

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 773 542**

51 Int. Cl.:

C09D 123/00 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **06.01.2017 PCT/EP2017/050235**

87 Fecha y número de publicación internacional: **20.07.2017 WO17121683**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **06.01.2017 E 17700123 (7)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **18.12.2019 EP 3402852**

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

30 Prioridad:

15.01.2016 EP 16151435

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

13.07.2020

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

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

74 Agente/Representante:

CARVAJAL Y URQUIJO, Isabel

ES 2 773 542 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín Europeo de Patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre Concesión de Patentes Europeas).

DESCRIPCIÓN

Productos de reacción a base de poliéter carboxifuncionales y pinturas de base acuosas que contienen los productos de reacción

5 La presente invención se refiere a pinturas de base acuosas novedosas, que contienen productos de reacción a base de poliéter carboxifuncionales preparados con dianhídridos de ácido tetracarboxílico. Se refiere, además, a productos de reacción carboxifuncionales y novedosos preparados con dianhídridos de ácido tetracarboxílico especiales y al uso de los productos de reacción en cuestión en pinturas de base acuosas. Se refiere también a un procedimiento para la preparación de acabados de pintura multicapa con el uso de pinturas de base acuosas así como a los acabados de pintura multicapa preparados con ayuda del procedimiento en cuestión.

10 **Estado de la técnica**

Se conoce una pluralidad de procedimientos para la preparación de acabados de pintura multicapa colorantes y/o transmisores de efecto (también denominados recubrimientos multicapa o acabados de pintura multicapa). Por el estado de la técnica (véase, por ejemplo, la solicitud de patente alemana DE 199 48 004 A1, página 17, línea 37, a página 19, línea 22, o la patente alemana DE 100 43 405 C1, columna 3, párrafo [0018], y columna 8, párrafo [0052], a columna 9, párrafo [0057], en relación con la columna 6, párrafo [0039], a columna 8, párrafo [0050]) se conoce, por ejemplo, el siguiente procedimiento, en la cual

- 20 (1) una pintura de base acuosa pigmentada se aplica sobre un sustrato,
 (2) a partir de la pintura aplicada en el paso (1) se forma una película polimérica,
 (3) sobre la capa de pintura de base así obtenida se aplica una pintura transparente y a continuación
 (4) se cura la capa de pintura de base junto con la capa de pintura transparente.

Este procedimiento se usa por ejemplo a gran escala tanto para el primer acabado de pintura (OEM) de automóviles así como el acabado de pintura de componentes de metal y plástico. Las exigencias actuales en las propiedades de la técnica de aplicación de tales acabados de pintura (recubrimientos) son enormes.

25 Un problema recurrente que todavía no está completamente resuelto de manera satisfactoria por el estado de la técnica es la resistencia mecánica de los acabados de pintura multicapa preparados, en particular contra los efectos del astillado de la piedra.

Las propiedades de la pintura de base en este contexto especialmente importante y las capas de pintura preparadas a partir de ella se determinan en particular por los aglutinantes y aditivos contenidos en la pintura de base, por ejemplo productos de reacción especiales.

30 Además de ello, hoy en día el uso de agentes de recubrimiento a base de disolventes orgánicos mediante agentes de recubrimiento acuosos es cada vez más importante para satisfacer las crecientes demandas de compatibilidad ambiental.

35 El documento EP 0 546 375 B1 desvela dispersiones acuosas que contienen un poliuretano, que entre otros está estructurado a partir de poliisocianatos orgánicos y compuestos de dihidroxilo con al menos dos grupos de ácido carboxílico o de carboxilato en la molécula, preparada mediante reacción de compuestos de dihidroxilo con dianhídridos de ácido tetracarboxílico y el uso de estas dispersiones para la preparación de revestimientos y objetos recubiertos con estas dispersiones, presentando los poliuretanos hidrófilamente modificados una capacidad de hinchamiento en agua reducida.

40 El documento US 3 542 711 A así como el documento US 3 362 922 A desvelan en cada caso un procedimiento para la preparación de polvos homogéneos para la aplicación en recubrimientos de lecho fluidizado, pulverizándose un poliepóxido con un peso equivalente de epóxido mayor que 1,0, una resina termoplástica, un dianhídrido de ácido benzofenonatetracarboxílico y una sal de estaño de un ácido monocarboxílico en un molino de bolas.

Objetivo

45 La presente invención tenía por objetivo poner a disposición un producto de reacción o una pintura de base, con cuya ayuda puedan prepararse recubrimientos que ya no presenten las desventajas mencionadas arriba del estado de la técnica. En particular, mediante la facilitación de un nuevo producto de reacción y su uso en pinturas de base acuosas debería crearse la posibilidad de proporcionar recubrimientos que presentan una muy buena resistencia a desprendimiento de rocas y al mismo tiempo pueden prepararse de manera ecológica mediante el uso de pinturas de base incluso acuosas.

50 **Solución**

Los objetivos mencionados pudieron solucionarse mediante una pintura de base acuosa pigmentada, que contiene un producto de reacción carboxifuncional a base de poliéter, que se puede preparar mediante reacción de

- 5 (a) al menos un dianhídrido tetracarboxílico cíclico con un resto alifático, aromático o aralifático X que puentea los dos grupos anhídrido,
con
(b) al menos un poliéter de la fórmula estructural general (II)



en donde

- 10 R es un resto alquileo C_3 a C_6 y n está seleccionado correspondientemente de tal modo que el poliéter (b) posee un peso molecular promedio en número de 500 a 5000 g/mol,

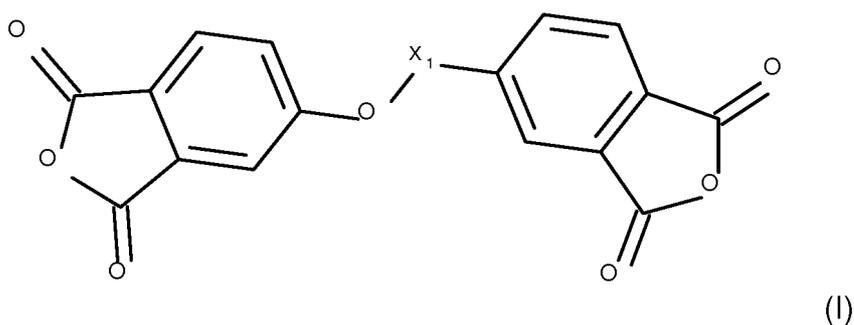
usándose los componentes (a) y (b) en la reacción en una relación molar de 0,7/2,3 a 1,6/1,7 y el producto de reacción resultante posee un índice de acidez de 5 a 80 mg de KOH/g.

- 15 La condición de que n se selecciona de tal modo que el poliéter en cuestión posee un peso molecular promedio en número de 500 a 5000 g/mol, se ilustra como sigue. Si en el caso de por ejemplo R se trata de un resto de tetrametilo y el peso molecular promedio en número debe ser 1000 g/mol, n se sitúa en medio entre 13 y 14. Mediante las especificaciones definidas, el experto en la materia sabe sin problemas cómo preparar o elegir un correspondiente producto de reacción. Además de esto, la descripción que sigue a continuación y, en particular, los ejemplos proporcionan información adicional. El parámetro n debe entenderse, por tanto, igual que el peso molecular promedio en número como un valor medio estadístico.

- 20 La nueva pintura de base se denomina en lo sucesivo también pintura de base de acuerdo con la invención. Se desprenden formas de realización preferentes de la pintura de base de acuerdo con la invención a partir de la siguiente descripción así como de las reivindicaciones dependientes.

Asimismo, el objeto de la presente invención es un producto de reacción a base de poliéter, que se puede preparar mediante reacción de

- 25 (a1) al menos un dianhídrido tetracarboxílico cíclico de la fórmula estructural general (I)



en donde

X_1 es un enlace o un resto alifático, aromático o aralifático, con (b) al menos un poliéter de la fórmula estructural general (II)



30

en donde

R es un resto alquileo C_3 a C_6 y n está seleccionado correspondientemente de tal modo que el poliéter (b) posee un peso molecular promedio en número de 500 a 5000 g/mol,

usándose los componentes (a1) y (b) en la reacción en una relación molar de 0,7/2,3 a 1,6/1,7 y el producto de reacción resultante posee un índice de acidez de 5 a 80 mg de KOH/g.

5 El uso del producto de reacción en pinturas de base acuosas o las pinturas de base al agua de acuerdo con la invención para la mejora de la resistencia a desprendimiento de rocas es asimismo objeto de esta invención. Por último, pero no menos importante, la presente invención se refiere a un procedimiento para la preparación de un acabado de pintura multicapa sobre un sustrato, así como un acabado de pintura multicapa preparado según el procedimiento mencionado.

10 Mediante el uso de los productos de reacción de acuerdo con la invención se obtienen pinturas de base, cuyo uso en la preparación de recubrimientos, en particular acabados de pintura multicapa, conduce a una muy buena resistencia a desprendimiento de rocas. La pintura de base de acuerdo con la invención y el uso del producto de reacción de acuerdo con la invención en una pintura de base pueden usarse en el ámbito del primer acabado de pintura, en particular el ámbito de la industria automovilística, así como también en el ámbito del acabado de pintura de reparación de automóviles.

Componente (a)

La preparación de los productos de reacción que deben usarse de acuerdo con la invención en la pintura de base acuosa puede efectuarse con el uso de dianhídridos de ácido tetracarboxílico cíclicos con un resto alifático, aromático o aralifático X que puentea los dos grupos anhídrido.

20 Los dianhídridos de ácido tetracarboxílico cíclicos son de manera conocida moléculas orgánicas, que contienen dos grupos anhídrido de ácido carboxílico, siendo los dos grupos anhídrido de ácido carboxílico en cada caso parte de un grupo cíclico de la molécula. La molécula tiene, por tanto, al menos dos grupos cíclicos, proporcionando en cada caso dos grupos cíclicos, en los que está presente en cada caso un grupo anhídrido. Esta forma de disposición de los grupos anhídrido significa automáticamente que la reacción de apertura de anillo de un grupo anhídrido, por ejemplo con un grupo hidroxilo, no conduce a la desintegración de la molécula en dos moléculas, sino que está presente incluso tras la apertura de anillo solo una molécula. Los compuestos orgánicos típicos así como también fácilmente disponibles y conocidos con grupos anhídrido correspondientes contienen estos grupos anhídrido a menudo en forma de un anillo alifático de cinco miembros (con respecto a la definición de alifático, véase más adelante). Los dianhídridos de ácido tetracarboxílico, en los que los dos grupos anhídrido están presentes en un anillo de cinco miembros alifático, son con ello por consecuencia preferentes en el marco de la presente invención. A modo de ejemplo se menciona el dianhídrido de ácido piromelítico, el dianhídrido del ácido piromelítico.

35 El resto X que puentea los grupos anhídrido puede ser de naturaleza alifática, aromática o aralifática (aromática-alifática mixta). El mismo puentea los dos grupos anhídrido de ácido carboxílico presentes en cada caso en un grupo cíclico, es por tanto un resto tetravalente. Preferentemente, el resto X presenta de 4 a 40 átomos de carbono, en particular de 4 a 27 átomos de carbono.

40 Un compuesto alifático es un compuesto saturado o insaturado, orgánico (es decir, que contiene carbono e hidrógeno), que no es aromático o no es aralifático. Un compuesto alifático puede componerse, por ejemplo, exclusivamente de carbono e hidrógeno (hidrocarburo alifático) o además del carbono y el hidrógeno también puede contener heteroátomos en forma de grupos funcionales puente o terminales o proporciones moleculares, mencionados más adelante. Además, la expresión compuesto alifático comprende, por tanto, compuestos alifáticos tanto cíclicos como acíclicos y se aplica también en el marco de la presente invención como preámbulo correspondiente.

45 Los compuestos alifáticos acíclicos pueden ser de cadena recta (lineales) o ramificados. Lineal significa en este contexto que el compuesto respectivo no presenta ninguna ramificación por lo que respecta a la cadena de carbono, sino que los átomos de carbono están dispuestos exclusivamente en una secuencia lineal en una cadena. Ramificado o no lineal significa, por tanto, en el marco de la presente invención que el compuesto observado en cada caso presenta una ramificación en la cadena de carbono, es decir, por tanto al contrario que en los compuestos lineales, al menos un átomo de carbono del compuesto en cuestión es un átomo de carbono terciario o cuaternario. Como compuestos alifáticos cíclicos o compuestos cíclicos-alifáticos se denominan los compuestos en los que al menos una parte de los átomos de carbono presentes están ligados en la molécula de tal modo que se forman uno o varios anillos.

50 Naturalmente, además del un anillo o de los varios anillos pueden estar presentes otros grupos alifáticos de cadena recta o ramificados acíclicos o proporciones moleculares en un compuesto cíclico-alifático.

Como grupos funcionales o proporciones moleculares se mencionan en el marco de la presente invención los grupos que contienen heteroátomos tales como por ejemplo oxígeno y/o azufre o se componen de los mismos. A este respecto, los grupos funcionales pueden ser de puente, es decir, por ejemplo, un grupo éter, éster, ceto o sulfonilo, o

ser terminales, como son, por ejemplo, los grupos hidroxilo o grupos carboxilo. Pueden estar contenidos también grupos funcionales de puente y terminales al mismo tiempo en un compuesto alifático.

