza se caracteriza en este caso por un núcleo que contiene al menos un poliuretano y una corteza que contiene al menos un polímero que ha sido obtenido por polimerización de monómeros olefínicamente insaturados.

15 La estructura de núcleo-corteza descrita se logra mediante las condiciones especiales de reacción de la polimerización hambrienta. Durante toda la reacción no se encuentran presentes nunca cantidades mayores de monómeros olefínicamente insaturados en presencia del poliuretano cargado inicialmente las cuales pudieran penetrar las partículas de poliuretano. Gracias a los radicales, que proporciona el iniciador hidrosoluble, siempre presentes durante la adición de monómero en la base acuosa, durante la adición se forman inmediatamente oligómeros que ya no pueden penetrar en el poliuretano. Estos se polimerizan luego sobre la superficie del poliuretano.

20 En una forma preferida de realización, la proporción en peso entre el núcleo y la corteza es de 80:20 a 20:80, de modo particularmente preferido de 60:40 a 40:60. Esta significa en este caso la proporción entre las cantidades de componentes empleados para la preparación de núcleo (etapa (i), poliuretano) y corteza (etapa (ii), mezcla de monómeros olefínicamente insaturados).

25 Los materiales polimerizados mixtos (MP) tienen preferiblemente en la dispersión acuosa un tamaño de partícula (promedio z) de 60 a 130, de modo particularmente preferido de 70 a 115 nm, medido por medio de espectroscopía de correlación de fotones con un Malvern Nano S90 (compañía Malvern Instruments) a 25 ± 1 °C. El instrumento, equipado con un láser de He-Ne de 4mW a una longitud de onda de 633 nm, cubre un intervalo de magnitud de 1 a 3000 nm.

30 Los materiales polimerizados mixtos (MP) pueden ser reticulados. La fracción de gel de la dispersión acuosa según la invención es preferiblemente de 40 a 97 % en peso, de modo particularmente preferido de 75 a 90 % en peso, en cada caso con respecto a los sólidos de la dispersión.

35 La fracción de gel puede determinarse de modo gravimétrico secando por deshidrocongelación la dispersión; se determina la masa total del polímero secado por deshidrocongelación (en el contexto de la determinación de la fracción de gel corresponde a los cuerpos sólidos de la dispersión) y, a continuación, se extrae el polímero durante 24 horas a 25 °C en un exceso de tetrahydrofurano (proporción de tetrahydrofurano a polímero deshidrocongelado = 300 : 1). La fracción insoluble se separa y se seca a 50 °C durante cuatro horas en la estufa con circulación de aire. A continuación, se pesa la fracción secada, insoluble y se forma el cociente con la masa total del polímero deshidrocongelado. El valor obtenido corresponde a la fracción de gel.

40 La masa molar promedio en peso de los materiales polimerizados mixtos (MP) es preferiblemente de $3 \cdot 10^7$ g/mol a $8,5 \cdot 10^9$ g/mol, en cuyo caso la masa molar promedio en peso puede determinarse mediante dispersión de luz láser de ángulo pequeño.

45 El índice de acidez de los materiales polimerizados mixtos (MP) es preferiblemente de 0 a 220 mg de KOH/g de resina sólida, preferiblemente de 0 a 40 mg de KOH / g de resina sólida, de modo particularmente preferido de 0 a 25 mg de KOH/g de resina sólida. El índice de OH es preferiblemente inferior a 70, preferiblemente inferior a 20 mg de KOH/g de resina sólida. Las expresiones resina sólida y sólidos en referencia a un polímero o a una dispersión de un polímero son equivalentes. Por lo tanto, se trata principalmente de los cuerpos sólidos o del contenido de sólidos de una dispersión polimérica tal como se explica más adelante.

50 El índice de acidez puede determinarse de conformidad con la norma DIN EN ISO 2114 en solución homogénea de THF /agua (9 partes en volumen de THF y 1 parte en volumen de agua destilada) con solución etanólica de hidróxido de potasio.

55 El índice de OH puede determinarse de conformidad con R.-P. Krüger, R. Gnauck y R. Algeier, Plaste y Kautschuk [Plásticos y cauchos], 20, 274 (1982), por medio de anhídrido de ácido acético en presencia de 4-dimetilaminopiridina como catalizador en una solución de tetrahydrofurano (THF) / dimetilformamida (DMF) a temperatura ambiente, en cuyo caso el exceso remanente de anhídrido acético después de la acetilación se hidroliza completamente y el ácido acético se titula inversamente de manera potenciométrica con solución alcohólica de hidróxido de potasio.

Las dispersiones acuosas del al menos un material polimerizado mixto (MP) presentan preferiblemente un contenido de sólidos de 15 a 45 % en peso, principalmente de manera preferida de 25 a 35 % en peso. Tales contenidos de sólidos pueden ajustarse sin problema empleando cantidades correspondientes de disolventes orgánicos y principalmente de agua durante la preparación de los materiales polimerizados mixtos y/o mediante la dilución correspondiente después de la preparación.

Por contenido de sólidos (fracción no fluida, contenido de sustancia sólida) ha de entenderse aquella fracción en peso que permanece en forma de residuo en condiciones fijas al evaporar. En la presente solicitud se determinan los sólidos según la norma DIN EN ISO 3251. Para esto se evapora la pintura de base durante 60 minutos a 130 °C.

Este procedimiento de ensayo también se aplica, en tanto no se indique algo diferente, para establecer o predeterminar, por ejemplo, la fracción de diferentes componentes de la pasta de pigmento, por ejemplo, de un material polimerizado mixto (MP), en el peso total de la pasta. Es decir que se determinan los sólidos de una dispersión de un material polimerizado mixto (MP) que debe adicionarse a la pasta. Tomando en cuenta los sólidos de la dispersión y la cantidad de la dispersión empleada en la pasta puede determinarse o establecerse luego la fracción del componente en toda la composición.

La expresión "acuosa" es conocida por el especialista en la materia. Fundamentalmente significa una composición que no se basa exclusivamente en disolventes orgánicos; es decir que, en calidad de disolventes, no contiene exclusivamente disolventes de base orgánica, sino que, por el contrario, contiene una fracción significativa de agua en calidad de disolvente. En el contexto de la presente invención, ha de entenderse preferiblemente "acuosa" de modo que la composición respectiva presenta una fracción de al menos 40 % en peso, preferiblemente de al menos 50 % en peso, de modo muy particularmente preferido de al menos 60 % en peso, principalmente de al menos 70 % en peso de agua, cada caso con respecto a la cantidad total del disolvente contenido (es decir, agua y disolvente orgánico). En tal contexto, la fracción de agua es preferiblemente de 40 a 95% en peso, principalmente 50 a 92,5 % en peso, de modo muy particularmente preferido 60 a 90 % en peso, de modo muy particularmente preferido 70 a 87,5 % en peso, cada caso con respecto de la cantidad total del disolvente contenido.

La fracción de material polimerizado mixto (MP) se encuentra preferentemente en el intervalo de 3,0 a 35 % en peso, preferiblemente de 4,0 a 30,0 % en peso, de modo particularmente preferido de 5,0 a 25,0 % en peso, principalmente de 6,0 a 20,0 % en peso, cada caso con respecto al peso total de la pasta de pigmento según la invención.

La pasta de pigmento según la invención contiene al menos un pigmento (P), es decir un pigmento de color y/o un pigmento que proporciona efecto. Tales pigmentos de color y pigmentos de efecto son conocidos por el especialista en la materia y se describen, por ejemplo, en Römpp-Lexikon Lacke und Druckfarben [Pinturas y tintas de impresión], editorial Georg Thieme Verlag, Stuttgart, Nueva York, 1998, página 176 y 451. Los términos pigmento que proporcionan color y pigmento de color son intercambiables, al igual que los términos pigmento que proporciona efecto óptico y pigmentos de efectos.

Pigmentos de efectos preferidos son, por ejemplo, pigmentos en forma de plaquetas de efectos metálicos, tales como los pigmentos de aluminio en forma de plaquetas, pigmentos de bronce dorado, bronce oxidado y/o aluminio con óxido de hierro, pigmentos perlados tales como brillo de plata, carbonato básico de plomo, cloruro de óxido de bismuto y/o pigmentos de óxido metálico y mica (mica) y/u otros pigmentos de efectos como grafito en forma de plaquetas, óxido de hierro en forma de plaquetas, pigmentos de efectos de capas múltiples compuestos por películas de PVD y/o pigmentos de polímeros de cristal líquido. De modo particularmente preferido en la pasta de pigmento se encuentran contenidos los pigmentos de efectos, en forma de plaquetas, principalmente los pigmentos de aluminio en forma de plaquetas y los pigmentos de óxido metálico y mica.

Sin embargo, también pueden estar contenidos, o de manera adicional, los pigmentos de color típicos. Como pigmentos de color pueden mencionarse principalmente pigmentos inorgánicos que proporcionan color, tales como pigmentos blancos como el dióxido de titanio, blanco de zinc, sulfuro de zinc o litopón; pigmentos negros como negro de humo, negro de hierro-manganeso o negro espinela; pigmentos cromáticos tales como óxido de cromo, verde hidrato de óxido de cromo, verde de cobalto o verde ultramarina, azul cobalto, azul ultramarino o azul manganeso, violeta ultramarino o violeta cobalto y violeta de manganeso, óxido de hierro rojo, sulfo-seleniuro de cadmio, rojo de molibdato o rojo ultramarino, óxido de hierro marrón, marrón mixto, fases de espinela y fases de corindón o naranja cromo, o amarillo de óxido de hierro, amarillo de níquel titanio, amarillo de titanio de cromo, sulfuro de cadmio, sulfuro de zinc cadmio, amarillo de cromo o vanadato de bismuto. La fracción de los pigmentos pueden encontrarse, por ejemplo, en el intervalo de 10 a 75 % en peso, preferiblemente de 15 a 70 % en peso, de modo particularmente preferido de 20 a 60 % en peso, en cada caso con respecto al peso total de la pasta de pigmento según la invención.

La proporción en peso entre el al menos un pigmento (P) y el al menos un polímero mixto (MP) en la pasta de pigmento es de al menos 1,5, preferiblemente de al menos 2,0, de modo principalmente preferido de al menos 2,5 y de modo muy particularmente preferido de al menos 3,0. Entre estos se prefieren intervalos de 1,5 a 10,0, preferiblemente 2,0 a 8,5, de modo principalmente preferido 2,5 a 7 y de modo muy particularmente preferido 3,0 a 5,0.

La pasta de pigmento contiene agua. Esto se desprende del hecho de que la pasta de pigmento contiene una dispersión acuosa de un material polimerizado mixto (MP). Además, la pasta de pigmento puede contener al menos un disolvente orgánico típico como, por ejemplo, butilglicol.

5 La fracción de agua es preferiblemente de 5 a 60 % en peso, de modo principalmente preferido de 10 a 50 % en peso, de modo muy particularmente preferido de 15 a 40 % en peso, en cada caso con respecto al peso total de la pasta de pigmento.

10 La fracción de disolventes orgánicos en una forma de realización es preferiblemente de 15 a 65 % en peso, de modo principalmente preferido de 20 a 55 % en peso, de modo muy particularmente preferido de 25 a 45 % en peso, en cada caso con respecto al peso total de la pasta de pigmento. La adición de disolventes orgánicos se ofrece en el caso de pastas que contienen pigmentos de efectos de aluminio. En otra forma de realización, la pasta también puede ser completamente o casi completamente libre de disolventes orgánicos. Este es preferiblemente el caso si en calidad de pigmento se emplean pigmentos de óxido de metal-mica. En un caso así, la fracción de disolventes orgánicos se encuentra preferiblemente en menos de 10 % en peso, principalmente menos de 5 % en peso.

15 La pasta de pigmento también puede contener aditivos habituales como, principalmente, agentes humectantes y dispersantes. Tales aditivos se emplean en las cantidades habituales y conocidas.

De preferencia, el contenido de sólidos de la pasta de pigmento según la invención se encuentra en 20 a 80 % en peso, de modo particularmente preferido en 25 a 70 % en peso, de modo muy particularmente preferido en 30 a 60 % en peso.

20 La pasta de pigmento se emplea para la preparación de agentes de recubrimiento, principalmente pinturas acuosas de base tal como se emplean en el sector de la industria automotriz.

Los agentes de recubrimiento contienen igualmente de manera preferida un material polimerizado mixto (MP). De manera preferida, la pasta de pigmento contiene el mismo material polimerizado mixto (MP) que el agente de recubrimiento.