Un grupo alifático es, por tanto, un grupo que cumple los requisitos mencionados anteriormente para los compuestos alifáticos, aunque es solo una parte de una molécula.

- 5 La diferenciación de compuestos alifáticos y grupos alifáticos sirve, por los siguientes motivos, para mayor facilidad de comprensión y una definición más clara:

10 Si se selecciona como resto X de los dianhídridos de ácido tetracarboxílico cíclicos (a) mencionados antes un resto alifático, se trata según la definición explicada antes en el caso del componente (a) evidentemente de un compuesto alifático. No obstante, también es posible considerar un componente (a) de este tipo como compuesto, que se compone de dos grupos anhídrido dispuestos en cada caso en una estructura de anillo, así como un resto alifático dispuesto entre los grupos anhídrido. la segunda forma de consideración tiene la ventaja de que se pueden mencionar explícitamente los grupos presentes obligatoriamente en cada caso, en este caso los dos grupos anhídrido dispuestos en cada caso en una estructura de anillo. Por esta razón se eligió también esta forma de consideración o denominación en la definición de los componentes (a).

15 Un compuesto aromático es de manera conocida un compuesto orgánico plano, cíclico, con al menos un sistema aromático, es decir, está contenido al menos un sistema de anillo con un sistema de π completamente conjugado de acuerdo con los criterios de aromaticidad según Hückel. Por ejemplo puede tratarse de un compuesto hidrocarbonado puro (por ejemplo, bencol). Es posible también que estén incorporados determinados heteroátomos en la estructura de anillo (por ejemplo, piridina). Además del uno o de los varios sistemas de anillo aromáticos, en un compuesto aromático otros grupos hidrocarburo de cadena recta y/o ramificados así como grupos funcionales de puente y/o terminales pueden ser parte del compuesto aromático, siempre y cuando estos formen una parte del sistema de π completamente conjugado. Por ejemplo se trata en el caso de dos anillos de fenilo ligados por un grupo ceto o un grupo éter, asimismo, de compuestos aromáticos.

20 Un grupo aromático es, por tanto, en el sentido de la invención un grupo que cumple los requisitos mencionados anteriormente para los compuestos aromáticos, aunque es solo una parte de una molécula. A modo de ejemplo se remite a un grupo aromático X de un componente (a).

25 Un compuesto aralifático es un compuesto orgánico que contiene proporciones moleculares aromáticas y alifáticas. Un compuesto aromático-alifático mixto de este tipo tiene que contener, por tanto, además de un grupo aromático, también un grupo alifático.

30 Un grupo aralifático es, por tanto, en el sentido de la invención un grupo que cumple los requisitos mencionados anteriormente para los compuestos aralifáticos, aunque es solo una parte de una molécula. A modo de ejemplo se remite a un grupo aralifático X de un componente (a).

35 Se prefiere que el resto X del componente (a) no contenga más de cinco, más preferentemente no más de tres, en particular no más de dos, grupos funcionales de puente tal como por ejemplo grupos éter, éster, ceto o sulfonilo.

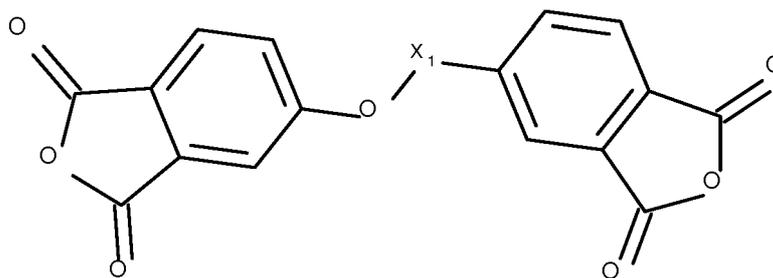
40 Asimismo se prefiere que el resto X del componente (a) no contenga grupos funcionales terminales, que pueden conducir a una apertura de anillo de los anhídridos de ácido carboxílico cíclicos. Se prefiere, por tanto, que el resto X del componente (a) no contenga grupos funcionales terminales seleccionados del grupo compuesto por grupos hidroxilo, grupos carboxilo, grupos amino, más preferentemente que no contenga absolutamente ningún grupo funcional terminal.

Los restos X muy especialmente preferentes del componente (a) no contienen más de dos grupos funcionales de puente y ningún grupo funcional terminal.

45 Preferentemente se trata en el caso del dianhídrido tetracarboxílico cíclico que va a usarse de acuerdo con la invención de dianhídrido de ácido piromelítico, dianhídrido de ácido ciclobutanotetracarboxílico, dianhídrido de ácido benzofenonatetracarboxílico, dianhídrido de ácido biciclooctenotetracarboxílico o dianhídrido de ácido difenilsulfonatetracarboxílico.

Componente (a1)

La preparación del producto de reacción de acuerdo con la invención puede efectuarse con el uso de dianhídridos de ácido tetracarboxílico de la fórmula estructural general (I),



(I)

Tratándose en el caso de X_1 de un enlace o de un resto alifático, aromático o aralifático.

Con la indicación de que el resto X_1 representa un enlace, debe entenderse que entonces el oxígeno del grupo éter está unido por ambos lados directamente a los dos anillos aromáticos.

5 Para el caso de que el resto X_1 es un resto alifático, aromático o aralifático, se aplica lo siguiente: De acuerdo con las anteriores explicaciones, el resto alifático, aromático o aralifático X_1 puede contener asimismo otros grupos funcionales. Se prefiere que el resto X_1 del componente (a1) no contenga más de tres, más preferentemente no más de dos, en particular no más de un grupo funcional de puente tal como por ejemplo un grupo éter, éster, ceto o sulfonilo.

10 Asimismo se prefiere que el resto X_1 del componente (a1) no contenga grupos funcionales terminales, que pueden conducir a una apertura de anillo de los anhídridos de ácido carboxílico cíclicos. Se prefiere, por tanto, que el resto X_1 del componente (a1) no contenga grupos funcionales terminales seleccionados del grupo compuesto por grupos hidroxilo, grupos carboxilo, grupos amino, más preferentemente que no contenga absolutamente ningún grupo funcional terminal.

15 Los restos X_1 muy especialmente preferentes del componente (a) no contienen más de un grupo funcional de puente y ningún grupo funcional terminal. Otra vez más preferentemente, el resto X_1 muy especialmente preferente del componente (a1) contiene exactamente un grupo éter de puente y ningún grupo funcional terminal.

El resto X_1 alifático, aromático o aralifático contiene preferentemente de 1 a 30 átomos de carbono, de manera especialmente preferente, no obstante, de 1 a 16 átomos de carbono.

20 De manera muy especialmente preferente se trata en el caso del dianhídrido de ácido tetracarboxílico que va a usarse de acuerdo con la invención de la fórmula estructural general (I) de anhídrido 4,4'-(4,4'-isopropilidendifenoxi)bis(ftálico) o anhídrido 4,4'-oxidiftálico.

Componente (b)

La preparación de los productos de reacción de acuerdo con la invención puede efectuarse con el uso de al menos un poliéter de la fórmula estructural general (II),



25 tratándose en el caso de R de un resto C_3 a C_6 -alquilo. El índice n puede elegirse en cada caso de tal modo que el poliéter en cuestión posee un peso molecular promedio en número de 500 a 5000 g/mol. Preferentemente, posee un peso molecular promedio en número de 650 a 4000 g/mol, de manera especialmente preferente de 1000 a 3500 g/mol y de manera muy especialmente preferente de 1500 a 3200 g/mol. Por ejemplo, el peso molecular promedio en número puede ser de 1000 g/mol, 2000 g/mol o 3000 g/mol.

35 El peso molecular promedio en peso se determina en el marco de la presente invención, siempre y cuando no se indique específicamente lo contrario, por medio de ósmosis de presión de vapor. Se midió en el marco de la presente invención por medio de un osmómetro de presión de vapor (modelo 10.00, empresa Knauer) en series de concentraciones del componente que va a investigarse en tolueno a 50 °C con benzofenona como sustancia de calibración para determinar la constante de calibración experimental del aparato de medición usado (según E. Schröder, G. Müller, K.-F. Arndt, "Leitfaden der Polymercharakterisierung", AkademieVerlag, Berlín, páginas 47-54, 1982, habiéndose usado en él bencilo como sustancia de calibración).

- De manera conocida y como ya se explicó más arriba, se trata en el caso del peso molecular promedio en peso siempre de un valor medio estadístico. Lo mismo tiene que aplicarse, por tanto, también para el parámetro n de acuerdo con la fórmula (II). La denominación poliéter, que va a explicarse en este contexto, elegida para el componente (b), se entiende como sigue. En el caso de polímeros, por ejemplo poliéteres (b), se trata siempre de mezclas de moléculas de distintos tamaños. Al menos una parte o todas estas moléculas se caracterizan por una secuencia de unidades monoméricas iguales o distintas (como una forma reaccionada de monómeros). El polímero o mezcla de moléculas contiene, por tanto, en principio moléculas que contienen varias (es decir, al menos dos) unidades monoméricas iguales o distintas. Evidentemente pueden estar contenidos en la mezcla también en proporción los propios monómeros, es decir, por tanto, en su forma no reaccionada. Esto causa de manera conocida de por sí la reacción de producción que por regla general no tiene lugar de manera uniforme, es decir, polimerización de monómeros. Mientras que a un monómero determinado puede asignarse un peso molecular discreto, un polímero es por tanto siempre una mezcla de moléculas, que se distinguen en su peso molecular. Un polímero no puede describirse, por tanto, por un peso molecular discreto, sino que a él se asignan de manera conocida siempre pesos moleculares medios, por ejemplo el peso molecular promediado en número mencionado antes.
- En el poliéter que va a usarse de acuerdo con la invención, todos los n restos R pueden ser iguales. Asimismo, es también posible, no obstante, que estén presentes diferentes tipos de restos R. Preferentemente, todos los restos R son iguales.
- En el caso de R se trata preferentemente de un resto C_4 -alquilo. De manera especialmente preferente se trata de un resto de tetrametileno.
- De manera muy especialmente preferente se trata en el caso del poliéter que va a usarse de acuerdo con la invención de un politetrahidrofurano lineal, diolítico en promedio.

El producto de reacción

- La preparación del producto de reacción que va a usarse no presenta ninguna particularidad. Los componentes (a) y (b) se ligan entre sí a través de reacciones conocidas en general de grupos hidroxilo con grupos anhídrido. La reacción puede efectuarse por ejemplo en masa o en solución con disolventes orgánicos típicos a temperaturas por ejemplo de $100\text{ }^{\circ}\text{C}$ a $300\text{ }^{\circ}\text{C}$, preferentemente a temperaturas de $100\text{ }^{\circ}\text{C}$ a $180\text{ }^{\circ}\text{C}$ y de manera en particular preferente a temperaturas de $100\text{ }^{\circ}\text{C}$ a $160\text{ }^{\circ}\text{C}$. Evidentemente pueden usarse también catalizadores típicos tales como ácido sulfúrico, ácidos sulfónicos y/o titanatos de tetraalquilo, zinc o alcoxilatos de estaño, óxidos de dialquilestaño tales como por ejemplo óxido de di- n -butilestaño o sales orgánicas de los óxidos de dialquilestaño. Debe tenerse en cuenta evidentemente que debe originarse un producto de reacción carboxifuncional. Dado que el componente (b) se usa en exceso, debe prestarse atención a que la cantidad en cada caso deseada de grupos carboxilo permanezca en el producto que se origina. Se prefiere que el grupo carboxilo que queda o se origina tras la apertura del anhídrido permanezca en promedio y no se siga haciendo reaccionar. Esto puede conseguirse sin problemas por el experto en la materia de tal modo que repercute en la terminación de la reacción progresiva a través de un cambio de la temperatura. La observación del índice de acidez en el curso de la reacción mediante correspondientes medidas permite la terminación controlada de la reacción tras la consecución del índice de acidez deseado, por ejemplo mediante refrigeración hasta una temperatura en la que no puede tener lugar ninguna reacción más.
- A este respecto se usan los componentes (a) y (b) en una relación molar de 0,7/2,3 a 1,6/1,7 preferentemente de 0,8/2,2 a 1,6/1,8 y de manera muy especialmente preferente de 0,9/2,1 a 1,5/1,8. Un intervalo de relación otra vez especialmente preferente es de 0,45/1 a 0,55/1.
- El producto de reacción es carboxifuncional. El índice de acidez del producto de reacción es de 5 a 80 mg de KOH/g, preferentemente de 8 a 60 mg de KOH/g, en particular preferentemente de 10 a 45 mg de KOH/g y de manera muy especialmente preferente de 12 a 30 mg de KOH/g. El índice de acidez se determina de acuerdo con DIN 53402 y se refiere evidentemente en cada caso al producto en sí (y no al índice de acidez de una solución o dispersión presente dado el caso del producto en un disolvente). Si se remite en el marco de la presente invención a una norma oficial, se hace referencia en el presente documento evidentemente a la versión de la norma aplicable en la fecha de solicitud o, en caso de que no exista ninguna versión aplicable en este momento, la última versión aplicable.
- El producto de reacción resultante posee preferentemente un peso molecular promedio en número de 1500 a 15000 g/mol, preferentemente de 2000 a 10000 g/mol y de manera muy especialmente preferente de 2200 a 6000 g/mol.
- El producto de reacción de acuerdo con la invención o que va a usarse de acuerdo con la invención es por regla general hidroxifuncional, preferentemente dihidroxifuncional en el promedio. Preferentemente, por tanto, posee tanto funciones hidroxilo como carboxilo.
- Para los productos de reacción muy especialmente preferentes se aplica que pueden prepararse mediante reacción

de (a) resto alifático, aromático o aralifático X que puentea los dos grupos anhídrido con (b) un politetrahidrofurano diolítico y lineal con un peso molecular promedio en número de 650 a 4000 g/mol, se usan los componentes (a) y (b) en una relación molar de 0,45/1 a 0,55/1 y los productos de reacción presentan un índice de acidez de 8 a 60 mg de KOH/g así como un peso molecular promedio en número de 2000 a 10000 g/mol.