25 Preferiblemente un material polimerizado es el aglutinante principal del agente de recubrimiento. Como aglutinante principal se denomina en el contexto de la presente invención un componente de aglutinante si no hay otro componente aglutinante en el agente de recubrimiento que esté presente en una fracción más alta con respecto al peso total del respectivo agente de recubrimiento. Como aglutinante en el contexto de la presente invención, según la norma DIN EN ISO 4618 relevante, se entiende la fracción no volátil de un agente de recubrimiento sin pigmentos ni materiales de relleno. Un componente de aglutinante es, por consiguiente, un determinado componente que contribuye al
30 aglutinante de un agente de recubrimiento. A manera de ejemplo puede hacerse referencia a un material polimerizado determinado, tal como un material polimerizado mixto (MP), a un agente de reticulación, tal como una resina de melamina o un determinado aditivo.

35 Los agentes de recubrimiento en los cuales se emplea preferiblemente la pasta según la invención contienen entonces preferiblemente una dispersión acuosa de un material polimerizado mixto (MP). El material polimerizado mixto (MP) es preferiblemente el componente de aglutinante principal del agente de recubrimiento. La fracción del material polimerizado mixto (M) se encuentra preferiblemente en el intervalo de 2,0 a 30,0 % en peso, preferiblemente de 3,0 a 20,0 % en peso, de modo particularmente preferido de 4,0 a 15,0 % en peso, en cada caso con respecto al peso total del agente de recubrimiento.

40 El agente de recubrimiento contiene obviamente al menos un pigmento, por lo menos gracias al empleo de una pasta de pigmento según la invención. Antes se han descrito pigmentos correspondientes. Las formas de realización preferidas allí descritas son válidas para el agente de recubrimiento. La fracción de los pigmentos se encuentra de preferencia en el intervalo de 0,5 a 40,0 % en peso, de modo preferido 2,0 a 20,0 % en peso, de modo particularmente preferido 3,0 a 15,0 % en peso, cada caso con respecto al peso total del agente de recubrimiento.

45 En calidad de aglutinante, el agente de recubrimiento contiene preferiblemente al menos un polímero más, diferente de los materiales polimerizados mixtos (MP), principalmente al menos un polímero seleccionado del grupo compuesto por poliuretanos, poliésteres, poliacrilatos y/o materiales polimerizados mixtos de los polímeros mencionados, principalmente poliuretano-poliacrilatos. Los poliuretanos preferidos son los poliuretanos ya mencionados antes en la descripción de la etapa (i) de la preparación de los materiales polimerizados mixtos (MP). Poliésteres preferidos se describen, por ejemplo, en la publicación DE 4009858 A1, en la columna 6, renglón 53 a columna 7, renglón 61 y
50 columna 10, renglón 24 a columna 13, renglón 3. Materiales polimerizados mixtos de poliuretano-poliacrilato preferidos (poliuretanos acrilatos), diferentes de los materiales polimerizados mixtos (MP), y su preparación se describen, por ejemplo, en la publicación WO 91/15528 A1, página 3, renglón 21 a página 20, renglón 33, así como en la publicación DE 4437535 A1, página 2, renglón 27 a página 6, renglón 22. Los polímeros descritos como aglutinantes son preferiblemente hidroxifuncionales. La fracción de tales polímeros es preferiblemente en todo caso inferior a la fracción
55 del material polimerizado mixto (MP).

Además, el agente de recubrimiento contiene preferiblemente al menos un agente de reticulación típico conocido per se. Como agentes de reticulación contiene preferiblemente al menos una resina de aminoplasto y/o un poliisocianato

bloqueado, preferiblemente una resina de aminoplasto. Entre las resinas de aminoplasto principalmente se prefieren resinas de melamina. La fracción del reticulador es preferiblemente, en cualquier caso, inferior a la fracción del material polimerizado mixto (MP).

Además, el agente de recubrimiento puede contener adicionalmente al menos un aditivo. Ejemplos de aditivos de este tipo son espesantes tales como espesantes inorgánicos como, por ejemplo, filosilicatos y espesantes orgánicos como, por ejemplo, espesantes de copolímero de ácido (met)acrílico-(met)acrilato, como el producto comercial Rheovis AS S130 (BASF), por ejemplo, y espesantes de poliuretano tales como, por ejemplo, el producto comercial Rheovis PU 1250 (BASF). Otros aditivos posibles son sales que pueden descomponerse libres de residuos o esencialmente libre de residuos, sales capaces de curar de manera física, térmica y/o con radiación actínica, diferentes de los polímeros ya mencionados, en calidad de aglutinante, otros agentes de reticulación, disolventes orgánicos, diluyentes reactivos, pigmentos transparentes, materiales de relleno, colorantes solubles dispersos a nivel molecular, nanopartículas, agentes protectores de luz, antioxidantes, agentes de desgasificación, emulsionantes, aditivos de deslizamiento, inhibidores de polimerización, iniciadores de polimerización por radicales libres, promotores de adhesión, agentes de control de flujo, adyuvantes formadores de película, agentes de control de hundimiento (Sag-Control-Agents (SCAs)), agentes ignífugos, inhibidores de corrosión, ceras, secantes, biocidas y opacificantes. Pueden emplearse en las fracciones conocidas y habituales.

El agente de recubrimiento es preferiblemente un agente de recubrimiento acuoso, principalmente una pintura acuosa de base por pintura de base ha de entenderse principalmente un material de recubrimiento intermedio que proporcionan color y se emplea en la pintura de automóviles y en la pintura industrial general. Esta se aplica en general sobre un sustrato metálico o plástico previamente tratado con relleno o imprimador, de vez en cuando también directamente sobre el sustrato plástico. Como sustratos también sirven pinturas existentes que, en dado caso, todavía tiene que tratarse previamente (por ejemplo, mediante lijado o pulido). Con el tiempo se ha vuelto absolutamente habitual aplicar más de una capa de pintura de base. Por consiguiente, en un caso así, una primera capa de pintura de base representa el sustrato para una segunda. Para proteger una capa de pintura de base principalmente frente a las influencias del ambiente, sobre esta se aplica al menos una capa más adicional de pintura transparente.

En consecuencia, la presente invención también se dirige a la preparación de barnizados de varias capas en cuyo caso, en el contexto de esta preparación, se emplea al menos una pasta de pigmento, más precisamente para la preparación de una pintura acuosa de base. Igualmente se divulga el uso de una dispersión acuosa que contiene al menos un material polimerizado mixto (MP) tal como se ha descrito antes para la preparación de pasta de pigmento o para preparar la dispersión de pigmentos.