- 5 En caso necesario puede prepararse a partir de todos los productos de reacción de acuerdo con la invención una dispersión acuosa y finamente dividida mediante la adición por etapas de N,N-dimetiletanolamina (empresa BASF SE) y agua a 30 °C al polímero fundido antes para añadirlo a una formulación de pintura acuosa.

La pintura de base acuosa pigmentada

- 10 La presente invención se refiere, además, a una pintura de base acuosa pigmentada, que contiene al menos un producto de reacción de acuerdo con la invención. Todas las formas de realización preferentes mencionadas anteriormente por lo que respecta al producto de reacción se aplican evidentemente también en referencia a la pintura de base que contiene el producto de reacción.

- 15 Por una pintura de base debe entenderse un material de recubrimiento intermedio colorante usado en el acabado de pintura de automóviles y en general el acabado de pintura industrial. Esta se aplica en general sobre un fondo de metal o de plástico tratado previamente con un relleno o relleno de imprimación horneado (completamente curado), ocasionalmente también directamente sobre el fondo de plástico. Incluso acabados de pintura usados que aún tienen que tratarse previamente dado el caso (por ejemplo mediante pulido), pueden servir como fondos. Mientras tanto es absolutamente habitual aplicar más de una capa de pintura de base. Por tanto, en un caso de este tipo, una primera capa de pintura de base representa el fondo para una segunda. Es posible, a este respecto, en particular, En lugar de
20 una aplicación sobre una capa de un relleno horneado aplicar la primera pintura de base directamente sobre un sustrato de metal dotado de una capa de pintura de electrointercambio curada y aplicar la segunda pintura de base directamente sobre la primera capa de pintura de base sin que se cure la última por separado. Para proteger una capa de pintura de base o la capa de pintura de base más superior en particular frente a influencias ambientales, se aplica sobre esta al menos otra capa de pintura transparente adicional. Esto se efectúa por regla general en el procedimiento húmedo-en-húmedo, es decir, la pintura transparente se aplica sin que la/s capa/s de pintura de base se cure/n. El curado se efectúa entonces finalmente en conjunto. Está extendido también mientras tanto preparar solo una capa de
25 pintura de base sobre una capa de electrointercambio curada, aplicar después una pintura transparente y curar estas dos capas entonces juntas. Lo último se prefiere en el marco de la presente invención. Se ha demostrado en concreto que durante el uso del producto de reacción de acuerdo con la invención, a pesar de la preparación de solo una capa de pintura de base y una clara simplificación del proceso dada con ello resulta una excelente resistencia a desprendimiento de rocas.

- 30 La suma sobre los porcentajes porcentuales en peso, con respecto al peso total de la pintura de base acuosa pigmentada, de todos los productos de reacción de acuerdo con la invención o que van a usarse de acuerdo con la invención asciende preferentemente a del 0,1 al 20 % en peso, de manera especialmente preferente del 0,5 al 15 % en peso y de manera muy especialmente preferente del 1,0 al 10 % en peso o incluso del 1,5 al 5 % en peso.

- 35 Si el contenido del producto de reacción de acuerdo con la invención es inferior al 0,1 % en peso, es posible por tanto dado el caso que no se logre ninguna mejora más por lo que respecta a adherencia y resistencia a desprendimiento de rocas. Si el contenido se sitúa en más del 20 % en peso, en ciertas circunstancias pueden originarse desventajas, tal como por ejemplo una incompatibilidad del producto de reacción en cuestión en la pintura de base. Una
40 incompatibilidad de este tipo puede mostrarse, por ejemplo, mediante el curso desigual, así como por la flotación o asentamiento.

- 45 En el caso de una posible especificación de pinturas de base que contienen productos de reacción preferentes en un intervalo de proporción especial se aplica lo siguiente. Los productos de reacción que no entran en el grupo preferente pueden estar contenidos evidentemente además en la pintura de base. El intervalo de proporción especial se aplica, por tanto, solo para el grupo preferente de productos de reacción. No obstante, se prefiere que para la proporción total de productos de reacción compuestos por productos de reacción del grupo preferente y productos de reacción que no entran en el grupo preferente se aplique asimismo el intervalo de proporción especial.

- 50 Si se llevara a cabo, por tanto, una limitación a un intervalo de proporción del 0,5 al 15 % en peso y un grupo preferente de productos de reacción, entonces se cumple este intervalo de proporción aparentemente en primer lugar solo para el grupo preferente de productos de reacción. No obstante, se preferiría entonces que en conjunto de todos los productos de reacción comprendidos originalmente compuestos por productos de reacción del grupo preferente y productos de reacción que no entran en el grupo preferente esté contenido asimismo del 0,5 al 15 % en peso. Se usan, por tanto, el 5 % en peso de productos de reacción del grupo preferente, por lo que pueden usarse como máximo el 10 % en peso de los productos de reacción del grupo no preferente.

- 55 El principio mencionado se cumple en el marco de la presente invención para todos los componentes mencionados

de la pintura de base y sus intervalos de proporción, por ejemplo los pigmentos, las resinas de poliuretano como aglutinantes o también los agentes de reticulación como resinas de melamina.

5 Las pinturas de base usadas de acuerdo con la invención contienen pigmentos colorantes y/o transmisores de efecto. Tales pigmentos de color y pigmentos de efecto son conocidos para el experto en la materia y se describen, por ejemplo, en el Römpf-Lexikon Lacke y Druckfarben, Georg Thieme Verlag, Stuttgart, Nueva York, 1998, páginas 176 y 451. La proporción de los pigmentos puede situarse, por ejemplo, en el intervalo del 1 al 40 % en peso, preferentemente del 2 al 30 % en peso, de manera especialmente preferente del 3 al 25 % en peso, con respecto al peso total de la pintura de base acuosa pigmentada.

10 En el marco de la presente invención se prefieren pinturas de base preferentemente, que contienen como aglutinantes polímeros que pueden curarse físicamente, térmicamente o térmicamente y con radiación actínica. Como aglutinante se entiende en el marco de la presente invención de acuerdo con la norma relevante DIN EN ISO 4618 la proporción no volátil de un agente de recubrimiento sin pigmentos ni rellenos. Son aglutinantes especiales, por tanto, por ejemplo también aditivos típicos de pintura, el producto de reacción de acuerdo con la invención o agentes de reticulación típicos descritos más adelante, también cuando la impresión a continuación principalmente se usa en referencia a determinados polímeros que pueden curarse físicamente, térmicamente o térmicamente y con radiación actínica, por ejemplo determinadas resinas de poliuretano.

20 Además del producto de reacción de acuerdo con la invención, las pinturas de base acuosas pigmentadas de acuerdo con la invención contienen de manera especialmente preferente al menos un polímero, distinto del producto de reacción, como aglutinante, en particular al menos un polímero seleccionado del grupo compuesto por poliuretanos, poliésteres, poli(met)acrilatos y/o copolímeros mixtos de los polímeros mencionados, en particular preferentemente en todo caso, aunque no necesariamente de manera exclusiva, al menos un poli(met)acrilato de poliuretano.

En el marco de la presente invención, la expresión "curado físico" significa la formación de una película mediante la emisión de disolventes a partir de soluciones poliméricas o dispersiones poliméricas. Habitualmente no son necesarios para ello agentes de reticulación.

25 En el marco de la presente invención, la expresión "curado térmico" significa la reticulación iniciada por calor de una capa de pintura, en la que se utilizan en la pintura subyacente un agente de reticulación presente de manera independiente o, si no, aglutinantes de autorreticulación. El agente de reticulación contiene grupos funcionales reactivos, que son complementarios a los grupos funcionales reactivos presentes en los aglutinantes. Habitualmente se denomina esto por los expertos en la materia reticulación externa. Si los grupos funcionales reactivos complementarios o grupos funcionales autorreactivos, es decir, grupos que reaccionan con grupos del mismo tipo, están ya presentes en las moléculas de aglutinante, están presentes aglutinantes de autorreticulación. Se conocen ejemplos de grupos funcionales reactivos complementarios adecuados y grupos funcionales autorreactivos por la solicitud de patente alemana DE 199 30 665 A1, página 7, línea 28 a página 9, líneas 24.

35 En el marco de la presente invención, por radiación actínica debe entenderse la radiación electromagnética tal como el infrarrojo cercano (NIR), la radiación ultravioleta, en particular la radiación ultravioleta, y la radiación corpuscular tal como la radiación de electrones. El curado mediante radiación ultravioleta se inicia habitualmente mediante fotoiniciadores radicales o catiónicos. Si se utilizan el curado térmico y el curado con luz actínica juntos, se habla también de "doble curado".

40 En la presente invención se prefieren tanto pinturas de base que pueden curarse físicamente, así como las que pueden curarse térmicamente. Evidentemente, en pinturas de base que pueden curarse térmicamente tiene lugar siempre también en proporción un curado físico. No obstante, por razones de claridad solamente, estas pinturas se denominan termocurables.

45 Como pinturas de base de curado térmico se prefieren que contienen como aglutinante una resina de poliuretano y/o poli(met)acrilato de poliuretano, preferentemente una resina de poliuretano que contiene grupos hidroxí y/o poli(met)acrilato de poliuretano, y como agente de reticulación una resina de aminoplasto o un poliisocianato bloqueado o no bloqueado, preferentemente una resina de aminoplasto. De entre las resinas de aminoplasto se prefieren las resinas de melamina.

50 La suma sobre los porcentajes porcentuales en peso, con respecto al peso total de la pintura de base acuosa pigmentada, de todos los agentes de reticulación, preferentemente resinas de aminoplasto y/o poliisocianatos bloqueados y/o no bloqueados, en particular preferentemente resinas de melamina, asciende preferentemente a del 1 al 20 % en peso, de manera especialmente preferente del 1,5 al 17,5 % en peso y de manera muy especialmente preferente del 2 al 15 % en peso o incluso del 2,5 al 10 % en peso.

La resina de poliuretano contenida preferentemente puede estar hidrófilamente estabilizada de manera iónica y/o de manera no iónica. En formas de realización preferentes de la presente invención, la resina de poliuretano está

hidrófilamente estabilizada de manera iónica. Las resinas de poliuretano preferentes son lineales o contienen ramificaciones. De manera especialmente preferente se trata de una resina de poliuretano, en cuya presencia se polimerizaron monómeros olefinicamente insaturados. La resina de poliuretano puede estar presente, a este respecto, junto al polímero resultante de la polimerización de los monómeros olefinicamente insaturados sin que estos estén unidos covalentemente entre sí. Asimismo, no obstante, la resina de poliuretano también puede estar unida con el polímero resultante de la polimerización de los monómeros olefinicamente insaturados. En el caso de ambos grupos de las resinas mencionadas previamente se trata, por tanto, de polímeros mixtos, que, en el caso del uso de monómeros que contienen grupos de (met)acrilato como monómeros olefinicamente insaturados pueden mencionarse también poli(meta)acrilatos de poliuretano (véase también más arriba). Tales poli(meta)acrilatos de poliuretano, en particular poli(meta)acrilatos de poliuretano hidroxifuncionales, van a usarse en el marco de la presente invención de manera especialmente preferente. En el caso de los monómeros olefinicamente insaturados se trata, por tanto, preferentemente de monómeros que contienen grupos de acrilato y/o de metacrilato. Asimismo se prefiere que los monómeros que contienen grupos de acrilato y/o de metacrilato se usen en combinación con compuestos adicionales olefinicamente insaturados, que no contienen grupos de acrilato o de metacrilato. De manera especialmente preferente, como monómeros olefinicamente insaturados se unen covalentemente monómeros que contienen grupos de acrilato o de metacrilato a la resina de poliuretano. Esta forma de poli(meta)acrilatos de poliuretano es de nuevo preferente.

Se describen resinas de poliuretano saturadas o insaturadas o poli(meta)acrilatos de poliuretano, por ejemplo, en

- la solicitud de patente alemana DE 199 14 896 A1, columna 1, líneas 29 a 49 y columna 4, línea 23 a columna 11, línea 5,
- la solicitud de patente alemana DE 199 48 004 A1, página 4, línea 19 a página 13, línea 48,
- la solicitud de patente europea EP 0 228 003 A1, página 3, línea 24 a página 5, línea 40,
- la solicitud de patente europea EP 0 634 431 A1, página 3, línea 38 a página 8, línea 9, o
- la solicitud de patente internacional WO 92/15405, página 2, línea 35 a página 10, línea 32, o
- la solicitud de patente alemana DE 44 37 535 A1.

Para la preparación de la resina de poliuretano se usan con preferencia los poliisocianatos alifáticos, cicloalifáticos, alifático-cicloalifáticos, aromáticos, alifático-aromáticos y/o cicloalifático-aromáticos conocidos.

Como componente de alcohol para la preparación de las resinas de poliuretano se usan preferentemente los polioles saturados e insaturados de alto y bajo peso molecular, conocidos por el experto en la materia, así como dado el caso también monoalcoholes en cantidades subordinadas. Como polioles de bajo peso molecular se usan en particular dioles y en cantidades subordinadas trioles para la introducción de ramificaciones. Son ejemplos de polioles de alto peso molecular adecuados los polioles de poliéster y/o polioles de poliéster saturados u olefinicamente insaturados. En particular como polioles de alto peso molecular serán polioles de poliéster, en particular los de un peso molecular promedio en número de 400 a 5000 g/mol.

Para la estabilización hidrófila o para el aumento de la capacidad de dispersión en medio acuoso puede contener la resina de poliuretano contenida preferentemente determinados grupos iónicos y/o grupos que pueden transferirse a grupos iónicos (grupos potencialmente iónicos). Tales resinas de poliuretano se denominan en el marco de la presente invención resinas de poliuretano hidrófilamente estabilizadas de manera iónica. Asimismo, pueden estar contenidos grupos no iónicos de modificación hidrófila. No obstante, se prefieren los poliuretanos hidrófilamente estabilizados de manera iónica. De manera más precisa, en el caso de los grupos de modificación se trata o bien de

- grupos funcionales que pueden transferirse a cationes mediante agentes neutralizantes y/o agentes cuaternizantes, y/o grupos catiónicos (modificación catiónica)
- o
- grupos funcionales que pueden transferirse a aniones mediante agentes neutralizantes, y/o grupos aniónicos (modificación aniónica)
- y/o
- grupos hidrófilos no iónicos (modificación no iónica).

Como sabe el experto en la materia, en el caso de los grupos funcionales para la modificación catiónica se trata de grupos primarios, secundarios y/o terciarios, grupos sulfuro secundarios y/o grupos fosfina terciarios, en particular grupos amino terciarios y grupos sulfuro secundarios (grupos funcionales que pueden convertirse en grupos catiónicos mediante agentes neutralizantes y/o agentes cuaternizantes. Además cabe mencionarse los grupos catiónicos, preparados a partir de los grupos funcionales mencionados previamente con el uso de agentes neutralizantes y/o agentes cuaternizantes conocidos por el experto en la materia, tales 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.

En el caso de los grupos funcionales para la modificación aniónica se trata de manera conocida de, por ejemplo, grupos de ácido carboxílico, de ácido sulfónico y/o de ácido fosfónico, en particular grupos de ácido carboxílico (grupos funcionales que pueden convertirse mediante agentes neutralizantes en grupos aniónicos) así como grupos aniónicos, preparados a partir de los grupos funcionales mencionados previamente con el uso de agentes neutralizantes conocidos por el experto en la materia, tales como grupos carboxilato, sulfonato y/o fosfonato.

En el caso de los grupos funcionales para la modificación hidrófila no iónica se trata con preferencia de grupos de poli(oxialquileno), en particular grupos de poli(oxietileno).

Las modificaciones iónicamente hidrófilas pueden introducirse mediante monómeros, que contienen los grupos (potencialmente) iónicos, en la resina de poliuretano. Las modificaciones no iónicas se introducen, por ejemplo, mediante la incorporación de polímeros de óxido de poli(etileno) como grupos laterales o terminales de las moléculas de poliuretano. Las modificaciones hidrófilas se introducen, por ejemplo, a través de compuestos, que contienen al menos un grupo reactivo frente a grupos isocianato, con preferencia al menos un grupo hidroxilo. Para la introducción de la modificación iónica pueden usarse monómeros que contienen, además de los grupos de modificación, al menos un grupo hidroxilo. Para la introducción de las modificaciones no iónicas se usan preferentemente los dioles de poliéter y/o alcoholes de alcoxipoli(oxialquileno) conocidos por el experto en la materia.

Como se indicó ya anteriormente, puede tratarse en el caso de la resina de poliuretano con preferencia de un polímero injertado con monómeros olefinicamente insaturados. En este caso, el poliuretano está injertado, por tanto, por ejemplo con grupos laterales y/o cadenas laterales, que son a base de monómeros olefinicamente insaturados. En particular se trata de cadenas laterales, que son a base de poli(met)acrilatos, tratándose entonces de los poli(met)acrilatos de poliuretano descritos ya anteriormente. Como poli(met)acrilatos se denominan en el marco de la presente invención polímeros o restos poliméricos que comprenden monómeros que contienen grupos acrilato y/o metacrilato, con preferencia que se componen de monómeros que contienen grupos acrilato y/o metacrilato. Por cadenas laterales, que son a base de poli(met)acrilatos, deben entenderse cadenas laterales que se construyen durante la polimerización por injerto con el uso de monómeros que contienen grupos (met)acrilato. A este respecto se usan en la polimerización por injerto con preferencia más del 50 % en moles, en particular más del 75 % en moles, en particular más del 100 % en moles, con respecto a la cantidad total de los monómeros usados en la polimerización por injerto, de monómeros que contienen grupos (met)acrilato.

Las cadenas laterales descritas se introducen preferentemente tras la preparación de una dispersión primaria de resina de poliuretano en el polímero (véase también la descripción más arriba). En este caso, la resina de poliuretano presente en la dispersión primaria puede contener grupos laterales y/o terminales olefinicamente insaturados, a través de los que discurre entonces la polimerización por injerto con los compuestos olefinicamente insaturados. Por tanto, la resina de poliuretano que va a injertarse puede ser una resina de poliuretano insaturada. En el caso de la polimerización por injerto se trata entonces de una polimerización por radicales de compañeros de reacción olefinicamente insaturados. Es posible por ejemplo también que los compuestos olefinicamente insaturados usados para la polimerización por injerto contengan al menos un grupo hidroxilo. Después puede efectuarse también en primer lugar una unión de los compuestos olefinicamente insaturados a través de estos grupos hidroxilo mediante reacción con grupos isocianatos libres de la resina de poliuretano. Esta unión tiene lugar de o junto con la reacción por radicales de los compuestos olefinicamente insaturados con los grupos laterales y/o terminales presentes dado el caso, olefinicamente insaturados, de la resina de poliuretano. Después sigue entonces de nuevo la polimerización por injerto a través de la polimerización por radicales, tal como se describió más arriba. Se obtienen en todo caso con compuestos olefinicamente insaturados, con preferencia monómeros olefinicamente insaturados, resinas de poliuretano injertadas.

Como compuestos olefinicamente insaturados, con los que la resina de poliuretano está preferentemente injertada, pueden usarse prácticamente todos los monómeros que pueden polimerizarse por radicales, olefinicamente insaturados y orgánicos, que están a disposición del experto en la materia para estos fines. A modo de ejemplo se mencionan algunas clases de monómeros preferentes:

- ésteres de hidroxialquilo del ácido (met)acrílico u otros ácidos carboxílicos alfa, beta -etilénicamente insaturados,
- ésteres de alquilo y/o cicloalquilo de ácido (met)acrílico con hasta 20 átomos de carbono en el resto alquilo,
- monómeros etilénicamente insaturados, que contienen al menos un grupo ácido, en particular exactamente un grupo carboxilo, tal como por ejemplo ácido (met)acrílico,
- ésteres de vinilo de ácidos monocarboxílicos ramificados en posición alfa con de 5 a 18 átomos de carbono,
- productos de reacción de ácido (met)acrílico con el éster de glicidilo de un ácido monocarboxílico ramificado en posición alfa con de 5 a 18 átomos de carbono,
- otros monómeros etilénicamente insaturados tales como olefinas (por ejemplo, etileno), amidas de ácido (met)acrílico, hidrocarburos vinilaromáticos (por ejemplo, estireno), compuestos de vinilo tales como cloruro de vinilo y/o éteres de vinilo tales como éter etilvinílico.

Preferentemente se usan monómeros que contienen grupos (met)acrilato, de modo que en el caso de las cadenas laterales unidas mediante injerto se trata de cadenas laterales a base de poli(met)acrilato.

Los grupos laterales y/o terminales olefinicamente insaturados en la resina de poliuretano, a través de los que puede discurrir la polimerización por injerto con los compuestos olefinicamente insaturados, se introducen preferentemente a través de determinados monómeros en la resina de poliuretano. Estos monómeros determinados contienen además de un grupo olefinicamente insaturado por ejemplo al menos otro grupo reactivo frente a grupos isocianato. Se prefieren grupos hidroxilo así como grupos amino primarios y secundarios. En particular se prefieren grupos hidroxilo.

Naturalmente pueden usarse también los monómeros descritos, mediante los cuales los grupos laterales y/o terminales olefinicamente insaturados pueden introducirse en la resina de poliuretano sin que la resina de poliuretano se injerte después aún adicionalmente con compuestos olefinicamente insaturados. No obstante, se prefiere que la resina de poliuretano esté injertada con compuestos olefinicamente insaturados.

La resina de poliuretano contenida preferentemente puede ser un aglutinante de autorreticulación y/o de reticulación externa. Preferentemente, la resina de poliuretano comprende grupos funcionales reactivos, mediante los que es posible una reticulación externa. En este caso, en la pintura de base acuosa pigmentada está contenido preferentemente al menos un agente de reticulación. En particular se trata en el caso de los grupos funcionales reactivos, mediante los que es posible una reticulación externa, de grupos hidroxilo. De manera especialmente ventajosa pueden usarse en el marco del procedimiento de acuerdo con la invención resinas de poliuretano polihidroxifuncionales. Esto significa que la resina de poliuretano contiene en promedio más de un grupo hidroxilo por molécula.

La preparación de la resina de poliuretano se efectúa según los métodos habituales de la química de polímeros. A este respecto se hace referencia, por ejemplo, a la polimerización de poliisocianatos y polioles hasta dar poliuretanos y la polimerización por injerto que sigue después preferentemente con compuestos olefinicamente insaturados. Estos métodos son conocidos para el experto en la materia y pueden adaptarse individualmente. Pueden desprenderse procedimientos de preparación y condiciones de reacción a modo de ejemplo del documento de patente europeo EP 0521 928 B1, página 2, línea 57 a página 8, línea 16.

La resina de poliuretano contenida preferentemente posee, por ejemplo, un número hidroxilo de 0 a 250 mg de KOH/g, en particular no obstante de 20 a 150 mg de KOH/g. El índice de acidez de la resina de poliuretano se sitúa preferentemente en de 5 a 200 mg de KOH/g, en particular de 10 a 40 mg de KOH/g. El número hidroxilo se determina en el marco de la presente invención según la norma DIN 53240.

El contenido de resina de poliuretano se sitúa preferentemente entre el 5 y el 80 % en peso, de manera especialmente preferente entre el 8 y el 70 % en peso y de manera especialmente preferente entre el 10 y el 60 % en peso, en cada caso con respecto al cuerpo sólido de formación de película de la pintura de base.

Independientemente de que en el marco de la presente invención se mencionen de manera posicional tanto poliuretanos (también denominados resinas de poliuretano), como poli(met)acrilatos de poliuretano, se cumple que la expresión poliuretanos comprende como preámbulo los poli(met)acrilatos de poliuretano. Si en un punto del texto determinado, por tanto, no se diferencia entre ambas clases de polímero, sino que se menciona únicamente la expresión poliuretano o resina de poliuretano, se cumplen como comprendidas ambas clases de polímero.

Por cuerpo sólido de formación de película, que se corresponde por último con la proporción de aglutinante, debe entenderse la proporción en peso no volátil de la pintura de base sin pigmentos y dado el caso rellenos. El cuerpo sólido de formación de película puede determinarse de la siguiente forma: Una muestra de la pintura de base acuosa pigmentada (alrededor de 1 g) se mezcla con 50 a 100 veces la cantidad de tetrahidrofurano y después se agita durante alrededor de 10 minutos. A continuación se eliminan por filtración los pigmentos no solubles y dado el caso rellenos, se enjuaga el residuo con un poco de THF y del filtrado así obtenido se retira el THF en un evaporador de rotación. El residuo del filtrado se seca durante dos horas a 120 °C y el cuerpo sólido de formación de película resultante a este respecto se equilibra.