A continuación, se explica la presente invención por medio de ejemplos.

Ejemplos

A) Preparación de un material polimerizado mixto (MP) o de una dispersión acuosa que contiene este material polimerizado.

a) Se ha preparado una dispersión de poliuretano que contiene alfa-metil-estirilo de conformidad con el documento de patente DE 19948004 B4, página 27, ejemplo 1, "Preparación de un poliuretano según la invención (B)", en cuyo caso adicionalmente se empleó trimetilolpropano y la fracción de sólidos de la dispersión resultante fue solamente de 29 en lugar de 35,1 % en peso. De conformidad con lo mencionado en el documento de patente DE 19948004 B4 producto de adición (B2), ejemplo de preparación 1, se ha preparado un producto de adición con monoetanolamina en lugar de con dietanolamina:

Para este propósito, un recipiente de reacción equipado con un agitador, termómetro interno, condensador de reflujo y calentador eléctrico se cargó inicialmente en primer lugar bajo nitrógeno con 200,0 partes en peso de metil-etil-cetona, 800,0 partes en peso de N-metilpirrolidona y 221,3 partes en peso de monoetanolamina (de BASF SE) a 20 °C. A esta mezcla se le añadió en el transcurso de una hora y media, gota a gota, 778,7 partes en peso de 1-(1-isocianato-1-metiletil)-3-(1-metil-etenil)-benceno (isocianato alifático insaturado TMI® (META) de Cytec) que tiene un contenido de isocianato de 20,4% en peso de isocianato, de tal manera que la temperatura de reacción no se excediera de 40 °C. La mezcla de reacción resultante se agitó hasta que ya no se detectaron grupos de isocianato. Después se estabilizó la mezcla de reacción con 200 ppm de hidroquinona.

El contenido de sólidos teórico de la solución del producto de adición descrito, preparada de esta manera, era de 50 % en peso.

Luego, en un recipiente de reacción adicional equipado con un agitador, termómetro interno, condensador de reflujo y calentador eléctrico, se disolvieron 431,7 partes en peso de un poliol de poliéster lineal y 69,7 partes en peso de ácido dimetilolpropiónico (de GEO Speciality Chemicals) en 355,8 partes en peso de metil-etil-cetona y 61,6 partes en peso de N-metilpirrolidona bajo nitrógeno. El poliol de poliéster lineal se preparó de antemano a partir de ácido graso dimerizado (Pripol® 1012 de Uniqema), ácido isoftálico (de BP Chemicals) y hexano-1,6-diol (de BASF SE) (proporción de peso entre los materiales de inicio: ácidos grasos diméricos y ácido isoftálico a hexano-1,6-diol = 54,00 : 30,02 : 15,98) y tenía un índice de hidroxilo de 73 mg de KOH/ g de sólidos y un peso molecular promedio en número de 1379 g/mol. A 45 °C se añadieron a la solución resultante 288,6 partes en peso de diisocianato de isoforona

(Basonat® I de BASF SE) que tiene un contenido de isocianato de 37,75% en peso. Después de decrecer la reacción exotérmica, la mezcla de reacción se calentó lentamente a 80 °C al mismo tiempo que se agitaba. Se continuó la agitación a esta temperatura hasta que el contenido de isocianato de la solución fue de 3,2% en peso y constante. A continuación, la mezcla de reacción se enfrió a 65 °C y se añadieron 85,2 partes en peso del producto de adición descrito anteriormente junto con 21,8 partes en peso de trimetilolpropano (de BASF SE). La mezcla de reacción resultante se agitó a 65 °C hasta que el contenido de isocianato de la solución se redujo a 1,0% en peso. A continuación, se añadieron 22,2% en peso de dietanolamina (de BASF SE) y el contenido de grupos isocianato se monitoreó hasta que ya no eran detectables grupos isocianato libres. El poliuretano disuelto resultante se mezcló con 139,7 partes en peso de metoxipropanol y 43,3 partes en peso de trietilamina (de BASF SE). Después de 30 minutos de la adición de amina, la temperatura de la solución se disminuyó a 60 °C, después de lo cual se agregaron 1981 partes en peso de agua desionizada mientras se la agitaba durante 30 minutos. Se destiló metil-etil-cetona de la dispersión resultante a 60 °C bajo presión reducida. Después se compensaron las pérdidas de solvente y agua.

La dispersión de un poliuretano que contiene alfa-metilestirilo obtenido de esta manera presentó un contenido sólido de 29,0% en peso, el índice de acidez fue de 34,0 mg de KOH/g de sólidos y el pH de 7,0 (medido a 23 °C).

b) Para preparar la dispersión primaria acuosa del material polimerizado mixto (CP) de la invención en una atmósfera de nitrógeno, se diluyeron 1961,2 partes en peso de la dispersión de poliuretano que contiene alfa-metilestirilo de acuerdo con a) con 40,0 partes en peso de metoxipropanol (0,07 % a base de poliuretano) y 686,5 partes en peso de agua desionizada y se calentó a 80 °C. Después de haber templado el contenido del reactor a 80 °C, se introdujeron 0,6 partes en peso de peroxodisulfato de amonio disuelto en 35,7 partes en peso de agua desionizada en el reactor, a presión normal. Posteriormente, con agitación continua, se agregó homogéneamente una mezcla de 301,6 partes en peso de metacrilato de metilo, 261,6 partes en peso de acrilato de n-butilo, 5,6 partes en peso de metacrilato de alilo (0,87 % molar con respecto al total de monómero de vinilo) y 134,9 partes en peso de N-metilpirrolidona en el transcurso de cinco horas. Con el inicio de la adición de la mezcla de monómeros, se añadió asimismo una solución de 1,1 partes en peso de peroxodisulfato de amonio en 71,3 partes en peso de agua desionizada en el transcurso de cinco horas.

Durante la polimerización por radicales libres cada 30 minutos se determinó el contenido de monómeros libres por medio de cromatografía de gases (GC) (GC: una vez con columna capilar de sílice de 50 m con fase de polietilenglicol y una vez con columna capilar de sílice de 50 m con fase de polidimetilsiloxano, gas portador: helio, inyector de división a 150 °C, temperatura de horno 40 - 220°C, detector de ionización de llama, temperatura de detector 275°C, estándar interno: acrilato de isobutilo), en cuyo caso después de 30 minutos fue determinado en 0,5% en peso el contenido total más alto de monómero con respecto a la dispersión (3,1 % en peso con respecto a la cantidad total de monómeros olefínicamente insaturados, empleados para la polimerización). Después de finalizar simultáneamente la dosificación de monómero y de iniciador, la mezcla de reacción resultante siguió agitándose durante otra hora a 80 °C y, a continuación, se enfrió a temperatura ambiente.

La dispersión primaria resultante del material polimerizado mixto presentó una buena estabilidad durante el almacenamiento. Su contenido de sólidos se encontró en 32,5 % en peso, el índice de acidez en 18,8 mg de KOH / g de contenido de sólidos y su valor de pH en 7,0. El tamaño de partícula (promedio z) determinado por medio de espectroscopia de correlación de fotones fue de 96 nm. Por medio de cromatografía de gases (GC: una vez con columna capilar de sílice de 50 m, con fase de polietilenglicol, y una vez columna capilar de sílice de 50 m, con fase de polidimetilsiloxano, inyector de división a 250 °C, temperatura de horno de 40 - 220°C, detector de ionización de llama, temperatura de detector 275°C, estándar interno: n-propilglicol) se determinó un contenido de 2,7 % en peso de metoxipropanol y 5,7 % en peso de N-metilpirrolidona.

La fracción de gel fue determinada en 80,3% en peso de modo gravimétrico después de extracción del polímero deshidratado por congelación mediante tetrahidrofurano. Para este propósito, la dispersión fue deshidratada por congelación, la masa del polímero deshidratado por congelación fue determinada para extraer el polímero después de 24 horas a 25 °C en un exceso de tetrahidrofurano (proporción de tetrahidrofurano a material polimerizado mixto deshidratado por congelación = 300 : 1). La fracción insoluble (fracción de gel) fue aislada, fue secada durante 4 horas a 50 °C en el horno con circulación de aire y, a continuación, fue pesada nuevamente.

1. Preparación de una Pintura de base de agua 1 no inventiva

Los componentes listados bajo la "fase acuosa" en la tabla A se agitaron conjuntamente en el orden indicado para formar una mezcla acuosa. En el siguiente paso se preparó una mezcla orgánica a partir de los componentes listados en la "fase orgánica". La mezcla orgánica se añadió a la mezcla acuosa. Se agitó a continuación durante 10 minutos y se ajustó utilizando agua desionizada y dimetiletanolamina a un pH de 8 y a una viscosidad de pulverización de 58 mPas con una carga de cizallamiento de 1000 s⁻¹ tal como se mide con un viscosímetro giratorio (instrumento Rheomat RM 180 de Mettler-Toledo) a 23° C.

ES 2 759 074 T3

Tabla A: Pintura de base de agua 1

Componente	Partes en peso
Fase acuosa	
Solución al 3 % de filossilicato de Na-Mg	22
Agua desionizada	22,4
Butilglicol	0,8
Poliacrilato modificado con poliuretano, preparado según página 7, renglón 55 página 8, renglón 23 de la publicación DE 4437535 A1	3
Solución al 50 % en peso de Rheovis® PU 1250 (BASF) agente de reología	0,2
Solución acuosa al 3 % en peso de Rheovis® AS S130; agente de reología que puede obtenerse en BASF, en agua	3
TMDD (BASF)	1,7
Resina de formaldehído de melamina (Luwipal 052 de la BASF SE)	5,7
Dimetiletanolamina al 10 % en agua	1,1
Material polimerizado mixto insertado a base de poliuretano, preparado de manera análoga a la publicación DE 19948004 -B4 (página 27, ejemplo 2), se ajustó contenido de sólidos con agua a 32,5% en peso	22
Isopar® L de la Exxon Mobile	2
Pluriol® P 900 de la compañía BASF SE	0,8
Pasta azul	0,1
Fase orgánica (pasta de pigmento)	
Pigmentos de aluminio que puede obtenerse en la compañía Altana-Eckart	5,6
Butilglicol	6,6
Poliéster; preparado según el ejemplo D, columna 16, renglón 37-59 de la publicación DE-A-4009858	3

Preparación de la pasta azul:

5 La pasta azul se produjo a partir de 69,8 partes en peso de una dispersión de poliuretano acrilato preparado a partir de una dispersión aglutinante A de acuerdo con la solicitud de patente internacional WO 91/15528, 12,5 partes en peso de Paliogen® Blue L 6482, 1,5 partes en peso de dimetiletanolamina (al 10 % en agua desmineralizada), 1,2 partes en peso de un poliéter comercial (Pluriol® P900 de BASF SE) y 15 partes en peso de agua desionizada.

2. Preparación de una pintura 2 de base de agua, no inventiva

10 La pintura base de agua 2 fue preparada de manera análoga a a la tabla A, en cuyo caso, no obstante, las 3 partes (partes en peso) del poliéster preparado según el ejemplo D, columna 16, renglones 37-59 de la publicación DE-A-4009858 no se emplearon en la fase orgánica (de la pasta de pigmento), sino en la fase acuosa. Además, en la fase acuosa se emplearon solamente 16,5 partes de la dispersión del material polimerizado mixto insertado a base de poliuretano preparado de manera análoga a la publicación DE 19948004 - B4 (página 27, ejemplo 2). Se emplearon otras 5,5 partes en la fase orgánica para dispersar los pigmentos de aluminio.

15 3. Preparación de una pintura 3 de base de agua, no inventiva

La pintura de base de agua 3 fue preparada de manera análoga a la tabla A, en cuyo caso, no obstante, en lugar de la dispersión de material polimerizado mixto insertado a base de poliuretano, preparado de manera análoga a la publicación DE 19948004 - B4 (página 27, ejemplo 2), se empleó la dispersión de un material polimerizado mixto (MP) descrita en A).

4. Preparación de una pintura de base de agua E1 empleando una pasta de pigmento según la invención

La pintura base de agua E1 fue preparada de manera análoga a la Pintura de base de agua 3, en cuyo caso, no obstante, las 3 partes (partes en peso) de poliéster, preparado según el ejemplo D, columna 16, renglones 37-59 de la publicación DE-A-4009858 no se emplearon en la fase orgánica (de la pasta de pigmento), sino en la fase acuosa. Además, se emplearon solamente 16,5 partes de la dispersión de un material polimerizado mixto (MP) descrita en A) en la fase acuosa. Se emplearon otras 5,5 partes en la fase orgánica para dispersar los pigmentos de aluminio (pasta de pigmento según la invención).