La suma sobre los porcentajes porcentuales en peso, con respecto al peso total de la pintura de base acuosa pigmentada, de todas las resinas de poliuretano asciende preferentemente a del 2 al 40 % en peso, de manera especialmente preferente del 2,5 al 30 % en peso y de manera muy especialmente preferente del 3 al 20 % en peso.

Además, preferentemente está contenido un espesante. Como espesantes son adecuados espesantes inorgánicos del grupo de los filosilicatos. Además de los espesantes inorgánicos pueden usarse, no obstante, también uno o varios espesantes orgánicos. Estos se seleccionan con preferencia del grupo compuesto por espesantes de copolímeros de ácido (met)acrílico-(met)acrilato, tal como por ejemplo el producto comercial Rheovis AS S130 (BASF) y espesantes de poliuretano, tal como por ejemplo el producto comercial Rheovis PU 1250 (BASF). Los espesantes usados son distintos de los aglutinantes usados.

Además, la pintura de base acuosa pigmentada puede contener además al menos un aditivo. Son ejemplos de aditivos de este tipo sales que se pueden descomponer térmicamente sin residuo o esencialmente sin residuo, resinas, que

5 pueden curarse físicamente, térmicamente y/o con radiación actínica y son distintas de los polímeros descritos anteriormente, como aglutinantes, agentes de reticulación adicionales, disolventes orgánicos, diluyentes reactivos, pigmentos transparentes, rellenos, colorantes solubles desde el punto de vista de la dispersión molecular, nanopartículas, agentes fotoprotectores, antioxidantes, desgasificantes, emulsionantes, aditivos de deslizamiento, agentes inhibidores de la polimerización, iniciadores para polimerizaciones por radicales, agentes adherentes, agentes niveladores, coadyuvantes de formación de película, agentes de control del escurrimiento (SCA, por sus siglas en inglés), retardantes de llama, inhibidores de la corrosión, ceras, desecantes, biocidas y agentes matificantes. Pueden estar contenidos también espesantes tales como espesantes inorgánicos del grupo de los filosilicatos o espesantes orgánicos tales como espesantes de copolímeros de ácido (met)acrílico-(met)acrilato o también espesantes poliuretánicos, que son distintos de los aglutinantes usados.

10 Se conocen aditivos adecuados del tipo mencionado al principio, por ejemplo, por

- la solicitud de patente alemana DE 199 48 004 A1, página 14, línea 4, a página 17, línea 5,
- la patente alemana DE 100 43 405 C1, columna 5, párrafos [0031] a [0033].

Se usan en las cantidades habituales y conocidas.

15 El contenido de cuerpos sólidos de las pinturas de base de acuerdo con la invención puede variar en función de los requisitos de cada caso. En primera línea, el contenido de cuerpos sólidos se guía según la viscosidad requerida para la aplicación, en particular aplicación de pulverización, de modo que puede ser ajustado por el experto en la materia basándose en su conocimiento técnico general, dado el caso con ayuda de pocos ensayos de orientación.

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

Por contenido de cuerpos sólidos (proporción no volátil) debe entenderse la proporción en peso que queda en condiciones establecidas durante la evaporación como residuo. En la presente solicitud se determina el cuerpo sólido, a no ser que se indique explícitamente lo contrario, según la norma DIN EN ISO 3251. Para ello se evapora la pintura de base durante 60 minutos a 130 °C.

25 Este método de ensayo, a no ser que se indique lo contrario, se utiliza asimismo para determinar por ejemplo la proporción de distintos componentes de la pintura de base en el peso total de la pintura de base. De este modo puede determinarse correspondientemente, por ejemplo, el cuerpo sólido de una dispersión de una resina de poliuretano, que debe asignarse a la pintura de base, para calcular la proporción de esta resina de poliuretano en la composición total.

30 La pintura de base de acuerdo con la invención es acuosa. El término "acuoso" es conocido por el experto en la materia en este contexto. Se hace referencia en principio a una pintura de base, que no es exclusivamente a base de disolventes orgánicos, es decir, no contiene exclusivamente como disolventes los que son de base orgánica, sino que contiene, al contrario, como disolvente una proporción significativa de agua. Preferentemente, "acuoso" en el marco de la presente invención debe entenderse de tal modo que el respectivo agente de recubrimiento, en particular la pintura de base, presenta una proporción de al menos el 40 % en peso, preferentemente al menos el 50 % en peso, de manera muy especialmente preferente al menos el 60 % en peso de agua, en cada caso con respecto a la cantidad total de los disolventes contenidos (es decir, agua y disolventes orgánicos). Entre ellos preferentemente la proporción de agua asciende a del 40 al 90 % en peso, en particular del 50 al 80 % en peso, de manera especialmente muy preferente del 60 al 75 % en peso, en cada caso con respecto a la cantidad total de los disolventes contenidos.

40 La preparación de las pinturas de base usadas de acuerdo con la invención puede efectuarse con el uso de los procedimientos de mezclado y unidades de mezclado habituales y conocidos para la preparación de pinturas de base.

El procedimiento de acuerdo con la invención y el acabado de pintura multicapa de acuerdo con la invención

Un aspecto adicional de la presente invención es un procedimiento para la preparación de un acabado de pintura multicapa, en el cual

- 45
- (1) una pintura de base acuosa pigmentada se aplica sobre un sustrato,
 - (2) a partir de la pintura aplicada en el paso (1) se forma una película polimérica,
 - (3) sobre la capa de pintura de base así obtenida se aplica una pintura transparente y a continuación
 - (4) se cura la capa de pintura de base junto con la capa de pintura transparente,

- que está caracterizado por que en el paso (1) se usa una pintura de base de acuerdo con la invención o una pintura de base que contiene al menos un producto de reacción de acuerdo con la invención. Todas las realizaciones mencionadas anteriormente por lo que respecta al producto de reacción de acuerdo con la invención y de la pintura de base acuosa pigmentada de acuerdo con la invención se aplican también para el procedimiento de acuerdo con la invención. Esto se cumple en particular también para todas las características preferentes, especialmente preferentes y muy especialmente preferentes.
- 5 El procedimiento en cuestión se usa preferentemente para la preparación de acabados de pintura multicapa colorantes, acabados de pintura transmisores de efecto y acabados de pintura colorantes y transmisores de efecto.
- 10 La aplicación de la pintura de base acuosa pigmentada usada de acuerdo con la invención se efectúa habitualmente sobre sustratos de metal o de plásticos tratados previamente con rellenos o rellenos de imprimación. Dado el caso, la pintura de base en cuestión puede aplicarse también directamente sobre el fondo de pintura.
- Si debiera recubrirse un sustrato de metal, este se recubre antes de la aplicación del relleno o relleno de imprimación preferentemente además con un acabado de pintura de electroinmersión.
- 15 Si se recubre un sustrato de plástico, el mismo es preferentemente también tratado previamente antes de la aplicación del relleno o relleno de imprimación. Los procedimientos empleados para ello con la mayor frecuencia son el flameado, el tratamiento con plasma y la descarga de corona. Preferentemente se usa el flameado.
- 20 La aplicación de la pintura de base acuosa pigmentada de acuerdo con la invención sobre sustratos de metal descritos al igual que antes prerrecubiertos con acabados de pintura de electroinmersión y/o rellenos puede efectuarse en los espesores de capa habituales en el marco de la industria automovilística en el intervalo de, por ejemplo, 5 a 100 micrómetros, preferentemente 5 a 60 micrómetros. A este respecto se emplean métodos de aplicación por pulverización, tales como por ejemplo pulverización por aire comprimido, pulverización sin aire, alta rotación, aplicación por pulverización electrostática (ESTA), dado el caso junto con aplicación por pulverización en caliente tal como por ejemplo *Hot-Air-Heisssspritzen* (pulverización en caliente de aire caliente).
- 25 Después de la aplicación de la pintura de base acuosa pigmentada, esta puede secarse según métodos conocidos. Por ejemplo, las pinturas de base (1-componente), que son preferentes, se evaporan a temperatura ambiente de 1 a 60 minutos y posteriormente se secan preferentemente a temperaturas dado el caso ligeramente elevadas de 30 a 90 °C. Por evaporación y secado debe entenderse en el marco de la presente invención una ventilación de salida de disolventes orgánicos y/o agua, por lo que la pintura está más seca, pero aún no se cura o aún no se forma una película de pintura completamente reticulada.
- 30 Después se aplica una pintura transparente habitual en el mercado según métodos asimismo comunes, situándose los espesores de capa, a su vez, en los intervalos comunes, por ejemplo de 5 a 100 micrómetros.
- Después de la aplicación de la pintura transparente, esta puede airearse a temperatura ambiente durante por ejemplo 1 a 60 minutos y dado el caso secarse. Entonces se endurece la pintura transparente junto con la pintura de base pigmentada aplicada. A este respecto tienen lugar, por ejemplo, reacciones de reticulación, por lo que se prepara un acabado de pintura multicapa de acuerdo con la invención colorante y/o transmisor de efecto sobre un sustrato. El curado se efectúa preferentemente de manera térmica a temperaturas de 60 a 200 °C. Como pinturas de base de curado térmico se prefieren las que contienen como aglutinante adicional una resina de poliuretano y como agente de reticulación una resina de aminoplasto o un poliisocianato bloqueado o no bloqueado, preferentemente una resina de aminoplasto. De entre las resinas de aminoplasto se prefieren las resinas de melamina.
- 35 En una forma de realización especial, el procedimiento para la preparación de un acabado de pintura multicapa comprende las siguientes etapas:
- preparación de una capa de pintura de electroinmersión curada sobre el sustrato metálico mediante la aplicación electroforética de una pintura de electroinmersión sobre el sustrato y posterior curado de la pintura de electroinmersión,
- 45 preparación (i) de una capa de pintura de base o (ii) de varias capas de pintura de base directamente consecutivas sobre la capa de pintura de electroinmersión curada mediante (i) la aplicación de una pintura de base acuosa directamente sobre la capa de pintura de electroinmersión o (ii) la aplicación directamente consecutiva de varias pinturas de base sobre la capa de pintura de electroinmersión,
- 50 preparación de una capa de pintura transparente directamente sobre (i) la capa de pintura de base o (ii) la capa de pintura de base más superior mediante la aplicación de una pintura transparente directamente sobre (i) la una capa de pintura de base o (ii) la capa de pintura de base más superior,

siendo (i) la una pintura de base o (ii) de al menos una de las pinturas de base una pintura de base de acuerdo con la invención,

curado conjunto de la capa de pintura de base (i) o de las capas de pintura de base (ii) así como de la capa de pintura transparente.

5 En la forma de realización mencionada en último lugar se prescinde, por tanto, en comparación con los procedimientos estándar descritos antes de la aplicación y el curado independiente de un relleno común. En lugar de ello se curan
 10 juntas todas las capas aplicadas sobre la capa de pintura de electroinmersión, por lo que la totalidad del proceso se diseña de manera claramente económica. A pesar de ello, de esta manera y en particular mediante el uso de una pintura de base de acuerdo con la invención que contiene un producto de reacción de acuerdo con la invención resulta
 la construcción de acabados de pintura multicapa, que presentan una estabilidad mecánica y adherencia excelentes y con ello son especialmente excelentes desde el punto de vista tecnológico.

15 La aplicación de un agente de recubrimiento directamente sobre un sustrato o directamente sobre una capa de recubrimiento preparada anteriormente se entiende como sigue. El agente de recubrimiento respectivo se aplica de tal modo que la capa de recubrimiento preparada a partir de ello está dispuesta sobre el sustrato (la otra capa de recubrimiento) y está en contacto directo con el sustrato (la otra capa de recubrimiento). Entre capa de recubrimiento y sustrato (otra capa de recubrimiento) no está dispuesta, por tanto, en particular ninguna otra capa. Sin la indicación de directo, la capa de recubrimiento aplicada está dispuesta concretamente sobre el sustrato (la otra capa), aunque no tiene que estar presente necesariamente un contacto directo. En particular pueden estar dispuestas entremedias
 20 capas adicionales. En el marco de la presente invención se aplica, por tanto, lo siguiente. Si no se indica ninguna especificación de directo, aparentemente no se proporciona ninguna limitación a directo.

El recubrimiento de sustratos de plástico se efectúa básicamente de manera análoga a la de sustratos de metal. No obstante, se cura en este caso en general a temperaturas más bajas de 30 a 90 °C. Se prefiere, por tanto, el uso de pinturas transparentes de dos componentes. Además, se usan en este contexto preferentemente pinturas de base, que contienen como aglutinantes una resina de poliuretano, pero ningún reticulante.

25 Con ayuda del procedimiento de acuerdo con la invención pueden pintarse sustratos metálicos y no metálicos, en particular sustratos de plástico, con preferencia carrocerías de automóviles o partes de las mismas.

El procedimiento de acuerdo con la invención puede usarse, además, para el acabado de pintura doble en el acabado de pintura OEM. Por ello se entiende que un sustrato que se recubrió con ayuda del procedimiento de acuerdo con la invención se pinta una segunda vez, asimismo con ayuda del procedimiento de acuerdo con la invención.

30 La invención se refiere, además, a acabados de pintura multicapa, que pueden prepararse según el procedimiento descrito anteriormente. Estos acabados de pintura multicapa deben denominarse a continuación acabados de pintura multicapa.

35 Todas las realizaciones mencionadas anteriormente por lo que respecta al producto de reacción de acuerdo con la invención y de la pintura de base acuosa pigmentada se aplican correspondientemente también para el acabado de pintura multicapa en cuestión así como para el procedimiento de acuerdo con la invención. Esto se cumple en particular también para todas las características preferentes, especialmente preferentes y muy especialmente preferentes.

Preferentemente se trata en el caso de los acabados de pintura multicapa de acuerdo con la invención de acabados de pintura multicapa colorantes, acabados de pintura transmisores de efecto y acabados de pintura colorantes y transmisores de efecto.

40 Un aspecto adicional de la invención se refiere al procedimiento de acuerdo con la invención, tratándose en el caso del sustrato en cuestión del paso (1) de un acabado de pintura multicapa, que posee puntos defectuosos. En el caso de este acabado de pintura multicapa de sustrato, que tiene puntos defectuosos, se trata, por tanto, de un acabado de pintura original, que debe mejorarse o pintarse completamente por encima.

45 El procedimiento de acuerdo con la invención es adecuado, por tanto, para la mejora de puntos defectuosos sobre acabados de pintura multicapa (reparación). Como puntos defectuosos o defectos de película se denominan en general trastornos sobre y en el recubrimiento, que generalmente se denominan según su forma o su aspecto. El experto en la materia conoce una pluralidad de posibles tipos de dichos defectos de película. Estos se describen, por ejemplo, en Römpp-Lexikon Lacke y Druckfarben, Georg Thieme Verlag, Stuttgart, Nueva York, 1998, página 235, "Filmfehler".

50 Los acabados de pintura multicapa preparados con ayuda del procedimiento de acuerdo con la invención pueden presentar, asimismo, puntos defectuosos de este tipo. En una forma de realización preferente del procedimiento de acuerdo con la invención se trata en el caso del sustrato del paso (1), por tanto, de un acabado de pintura multicapa

de acuerdo con la invención que presenta puntos defectuosos.

5 Estos acabados de pintura multicapa se preparan preferentemente en carrocerías de automóviles o partes de los mismos con ayuda del procedimiento de acuerdo con la invención mencionado anteriormente en el marco del acabado de pintura de series de automóviles. Si tales puntos defectuosos aparecen directamente después de que se efectúe el acabado de pintura OEM, se mejoran de este modo estos directamente. Se habla, por tanto, también de acabado de pintura de reparación de automóviles OEM. Si solo han de mejorarse pequeños puntos defectuosos, no se pinta por encima completamente toda la carrocería (acabado de pintura doble), sino solo el denominado "spot" (punto). El último proceso se denomina "spot repair" (reparación de punto). Es especialmente preferente, por tanto, el uso del procedimiento de acuerdo con la invención para la mejora de puntos defectuosos en acabados de pintura multicapa de acuerdo con la invención (acabados de pintura originales) en el acabado de pintura de reparación de automóviles OEM.

15 Siempre y cuando en el marco de la presente invención se hable del ámbito del acabado de pintura de reparación de automóviles, es decir, que se trate, por tanto, de la mejora de puntos defectuosos, y a este respecto como sustrato se mencione un acabado de pintura multicapa, que posee puntos defectuosos, se hace referencia con ello evidentemente a que este acabado de pintura multicapa de sustrato con puntos defectuosos (acabado de pintura original) está dispuesto por regla general sobre un sustrato de metal descrito anteriormente o un sustrato de plástico.

20 Para que el punto mejorado no se diferencie en color del resto del acabado de pintura original, se prefiere que la pintura de base acuosa usada en el paso (1) del procedimiento de acuerdo con la invención para la mejora de puntos defectuosos sea la misma que la que se usó para la preparación del acabado de pintura multicapa de sustrato con puntos defectuosos (acabado de pintura original).

25 Las realizaciones mencionadas anteriormente por lo que respecta al producto de reacción de acuerdo con la invención y de la pintura de base pigmentada acuosa se aplican, por tanto, también para el uso en cuestión del procedimiento de acuerdo con la invención para la mejora de puntos defectuosos sobre un acabado de pintura multicapa. Esto se cumple en particular también para todas las características preferentes, especialmente preferentes y muy especialmente preferentes mencionadas. Se prefiere, además, que en el caso de los acabados de pintura multicapa de acuerdo con la invención que van a mejorarse se trate de acabados de pintura multicapa colorantes, acabados de pintura transmisores de efecto y acabados de pintura colorantes y transmisores de efecto.

30 Los puntos defectuosos descritos anteriormente sobre el acabado de pintura multicapa de acuerdo con la invención pueden mejorarse con la ayuda del procedimiento de acuerdo con la invención descrito anteriormente. Para ello puede rectificarse en primer lugar la superficie que va a mejorarse del acabado de pintura multicapa. Preferentemente, el rectificado se realiza de tal modo que del acabado de pintura original se lijando se rectifica parcialmente o se rectifica solo el acabado de pintura de base y el acabado de pintura transparente, aunque no se rectifica la capa de relleno y la capa de imprimación dispuestas por regla general por debajo. De esta manera puede prescindirse en la reparación en particular de la nueva aplicación de imprimaciones y rellenos de imprimación especiales. Esta forma de rectificación ha dado buenos resultados en particular en el ámbito del acabado de pintura de reparación de automóviles OEM, dado que en este caso, al contrario que la reparación en un taller, por regla general aparecen solo puntos defectuosos en la zona de capa de la pintura de base y/o pintura transparente, aunque no se originan en particular puntos defectuosos en la zona de las capas de relleno y de imprimación dispuestas por debajo. Se encuentran puntos defectuosos en las últimas capas más probablemente en el ámbito de la reparación en talleres. Se mencionan a modo de ejemplo daños en la pintura como arañazos, que se generan por ejemplo mediante influencias mecánicas y llegan a menudo hasta la superficie del sustrato (sustrato de metal o de plástico).

45 Tras la rectificación se efectúa la aplicación de la pintura de base acuosa pigmentada sobre el punto defectuoso en el acabado de pintura original mediante atomización neumática. Después de la aplicación de la pintura de base acuosa pigmentada, esta puede secarse según métodos conocidos. Por ejemplo, la pintura de base puede secarse a temperatura ambiente durante 1 a 60 minutos y, a continuación, secarse a temperaturas dado el caso ligeramente elevadas de 30 a 80 °C. Por evaporación y secado debe entenderse en el marco de la presente invención una ventilación de salida de disolventes orgánicos y/o agua, por lo que la pintura aún no se ha curado por completo. En el marco de la presente invención se prefiere que la pintura de base contenga como aglutinante una resina de poliuretano y como agente de reticulación una resina de aminoplasto, preferentemente una resina de melamina.

50 A continuación se aplica una pintura transparente habitual en el mercado según métodos asimismo comunes. Después de la aplicación de la pintura transparente, esta puede airearse a temperatura ambiente durante por ejemplo 1 a 60 minutos y dado el caso secarse. Entonces se endurece la pintura transparente junto con la pintura de base pigmentada aplicada.

55 En el caso del denominado horneado a baja temperatura, el curado se efectúa con preferencia a temperaturas de 20 a 90 °C. En este caso se usan preferentemente pinturas transparentes de dos componentes. Si, como se describió antes, se usa como aglutinante adicional una resina de poliuretano y como agente de reticulación una resina de

aminoplasto, se produce a estas temperaturas en la capa de pintura de base solo una reticulación baja mediante la resina de aminoplasto. Además de su función como agente de curado, la resina de aminoplasto sirve en este sentido también para la plastificación y puede favorecer en la humectación del pigmento. Además de las resinas de aminoplasto, pueden usarse también isocianatos no bloqueados. Estos reticulan dependiendo del tipo de isocianato usado ya a temperaturas a partir de los 20 °C.

En este caso del denominado horneado a alta temperatura, el curado se efectúa a temperaturas de 130 a 150 °C. Aquí se usan tanto pinturas de un componente como de dos componentes. Si, como se describió antes, se usa como aglutinante adicional una resina de poliuretano y como agente de reticulación una resina de aminoplasto, se produce a estas temperaturas en la capa de pintura de base una reticulación mediante la resina de aminoplasto.

En el marco de la mejora de puntos defectuosos sobre acabados de pintura multicapa, es decir, por tanto, cuando el sustrato representa un acabado de pintura que presenta puntos defectuosos, preferentemente un acabado de pintura multicapa que presenta puntos defectuosos de acuerdo con la invención, se emplea preferentemente el horneado a baja temperatura.

Un aspecto adicional de la presente invención es el uso del producto de reacción de acuerdo con la invención en pinturas de base acuosas pigmentadas para la mejora de la estabilidad mecánica, en particular de la resistencia a desprendimiento de rocas.

La calidad de la resistencia a desprendimiento de rocas puede determinarse mediante la prueba de desprendimiento de rocas según la norma DIN 55966-1. En general se prepara un acabado de pintura multicapa sobre una chapa de acero recubierta con un acabado de pintura de electroinmersión mediante la aplicación de una pintura de base y pintura transparente y un posterior curado. La evaluación posterior se efectúa según la norma DIN EN ISO 20567-1, significando los valores más bajos una mejor resistencia a desprendimiento de rocas.

A continuación se explica la invención mediante ejemplos.

Ejemplos

Determinación del peso molecular promedio en peso:

El peso molecular promedio en número se determinó por medio de ósmosis de presión de vapor. Se midió por medio de un osmómetro de presión de vapor (modelo 10.00, empresa Knauer) en series de concentraciones del componente que va a investigarse en tolueno a 50 °C con benzofenona como sustancia de calibración para determinar la constante de calibración experimental del aparato de medición usado (según E. Schröder, G. Müller, K.-F. Arndt, "Leitfaden der Polymercharakterisierung", AkademieVerlag, Berlin, páginas 47-54, 1982, habiéndose usado en él, no obstante, bencilo como sustancia de calibración).

Preparación de productos de reacción (ER) de acuerdo con la invención así como para la comparación de productos de reacción (VR) usados:

ER1:

En un reactor de acero inoxidable de 4 l, equipado con agitador de ancla, termómetro, radiador de vehículo, termómetro para la medición de la temperatura en la parte superior, se calentaron 128,1 g de dianhídrido de ácido piromelítico (CAS No. 89-32-7, empresa Lonza) (0,5873 mol) y 2349,9 g de PoliTHF2000 lineal (empresa BASF SE) con un número OH (número OH determinación según la norma DIN 53240) de 56,1 mg de KOH/g (1,1750 mol) y 50,0 g de ciclohexano en presencia de 2,0 g de óxido de di-n-butilestaño (Axion® CS 2455, empresa Chemtura) hasta una temperatura del producto de 130 °C y se mantuvo a esta temperatura.

Después de alrededor de tres horas, la preparación de reacción era transparente y se determinó un número ácido por primera vez. La preparación se mantuvo durante tres horas más a 130 °C, hasta que el índice de acidez fue de 26,3 mg KOH/g (teoría: 26,6 mg de KOH/g). El ciclohexano se separó por destilación a 130 °C al vacío y con agitación. Por medio de cromatografía de gases se determinó un ciclohexano - contenido inferior al 0,15 % en peso.

El polímero líquido inicialmente a temperatura ambiente comienza a cristalizar después de tres días. El polímero sólido puede fundirse ligeramente a una temperatura de 80 °C y permanece líquido también a temperatura ambiente durante al menos dos horas, de modo que puede agregarse en este estado fácilmente a una formulación de pintura.

Contenido de sólidos (130 °C, 60 min, 1 g): 99,9 %

Índice de acidez: 26,3 mg de KOH/g

Peso molecular promedio en número (ósmosis de presión de vapor): 4100 g/mol

Viscosidad (resina : butilglícol (empresa BASF SE) = 2 : 1): 3100 mPa·s,

ES 2 773 542 T3

(medida a 23 °C con un viscosímetro de rotación de la empresa Brookfield, tipo CAP 2000+, husillo 3, velocidad de cizalladura: 2500 s⁻¹)

ER2:

5 En un reactor de acero inoxidable de 4 l, equipado con agitador de ancla, termómetro, radiador de vehículo, termómetro para la medición de la temperatura en la parte superior, se calentaron 89,8 g de dianhídrido de ácido piromelítico (CAS No. 89-32-7, empresa Lonza) (0,4117 mol) y 2388,2 g de PoliTHF2900 lineal (Terathane® 2900, empresa Invista) con un número OH (número OH determinación según la norma DIN 53240) de 38,7 mg de KOH/g (0,8235 mol) y 20,0 g de ciclohexano en presencia de 2,0 g de óxido de di-n-butilestaño (Axion® CS 2455, empresa Chemtura) hasta una temperatura del producto de 130 °C y se mantuvo a esta temperatura.

10 Después de alrededor de cuatro horas, la preparación de reacción era transparente y se determinó un número ácido por primera vez. La preparación se mantuvo durante tres horas más a 130 °C, hasta que el índice de acidez fue de 19,0 mg KOH/g (teoría: 18,6 mg de KOH/g). El ciclohexano se separó por destilación a 130 °C al vacío y con agitación. Por medio de cromatografía de gases se determinó un ciclohexano - contenido inferior al 0,1 % en peso.