Comparación de las pinturas de base de agua 1, 2, 3 y E1

(i) Primero se prepararon barnizados de varias capas empleando las pinturas a base de agua 1, 2, 3 y E1. Como sustratos sirvió una chapa de acero recubierta con un relleno comercial con las dimensiones 10 x 20 cm. Sobre esta chapa se aplicó primero la respectiva pintura de base de manera electrostática y, a continuación, neumática. En total se aplicó de modo que se obtuvo un espesor de capa seca resultante de las capas de pintura de base de 12 a 14 micrómetros y la proporción del espesor de capa, que se logró por medio de la aplicación electrostática, al espesor de capa que se logró mediante aplicación neumática, se encontró en 70:30. Después de 1 minuto de airear la pintura de base a temperatura ambiente, la pintura de base se secó de modo intermedio durante 10 minutos a 70 °C en el horno con circulación de aire. A la capa de pintura de base de agua secada de modo intermedio se aplicó de modo neumático una pintura transparente usual de dos componentes en un espesor de capa de 35-45 micrómetros. La capa de pintura transparente resultante fue aireada a temperatura ambiente durante 20 minutos. A continuación, se curó la capa de pintura de base de agua y la capa de pintura transparente en un horno con circulación de aire durante 20 minutos a 140 °C. Los barnizados de varias capas obtenidos de esta manera se midieron respecto a su tono de color por medio de un instrumento de medición a ángulos de reflexión diferentes (tono de color especificado por medio del espacio de color CIELAB, es decir los valores L, a, b), en cuyo caso la pintura de base de agua 1 fue usada como referencia. La tabla 1 muestra los valores medidos de L, a, b.

Tabla 1

		Pintura de base de agua 1	Pintura de base de agua 2	Pintura de base de agua 3	Pintura de base de agua E1
dL	15°	0	-0,21	0,93	1,11
	25°	0	-0,07	0,12	0,55
	45°	0	0,35	-0,53	-0,52
	75°	0	0,61	-0,30	-0,37
	110°	0	0,73	-0,25	-0,30
da	15°	0	-0,07	-0,02	0,10
	25°	0	-0,09	0,00	0,05
	45°	0	0,03	0,00	0,06
	75°	0	0,10	0,01	0,04
	110°	0	-0,05	-0,01	0,03
db	15°	0	0,06	0,08	0,01
	25°	0	-0,09	0,00	0,07
	45°	0	-0,03	-0,03	-0,05
	75°	0	-0,07	-0,07	0,09
	110°	0	-0,13	-0,02	0,10

(ii) Además, se prepararon otros barnizados empleando las pinturas de base de agua 1, 2, 3 y E1. Una chapa de acero recubierta con un barnizado de relleno comercial, con las dimensiones 30 cm x 50 cm, fue provista en su borde longitudinal de tiras adhesivas para poder determinar las diferencias de espesor de capa después del recubrimiento. La respectiva laca de base de agua fue aplicada de modo electrostático con forma de cuña. La capa de pintura de base de agua resultante fue aireada durante un minuto a temperatura ambiente y, a continuación, fue secada de modo

intermedio durante 10 minutos en el horno con circulación de aire a 70 °C. A la capa de pintura de base de agua secada de modo intermedio se aplicó de manera electrostática una pintura transparente habitual de dos componentes en un espesor de capa de 38 a 42 micrómetros. La capa de pintura transparente resultado de fue aireada durante 20 minutos a temperatura ambiente. A continuación, se curó la capa de pintura de base de agua y la capa de pintura transparente en un horno con recirculación de aire durante 20 minutos a 140 °C.

Siguió una evaluación visual del número de pinchazos, así como del límite de pinchazos de los barnizados de varias capas preparados, aplicados en forma de cuña. Por límite de pinchazo se entiende el espesor de capa de la capa de pintura de base a partir del cual pueden reconocerse los pinchazos. La tabla 2 muestra los resultados correspondientes.

10 Tabla 2

Pintura de base de agua	Límite de pinchazos (micrómetros)	Cantidad de pinchazos
1	15	47
2	17	52
3	27	3
E1	29	2

15 Todos los barnizados (i) presentaron evidentemente una impresión visual (tono de color) muy similar (tabla 1) y por lo demás también fueron similares con respecto a sus propiedades ópticas. Los resultados en la tabla 1 muestran que pueden emplearse un material polimerizado mixto (MP) para la preparación de pasta de pigmento, en cuyo caso las pastas de pigmento se emplean luego en una pintura de base acuosa la cual contiene el material polimerizado mixto (MP) en calidad de aglutinante principal. De esta manera se obtiene una mayor libertad de formulación. A manera de ejemplo, tal como se ha mostrado antes, un poliéster puede integrarse a la fase acuosa. De la misma manera es posible, en lugar del o adicionalmente al poliéster integrar otros componentes de pintura. A pesar de esto, no surgen en absoluto desventajas para el barnizado resultante con respecto a las propiedades visuales (tabla 1). Por el contrario, con las pinturas de base que fueron preparadas empleando el material polimerizado mixto (MP), se obtiene incluso una estabilidad ostensiblemente mejorada frente a los pinchazos (tabla 2).

5. Preparación de una pintura de base de agua 4 no inventiva

25 Los componentes indicados en la tabla B bajo la "fase acuosa" se agitaron conjuntamente en el orden indicado para formar una mezcla acuosa. En el siguiente paso se preparó una mezcla orgánica a partir de los componentes listados bajo la "fase orgánica". La mezcla orgánica se agregó a la mezcla acuosa. Luego, durante 10 minutos se agitó y con ayuda de agua desionizada y dimetiletanolamina se ajustó a un valor de pH de 8 y una viscosidad de pulverización de 58 mPas a una carga de cizalla de 1000 s⁻¹, medida con un viscosímetro de rotación (instrumento Rheomat RM 180 de la compañía Mettler-Toledo) a 23 °C.