15 El polímero líquido inicialmente a temperatura ambiente comienza a cristalizar después de dos días. El polímero sólido puede fundirse ligeramente a una temperatura de 80 °C y permanece líquido también a temperatura ambiente durante al menos dos horas, de modo que puede agregarse en este estado fácilmente a una formulación de pintura.

Contenido de sólidos (130 °C, 60 min, 1 g): 100,0 %

Índice de acidez: 19,0 mg de KOH/g

20 Peso molecular promedio en número (ósmosis de presión de vapor): 5800 g/mol

Viscosidad (resina : butilglicol (empresa BASF SE) = 2 : 1): 7500 mPa·s,

(medida a 23 °C con un viscosímetro de rotación de la empresa Brookfield, tipo CAP 2000+, husillo 3, velocidad de cizalladura: 1250 s⁻¹)

ER3:

25 En un reactor de acero inoxidable de 4 l, equipado con agitador de ancla, termómetro, radiador de vehículo, termómetro para la medición de la temperatura en la parte superior, se calentaron 285,3 g de anhídrido de ácido 4,4'-(4,4'-isopropilidendifenoxi)bis-(ftálico) (CAS No. 38103-06-9, empresa Changzhou Sunlight Pharmaceutical Co.) (0,5481 mol) y 2192,7 g de PoliTHF2000 lineal (empresa BASF SE) con un número OH (número OH determinación según la norma DIN 53240) de 56,1 mg de KOH/g (1,0963 mol) y 20,0 g de ciclohexano en presencia de 2,0 g de óxido de di-n-butilestaño (Axion® CS 2455, empresa Chemtura) hasta una temperatura del producto de 130 °C y se mantuvo a esta temperatura.

35 Después de alrededor de cuatro horas, la preparación de reacción era transparente y se determinó un número ácido por primera vez. La preparación se mantuvo durante tres horas más a 130 °C, hasta que el índice de acidez fue de 24,6 mg KOH/g (teoría: 24,8 mg de KOH/g). El ciclohexano se separó por destilación a 130 °C al vacío y con agitación. Por medio de cromatografía de gases se determinó un ciclohexano - contenido inferior al 0,15 % en peso.

El polímero líquido inicialmente a temperatura ambiente comienza a cristalizar después de pocas horas. El polímero sólido puede fundirse ligeramente a una temperatura de 80 °C y permanece líquido también a temperatura ambiente durante al menos dos horas, de modo que puede agregarse en este estado fácilmente a una formulación de pintura.

40 Contenido de sólidos (130 °C, 60 min, 1 g): 99,9 %

Índice de acidez: 24,6 mg de KOH/g

Peso molecular promedio en número (ósmosis de presión de vapor): 4300 g/mol

Viscosidad (resina : butilglicol (empresa BASF SE) = 2 : 1): 135 mPa·s,

45 (medida a 23 °C con un viscosímetro de rotación de la empresa Brookfield, tipo CAP 2000+, husillo 3, velocidad de cizalladura: 10000 s⁻¹)

ER4:

50 En un reactor de acero inoxidable de 4 l, equipado con agitador de ancla, termómetro, radiador de vehículo, termómetro para la medición de la temperatura en la parte superior, se calentaron 178,3 g de anhídrido de ácido 4,4'-oxidiftálico (CAS No. 1823-59-2, empresa Changzhou Sunlight Pharmaceutical Co.) (0,5748 mol) y 2299,7 g de PoliTHF2000 lineal (empresa BASF SE) con un número OH (número OH determinación según la norma DIN 53240) de 56,1 mg de KOH/g (1,1498 mol) y 20,0 g de ciclohexano en presencia de 2,0 g de óxido de di-n-butilestaño (Axion® CS 2455, empresa Chemtura) hasta una temperatura del producto de 130 °C y se mantuvo a esta temperatura.

Después de alrededor de cuatro horas, la preparación de reacción era transparente y se determinó un número ácido por primera vez. La preparación se mantuvo durante tres horas más a 130 °C, hasta que el índice de acidez fue de 26,2 mg KOH/g (teoría: 26,0 mg de KOH/g). El ciclohexano se separó por destilación a 130 °C al vacío y con agitación. Por medio de cromatografía de gases se determinó un ciclohexano - contenido inferior al 0,1 % en peso.

- 5 El polímero líquido inicialmente a temperatura ambiente comienza a cristalizar después de un día. El polímero sólido puede fundirse ligeramente a una temperatura de 80 °C y permanece líquido también a temperatura ambiente durante al menos dos horas, de modo que puede agregarse en este estado fácilmente a una formulación de pintura.

Contenido de sólidos (130 °C, 60 min, 1 g): 100,0 %

Índice de acidez: 26,2 mg de KOH/g

- 10 Peso molecular promedio en número (ósmosis de presión de vapor): 4100 g/mol

Viscosidad (resina : butilglicol (empresa BASF SE) = 2 : 1): 5200 mPa·s,

(medida a 23 °C con un viscosímetro de rotación de la empresa Brookfield, tipo CAP 2000+, husillo 3, velocidad de cizalladura: 1250 s⁻¹)

ER5:

- 15 En un reactor de acero inoxidable de 4 l, equipado con agitador de ancla, termómetro, radiador de vehículo, termómetro para la medición de la temperatura en la parte superior, se calentaron 115,8 g de dianhídrido de ácido 1,2,3,4-ciclobutanotetracarboxílico (CAS No. 4415-87-6, empresa Syntho Chemicals) (0,5905 mol) y 2362,2 g de PoliTHF2000 lineal (empresa BASF SE) con un número OH (número OH determinación según la norma DIN 53240) de 56,1 mg de KOH/g (1,1811 mol) y 20,0 g de ciclohexano en presencia de 2,0 g de óxido de di-n-butilestaño (Axion® CS 2455, empresa Chemtura) hasta una temperatura del producto de 130 °C y se mantuvo a esta temperatura.

- 25 Después de alrededor de tres horas, la preparación de reacción era transparente y se determinó un número ácido por primera vez. La preparación se mantuvo durante tres horas más a 130 °C, hasta que el índice de acidez fue de 26,4 mg KOH/g (teoría: 26,7 mg de KOH/g). El ciclohexano se separó por destilación a 130 °C al vacío y con agitación. Por medio de cromatografía de gases se determinó un ciclohexano - contenido inferior al 0,15 % en peso.

El polímero líquido inicialmente a temperatura ambiente comienza a cristalizar después de un día. El polímero sólido puede fundirse ligeramente a una temperatura de 80 °C y permanece líquido también a temperatura ambiente durante al menos dos horas, de modo que puede agregarse en este estado fácilmente a una formulación de pintura.

Contenido de sólidos (130 °C, 60 min, 1 g): 99,9 %

- 30 Índice de acidez: 26,4 mg de KOH/g

Peso molecular promedio en número (ósmosis de presión de vapor): 4100 g/mol

Viscosidad (resina : butilglicol (empresa BASF SE) = 2 : 1): 3300 mPa·s,

(medida a 23 °C con un viscosímetro de rotación de la empresa Brookfield, tipo CAP 2000+, husillo 3, velocidad de cizalladura: 2500 s⁻¹)

- 35 **ER6:**

- 40 En un reactor de acero inoxidable de 4 l, equipado con agitador de ancla, termómetro, radiador de vehículo, termómetro para la medición de la temperatura, se calentaron 141,5 g de dianhídrido de ácido biciclo[2.2]oct-7-en-2,3,5,6-tetracarboxílico (CAS No. 1719-83-1, empresa SigmaAldrich) (0,57 mol) y 2280,0 g de PoliTHF2000 lineal (empresa BASF SE) con un número OH (número OH determinación según la norma DIN 53240) de 56,1 mg de KOH/g (1,14 mol) y 20,0 g de ciclohexano en presencia de 2,0 g de óxido de di-n-butilestaño (Axion® CS 2455, empresa Chemtura) hasta una temperatura del producto de 130 °C y se mantuvo a esta temperatura.

- 45 Después de alrededor de tres horas, la preparación de reacción era transparente y se determinó un número ácido por primera vez. La preparación se mantuvo durante tres horas más a 130 °C, hasta que el índice de acidez fue de 25,9 mg KOH/g (teoría: 26,4 mg de KOH/g). El ciclohexano se separó por destilación a 130 °C al vacío y con agitación. Por medio de cromatografía de gases se determinó un ciclohexano - contenido inferior al 0,15 % en peso.

El polímero líquido inicialmente a temperatura ambiente comienza a cristalizar después de un día. El polímero sólido puede fundirse ligeramente a una temperatura de 80 °C y permanece líquido también a temperatura ambiente durante al menos dos horas, de modo que puede agregarse en este estado fácilmente a una formulación de pintura.

- 50 Contenido de sólidos (130 °C, 60 min, 1 g): 99,9 %

Índice de acidez: 25,9 mg de KOH/g

Peso molecular promedio en número (ósmosis de presión de vapor): 4000 g/mol

Viscosidad (resina : butilglicol (empresa BASF SE) = 2 : 1): 3700 mPa·s,

(medida a 23 °C con un viscosímetro de rotación de la empresa Brookfield, tipo CAP 2000+, husillo 3, velocidad de

cizalladura: 2500 s⁻¹)

ER7:

5 En un reactor de acero inoxidable de 4 l, equipado con agitador de ancla, termómetro, radiador de vehículo, termómetro para la medición de la temperatura en la parte superior, se calentaron 180,8 g de dianhídrido de ácido benzofenonatetracarboxílico (CAS No. 2421-28-5, empresa SigmaAldrich) (0,561 mol) y 2244,0 g de PoliTHF2000 lineal (empresa BASF SE) con un número OH (número OH determinación según la norma DIN 53240) de 56,1 mg de KOH/g (1,112 mol) y 20,0 g de ciclohexano en presencia de 2,0 g de óxido de di-n-butilestaño (Axion® CS 2455, empresa Chemtura) hasta una temperatura del producto de 130 °C y se mantuvo a esta temperatura.

10 Después de alrededor de tres horas, la preparación de reacción era transparente y se determinó un número ácido por primera vez. La preparación se mantuvo durante tres horas más a 130 °C, hasta que el índice de acidez fue de 25,7 mg KOH/g (teoría: 26,0 mg de KOH/g). El ciclohexano se separó por destilación a 130 °C al vacío y con agitación. Por medio de cromatografía de gases se determinó un ciclohexano - contenido inferior al 0,15 % en peso.

15 El polímero líquido inicialmente a temperatura ambiente comienza a cristalizar después de un día. El polímero sólido puede fundirse ligeramente a una temperatura de 80 °C y permanece líquido también a temperatura ambiente durante al menos dos horas, de modo que puede agregarse en este estado fácilmente a una formulación de pintura.

Contenido de sólidos (130 °C, 60 min, 1 g): 99,9 %

Índice de acidez: 25,7 mg de KOH/g

Peso molecular promedio en número (ósmosis de presión de vapor): 4100 g/mol

20 Viscosidad (resina : butilglicol (empresa BASF SE) = 2 : 1): 4200 mPa·s, (medida a 23 °C con un viscosímetro de rotación de la empresa Brookfield, tipo CAP 2000+, husillo 3, velocidad de cizalladura: 2500 s⁻¹)

VR1:

25 Como producto de reacción sirvió un poliéster, preparado de acuerdo con el ejemplo D, columna 16, líneas 37 a 59 del documento DE 4009858 A, habiéndose usado como disolvente orgánico butilglicol en lugar de butanol, es decir, estando contenidos como disolventes butilglicol y agua. La dispersión correspondiente del poliéster tiene un contenido de cuerpos sólidos del 60 % en peso.

Preparación de pinturas de base acuosas

30 Por lo que respecta a los constituyentes de formulación indicados en las siguientes tablas y sus cantidades, debe tenerse en cuenta lo siguiente. Si se repite a un producto comercial o un protocolo de preparación descrito en otra parte, se hace referencia, independientemente de la designación principal seleccionada en cada caso del constituyente, es precisamente a este producto comercial o precisamente al producto preparado en el marco del protocolo de referencia.

35 Por tanto, si un constituyente de formulación posee la designación principal "resina de melamina-formaldehído" y se indica para ello un producto comercial, se usa la resina de melamina-formaldehído exactamente como este producto comercial. Los constituyentes adicionales presentes dado el caso en el producto comercial tales como disolventes deben, por tanto, tenerse en cuenta cuando deben sacarse conclusiones sobre la cantidad de la sustancia activa (de la resina de melamina-formaldehído).

40 Si se remite, por tanto, para un constituyente de formulación a un protocolo de preparación y resulta en esta preparación, por ejemplo, una dispersión de polímero con un cuerpo sólido determinado, se usa precisamente esta dispersión. No es pertinente si como designación principal se eligió la expresión "dispersión de polímero" o únicamente la sustancia activa, por ejemplo "polímero", "poliéster" o "poliacrilato modificado con poliuretano". Esto debe tenerse en cuenta cuando deben sacarse conclusiones sobre la cantidad de la sustancia activa (del polímero).