Tabla B: pintura de base de agua 4

Componente	Partes en peso
Fase acuosa	
Solución al 3% de filosilicato de Na-Mg	27
Agua desionizada	15,9
Butilglicol	2,2
Poliacrilato modificado con poliuretano, preparado según página 7, renglón 55 a página 8 renglón 23 de la publicación DE 4437535 A1	2,4
Solución al 50% en peso de Rheovis® PU 1250 (BASF) agente de reología	0,2
Poliéster, preparado según el ejemplo D, columna 16, renglones 37-59 de la publicación DE-A-4009858	1,2
TMDD (BASF)	1,2

Componente	Partes en peso
Fase acuosa	
Resina de formaldehído de melamina (Luwipal 052 de la BASF SE)	4,7
Dimetiletanolamina al 10% en agua	0,5
Material polimerizado mixto injertado a base de poliuretano, preparado de manera análoga a la publicación DE 19948004 -B4 (página 27, ejemplo 2), contenido de sólidos ajustado con agua a 32,5% en peso	21,1
Isopropanol	1,4
Byk-347® de la compañía Altana	0,5
Pluriol® P 900 de la compañía BASF SE	0,3
Tinuvin® 384-2 de la compañía BASF SE	0,6
Tinuvin 123 de la compañía BASF SE	0,3
Pasta de negro de humo	4,3
Pasta azul	11,4
Suspensión de mica	3,9
Fast orgánica (pasta de pigmento)	
Pigmentos de aluminio que puede obtenerse en la compañía Altana-Eckart	0,3
Butilglicol	0,3
Poliéster preparado según el ejemplo D, columna 16, renglones 37-59 de la publicación DE-A-4009858	0,3

Preparación de la pasta azul:

5 La pasta azul se preparó a partir de 69,8 partes en peso de una dispersión de poliuretano acrilato preparada según la dispersión de aglutinante A de la solicitud internacional de patente WO 91/15528, 12,5 partes en peso de Paliogen® Blau L 6482, 1,5 partes en peso de dimetiletanolamina (al 10 % en agua desmineralizada), 1,2 partes en peso de un poliéster comercial (Pluriol® P900 de la compañía BASF SE) y 15 partes en peso de agua desionizada.

Preparación de la pasta de negro de humo:

10 La pasta de negro de humo se preparó a partir de 25 partes en peso de una dispersión de poliuretano acrilato preparada según la dispersión aglutinante A de la solicitud internacional de patente WO 91/15528, 10 partes en peso de negro de humo, 0,1 partes en peso de metil-iso-butil-cetona, 1,36 partes en peso de dimetiletanolamina (al 10 % en agua desmineralizada), 2 partes en peso de un poliéster comercial (Pluriol® P900 de la compañía BASF SE) y 61,45 partes en peso de agua desionizada.

Preparación de la dispersión de mica:

15 La dispersión de mica se obtuvo mezclando por medio de un equipo de agitación 1,3 partes en peso de poliéster preparado según el ejemplo B, columna 16, renglones 37-59 de la publicación DE-A-4009858, 1,3 partes en peso de butilglicol y 1,3 partes en peso de mica comercial Mearlin Ext. Fine Violet 539V de la compañía Merck.

6. Preparación de una pintura de base de agua 5 no inventiva

20 La pintura de base de agua 5 se preparó de manera análoga a la pintura de base de agua 4, en cuyo caso, no obstante, se emplearon 2,8 partes en lugar de 1,2 partes del poliéster, preparado según el ejemplo D, columna 16, renglones 37-59 de la publicación DE-A-4009858 en la fase acuosa. La fase orgánica (una pasta de pigmento) se preparó de manera correspondiente con 0,3 partes en peso del material polimerizado mixto insertado a base de poliuretano, de manera análoga a la publicación DE 19948004 - B4 (página 27, ejemplo 2), el contenido de sólidos se ajustó con agua a 32,5 % en peso. Además, las dispersiones de mica se obtuvieron mezclando por medio de un equipo de agitación 1,5 partes en peso del material polimerizado mixto insertado a base de poliuretano, preparado de manera análoga a la publicación DE 19948004 - B4 (página 27, ejemplo 2), el contenido de sólidos se ajustó con agua a 32,5 % en peso,

y 1,3 partes en peso de mica Mearlin Ext. Fine Violet 539V de la compañía Merck. En la fase acuosa se emplearon de manera correspondiente sólo 19,3 partes en peso del material polimerizado mixto insertado a base de poliuretano, preparado de manera análoga a la publicación DE 19948004 - B4 (página 27, ejemplo 2), el contenido de sólidos se ajustó con agua a 32,5 % en peso. Además, a la fase acuosa, en lugar de sólo 2,2 partes en peso, se agregaron 3,5 partes en peso de butilglícol.

7. Preparación de una pintura de base de agua 6 no inventiva

La pintura de base de agua 6 fue preparada de manera análoga a la tabla B, en cuyo caso, no obstante, en lugar de la dispersión del material polimerizado mixto insertado a base de poliuretano, preparado de manera análoga a la publicación DE 19948004 - B4 (página 27, ejemplo 2) se empleó la dispersión de un material polimerizado mixto (MP) descrito en A).

8. Preparación de una pintura de base de agua E2 empleando una pasta de pigmento según la invención

La pintura de base de agua E2 fue preparada de manera análoga a la pintura de base de agua 6 en cuyo caso, no obstante, en la fase acuosa se emplearon 2,8 partes en lugar de 1,2 partes del poliéster, preparado según el ejemplo D, columna 16, renglones 37-59 de la publicación DE-A-4009858. La fase orgánica (de una pasta de pigmento) se preparó de manera correspondiente con 0,3 partes en peso de la dispersión de un material polimerizado mixto (MP) descrita en A) y sin el poliéster (una primera pasta de pigmento según la invención). Además, se obtuvieron dispersiones de mica mezclando por medio de un equipo de agitación 1,5 partes en peso de la dispersión de un material polimerizado mixto (MP) descrita en A) y 1,3 partes en peso de mica Mearlin Ext. Fine Violet 539V de la compañía Merck (una segunda pasta de pigmento según la invención). En la fase acuosa se emplearon de manera correspondiente sólo 19,3 partes en peso de la dispersión de un material polimerizado mixto (MP) descrita en A). Además, a la fase acuosa se agregaron en lugar de sólo 2,2 partes en peso, en total 3,5 partes en peso de butilglícol.

Comparación de las pinturas de base de agua 4, 5, 6 y E2

De manera análoga a la preparación y al estudio de los barnizados de varias capas que fueron preparados empleando las pinturas de base de agua 1, 2, 3 y E1, se prepararon y se estudiaron barnizados de varias capas empleando las pinturas de base de agua 4, 5, 6 y E2. Los resultados se encuentran en la tabla 3 (barnizados de varias capas (i), en cuyo caso el barnizado de varias capas con la pintura de base de agua 4 se usó como referencia) y la tabla 4 (barnizados de varias capas (ii)).

Tabla 3

		Pintura de base de agua 4	Pintura de base de agua 5	Pintura de base de agua 6	Pintura de base de agua E2
dL	15°	0	-0,38	-0,77	0,66
	25°	0	-0,24	-1,57	-0,66
	45°	0	0,12	-0,89	-0,55
	75°	0	0,35	-0,34	-0,18
	110°	0	0,47	-0,20	-0,21
da	15°	0	-0,39	-0,51	-1,33
	25°	0	-0,21	-0,22	-0,21
	45°	0	0,12	-0,46	-0,04
	75°	0	0,08	-0,04	-0,02
	110°	0	0,21	0,08	0,01
db	15°	0	0,24	0,73	0,30
	25°	0	0,12	1,24	0,06
	45°	0	0,02	1,80	0,16
	75°	0	0,13	0,76	-0,24
	110°	0	0,27	0,20	-0,34

Tabla 4

Pintura de base de agua	Límite de pinchazos (micrómetros)	Cantidad de pinchazos
4	15	24
5	17	37
6	25	7
E2	31	3

5 De nuevo, todos los barnizados (i) presentan una impresión visual (tono de color) evidentemente muy similar (tabla 3) y, por lo demás, también fueron similares con respecto a sus propiedades ópticas. Sin embargo, los barnizados de varias capas, que fueron preparados empleando el material polimerizado mixto (MP) presentan simultáneamente un límite de pinchazos ostensiblemente mejorado (barnizados de varias capas (ii), tabla 4). Por consiguiente, empleando pastas de pigmentos según la invención (véase barnizado de varias capas con pintura de base de agua E2) es posible combinar propiedades sobresalientes de aplicación industrial con una alta libertad de formulación.

REIVINDICACIONES

1. Pasta de pigmento que contiene al menos una dispersión acuosa que contiene al menos un material polimerizado mixto (MP), en cuyo caso el material polimerizado mixto (MP) puede prepararse
- (i) cargando inicialmente una dispersión acuosa de al menos un poliuretano y, a continuación,
- 5 (ii) polimerizando una mezcla de monómeros olefínicamente insaturados en presencia del poliuretano de (i),
en donde
- (a) se usa un iniciador hidrosoluble,
- (b) la dosificación de los monómeros olefínicamente insaturados se efectúa de modo que en la solución de reacción durante toda la reacción no se excede una concentración de 6,0 % en peso, con respecto a la cantidad total de monómeros olefínicamente insaturados empleados para la polimerización, y
- 10 (c) la mezcla de los monómeros olefínicamente insaturados contiene al menos un monómero poli-olefínicamente insaturado,
- y al menos un pigmento (P), en donde la proporción en peso entre el al menos un pigmento y el al menos un material polimerizado mixto (MP) es superior a 1,5.
- 15 2. Pasta de pigmento según la reivindicación 1, caracterizada porque en la preparación del material polimerizado mixto (MP) la dosificación de los monómeros olefínicamente insaturados se efectúa de modo que, en la solución de reacción, durante toda la reacción, no se excede una concentración de 4,0 % en peso, con respecto a la cantidad total de monómeros olefínicamente insaturados.
- 20 3. Pasta de pigmento según la reivindicación 1 o 2, caracterizada porque en la preparación del material polimerizado mixto (MP) la mezcla de los monómeros olefínicamente insaturados contiene 0,1 a 6,0 % molar de monómeros poli-olefínicamente insaturados.
4. Pasta de pigmento según una de las reivindicaciones 1 a 3, caracterizada porque en la preparación del material polimerizado mixto (MP) la mezcla de los monómeros olefínicamente insaturados contiene 0,1 a 2,0 % molar de monómeros poli-olefínicamente insaturados.
- 25 5. Pasta de pigmento según una de las reivindicaciones 1 a 4, caracterizada porque en la preparación del material polimerizado mixto (MP) la mezcla de los monómeros olefínicamente insaturados contiene 0,1 a 6,0 % molar de metacrilato de alilo y no se encuentran contenidos otros monómeros poli-olefínicamente insaturados.
6. Pasta de pigmento según una de las reivindicaciones 1 a 5, caracterizada porque en la preparación del material polimerizado mixto (MP) la mezcla de monómeros olefínicamente insaturados contiene menos de 10,0 % en peso de monómeros vinilo-aromáticos, con respecto a la cantidad total de monómeros olefínicamente insaturados.
- 30 7. Pasta de pigmento según una de las reivindicaciones 1 a 6, caracterizada porque en la preparación del material polimerizado mixto (MP) la mezcla de monómeros olefínicamente insaturados no contiene monómeros vinilo-aromáticos.
8. Pasta de pigmento según una de las reivindicaciones 1 a 7, caracterizada porque la proporción en peso entre el al menos un pigmento y el al menos un material polimerizado mixto (MP) es superior a 2,0.
- 35 9. Pasta de pigmento según una de las reivindicaciones 1 a 8, caracterizada porque la proporción en peso entre el al menos un pigmento y el al menos un material polimerizado mixto (MP) es superior a 2,5.
10. Pasta de pigmento según una de las reivindicaciones 1 a 9, caracterizada porque la proporción en peso entre el al menos un pigmento y el al menos un material polimerizado mixto (MP) es de 3,0 a 5,0.
- 40 11. Pasta de pigmento según una de las reivindicaciones 1 a 10, caracterizada porque el pigmento es un pigmento de efectos.
12. Pasta de pigmento según la reivindicación 11, caracterizada porque el pigmento se selecciona del grupo compuesto por pigmentos de aluminio con forma de plaquetas y/o pigmentos de óxido de metal-mica.
- 45 13. Pasta de pigmento según una de las reivindicaciones 1 a 12, caracterizada porque la pasta contiene un pigmento de aluminio en forma de plaquetas y al menos un disolvente orgánico.
14. Pasta de pigmento según una de las reivindicaciones 1-12, caracterizada porque la pasta contiene un pigmento de óxido de metal-mica y menos de 10 % en peso de disolventes orgánicos.