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

45 **Preparación de una pintura de base al agua V1 no de acuerdo con la invención, que se puede aplicar directamente como capa colorante sobre el acabado de pintura de electroinmersión catódico (KTL).**

50 Los componentes enumerados en la Tabla A en "fase acuosa" se agitaron conjuntamente en el orden indicado hasta dar una mezcla acuosa. En la siguiente etapa se preparó a partir de los componentes enumerados en "fase orgánica" una mezcla orgánica. La mezcla orgánica se añadió a la mezcla acuosa. Después se agitó durante 10 minutos y se ajustó con ayuda de agua desionizada y amina de dimetiletanol hasta un valor de pH de 8 y una viscosidad de pulverización de 58 mPa·s a un esfuerzo de cizalladura de 1000 s⁻¹, medido con un viscosímetro de rotación (aparato

Rheomat RM 180 de la empresa Mettler-Toledo) a 23 °C.

Tabla A: Pintura de base al agua V1

| Componente | Partes en peso |
|---|----------------|
| Fase acuosa | |
| Solución acuosa de 3 % de silicato estratificado de sodio-litio-magnesio Laponite® RD (empresa Altana-Byk) y 3 % de Pluriol® P900 (empresa BASF SE) | 27 |
| Agua desionizada | 15,9 |
| Butilglicol (empresa BASF SE) | 3,5 |
| Poliacrilato modificado con poliuretano hidroxifuncional; preparado de acuerdo con la página 7, línea 55 a página 8, línea 23 del documento DE 4437535 A1 | 2,4 |
| Solución al 50 % en peso de Rheovis® PU 1250 (BASF SE) en butilglicol; agente reológico | 0,2 |
| VR1 | 2,5 |
| TMDD 50 % BG (empresa BASF SE), solución al 52 % de 2,4,7,9-tetrametil-5-decino-4,7-diol en butilglicol | 1,2 |
| Luwipal® 052 (empresa BASF SE), resina de melamina-formaldehído | 4,7 |
| Solución al 10 % de N,N-dimetiletanolamina (empresa BASF SE) en agua | 0,5 |
| Copolímero de injerto a base de poliuretano; preparado de manera análoga al documento DE 19948004 - A1 (página 27 - ejemplo 2) | 19,6 |
| Isopropanol (empresa BASF SE) | 1,4 |
| Byk-347® (empresa Altana-Byk) | 0,5 |
| Pluriol® P 900 (empresa BASF SE) | 0,3 |
| Tinuvin® 384-2 (empresa BASF SE) | 0,6 |
| Tinuvin® 123 (empresa BASF SE) | 0,3 |
| Pasta de negro de humo | 4,3 |
| Pasta azul | 11,4 |
| Suspensión de mica | 2,8 |
| Fase orgánica | |
| Pigmento de aluminio (empresa Altana-Eckart) | 0,3 |
| Butilglicol (empresa BASF SE) | 0,3 |
| Copolímero de injerto a base de poliuretano; preparado de manera análoga al documento DE 19948004 - A1 (página 27 - ejemplo 2) | 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 acrílica preparada de acuerdo con la solicitud de patente internacional WO 91/15528, la dispersión de aglutinante A, 12,5 partes en peso de Paliogen® Blau L 6482, 1,5 partes en peso de dimetiletanolamina (al 10 % en agua desionizada), 1,2 partes en peso de un poliéter habitual en el mercado (Pluriol® P900 de la empresa BASF SE) y 15 partes en peso de agua desionizada.

10 **Preparación de la pasta de negro de humo:**

- 15 La pasta de negro de humo se preparó a partir de 25 partes en peso de una dispersión de poliuretano acrílica preparada de acuerdo con la solicitud de patente internacional WO 91/15528, la dispersión de aglutinante A, 10 partes en peso de negro de humo, 0,1 partes en peso de metilsobutilcetona, 1,36 partes en peso de dimetiletanolamina (al 10 % en agua desionizada), 2 partes en peso de un poliéter habitual en el mercado (Pluriol® P900 de la empresa BASF SE) y 61,45 partes en peso de agua desionizada.

Preparación de la suspensión de mica:

- 20 La suspensión de mica se obtuvo mediante la mezcla por medio de un elemento agitador de 1,5 partes en peso de copolímero de injerto a base de poliuretano; preparada de manera análoga al documento DE 19948004 - A1 (página 27 - ejemplo 2) y 1,3 partes en peso de la mica habitual en el mercado Mearlin Ext. Fine Violet 539V de la empresa Merck.

Preparación de las pinturas de base al agua E1 - E7 de acuerdo con la invención, que se pueden aplicar como capa colorante sobre el acabado de pintura de electroinmersión catódico (KTL).

Las pinturas de base al agua E1 - E7 se prepararon de manera análoga a la Tabla A, habiéndose usado, no obstante, en lugar de VR1 el producto de reacción ER1 (pintura de base al agua E1), el producto de reacción ER2 (pintura de base al agua E2), el producto de reacción ER3 (pintura de base al agua E3), el producto de reacción ER4 (pintura de base al agua E4), el producto de reacción ER5 (pintura de base al agua E5), el producto de reacción ER6 (pintura de base al agua E6) o el producto de reacción ER7 (pintura de base al agua E7). A este respecto se usó, mediante la compensación de la cantidad de disolvente o mediante la consideración de los cuerpos sólidos del componente añadido, la misma proporción en cada caso del producto de reacción ER1 o ER2 - ER7.

Tabla B: Pinturas de base al agua V1, E1 - E7

| | Producto de reacción |
|----------------------------|----------------------|
| Pintura de base al agua V1 | VR1 |
| Pintura de base al agua E1 | ER1 |
| Pintura de base al agua E2 | ER2 |
| Pintura de base al agua E3 | ER3 |
| Pintura de base al agua E4 | ER4 |
| Pintura de base al agua E5 | ER5 |
| Pintura de base al agua E6 | ER6 |
| Pintura de base al agua E7 | ER7 |

Comparación entre las pinturas de base al agua V1 y E1 - E7

Resistencia a desprendimiento de rocas:

Para la determinación de la resistencia a desprendimiento de rocas se prepararon los acabados de pintura multicapa según el siguiente protocolo general:

Una chapa de acero recubierta con un KTL (acabado de pintura de electroinmersión catódico) de dimensiones 10 x 20 cm sirvió como sustrato.

Sobre esta chapa se aplicó neumáticamente en primer lugar la respectiva pintura de base (Tabla B) con un espesor de capa objetivo (espesor de capa de película seca) de 20 micrómetros. Después de 1 min de aireación de la pintura de base a temperatura ambiente se sometió a secado intermedio la pintura de base durante 10 min a 70 °C en el horno de convección. Sobre la capa de pintura de base al agua sometida a secado intermedio se aplicó una pintura de dos componentes habitual (Progloss® 372 de la empresa BASF Coatings GmbH) con un espesor de capa objetivo (espesor de capa de película seca) de 40 micrómetros. La capa de pintura transparente resultante se aireó durante 20 minutos a temperatura ambiente. A continuación se curaron la capa de pintura de base al agua y la capa de pintura transparente en un horno de convección durante 30 minutos a 160 °C.

Los acabados de pintura multicapa así obtenidos se examinaron por lo que respecta a su resistencia a desprendimiento de rocas. Para ello se llevó a cabo el ensayo de desprendimiento de rocas según la norma DIN 55966-1. La evaluación de los resultados del ensayo de desprendimiento de rocas se llevó a cabo según la norma DIN EN ISO 20567-1. Los valores más bajos significan una mejor resistencia a desprendimiento de rocas.

Los resultados se encuentran en la Tabla 1. La indicación de la pintura de base al agua (WBL) indica en cada caso qué WBL se usó en el respectivo acabado de pintura multicapa.

Tabla 1: Resistencia a desprendimiento de rocas de las pinturas de base al agua V1 y E1 - E7

| WBL | Resultado de desprendimiento de rocas |
|-----|---------------------------------------|
| V1 | 2,5 |
| E1 | 1,5 |
| E2 | 1,5 |
| E3 | 1,5 |
| E4 | 1,5 |
| E5 | 1,5 |

| | |
|----|-----|
| E6 | 1,5 |
| E7 | 1,5 |

Los resultados corroboran que el uso de los productos de reacción de acuerdo con la invención en pinturas de base aumenta significativamente la resistencia a desprendimiento de rocas en comparación con pintura de base al agua 1.

Preparación de una pintura de base al agua V2 no de acuerdo con la invención, que se puede aplicar directamente como capa no colorante sobre el acabado de pintura de electroinmersión catódico (KTL).

- 5 Los componentes enumerados en la Tabla C en "fase acuosa" se agitaron conjuntamente en el orden indicado hasta dar una mezcla acuosa. Después se agitó durante 10 minutos y se ajustó con ayuda de agua desionizada y amina de dimetiletanol hasta un valor de pH de 8 y una viscosidad de pulverización de 58 mPa·s a un esfuerzo de cizalladura de 1000 s⁻¹, medido con un viscosímetro de rotación (aparato Rheomat RM 180 de la empresa Mettler-Toledo) a 23 °C.

Tabla C: Pintura de base al agua V2

10

| Componente | Partes en peso |
|---|----------------|
| Fase acuosa | |
| Solución acuosa de 3 % de silicato estratificado de sodio-litio-magnesio Laponite® RD (empresa Altana-Byk) y 3 % de Pluriol® P900 (empresa BASF SE) | 14 |
| Agua desionizada | 16 |
| Butilglicol (empresa BASF SE) | 1,4 |
| VR1 | 2,3 |
| Solución al 10 % en peso de Rheovis® AS 1130 (BASF SE) en agua; agente reológico | 6 |
| TMDD 50 % BG (empresa BASF SE), solución al 52 % de 2,4,7,9-tetrametil-5-decín-4,7-diol en butilglicol | 1,6 |
| Cymel® 1133(empresa Cytec), resina de melamina-formaldehído | 5,9 |
| Solución al 10 % de N,N-dimetiletanolamina (empresa BASF SE) en agua | 0,4 |
| Dispersión de poliuretano - preparada según el documento WO 92/15405 (página 14, línea 13 a página 15, línea 28) | 20 |
| 2-etilhexanol (empresa BASF SE) | 3,5 |
| Fosfato de triisobutilo (empresa Bayer) | 2,5 |
| Nacure® 2500 (empresa King Industries) | 0,6 |
| Pasta blanca | 24 |
| Pasta de negro de humo | 1,8 |

Preparación de la pasta de negro de humo:

- 15 La pasta de negro de humo se preparó a partir de 25 partes en peso de una dispersión de poliuretano acrílica preparada de acuerdo con la solicitud de patente internacional WO 91/15528, la dispersión de aglutinante A, 10 partes en peso de negro de humo, 0,1 partes en peso de metilsobutilcetona, 1,36 partes en peso de dimetiletanolamina (al 10 % en agua desionizada), 2 partes en peso de un poliéter habitual en el mercado (Pluriol® P900 de la empresa BASF SE) y 61,45 partes en peso de agua desionizada.

Preparación de la pasta blanca:

- 20 La pasta blanca se preparó a partir de 43 partes en peso de una dispersión de poliuretano acrílica preparada de acuerdo con la solicitud de patente internacional WO 91/15528, la dispersión de aglutinante A, 50 partes en peso de rutilo de titanio 2310, 3 partes en peso de 1-propoxi-2-propanol y 4 partes en peso de agua desionizada.

Preparación de las pinturas de base al agua E8 - E14 de acuerdo con la invención, que se pueden aplicar como capa no colorante sobre el acabado de pintura de electroinmersión catódico (KTL).

- 25 Las pinturas de base al agua E8 - E14 se prepararon de manera análoga a la Tabla C, habiéndose usado, no obstante, en lugar de VR1 el producto de reacción ER1 (pintura de base al agua E8), el producto de reacción ER2 (pintura de base al agua E9), el producto de reacción ER3 (pintura de base al agua E10), el producto de reacción ER4 (pintura de base al agua E11), el producto de reacción ER5 (pintura de base al agua E12), el producto de reacción ER6 (pintura de base al agua E13), o el producto de reacción ER7 (pintura de base al agua E14). A este respecto se usó, mediante

la compensación de la cantidad de disolvente o mediante la consideración de los cuerpos sólidos del componente añadido, la misma proporción en cada caso del producto de reacción ER1 o ER2-ER7.

Tabla D: Pinturas de base V2, E8 - E14

| | Producto de reacción |
|-----------------------------|----------------------|
| Pintura de base al agua V2 | VR1 |
| Pintura de base al agua E8 | ER1 |
| Pintura de base al agua E9 | ER2 |
| Pintura de base al agua E10 | ER3 |
| Pintura de base al agua E11 | ER4 |
| Pintura de base al agua E12 | ER5 |
| Pintura de base al agua E13 | ER6 |
| Pintura de base al agua E14 | ER7 |

- 5 **Preparación de una pintura de base al agua V3 no de acuerdo con la invención, que se puede aplicar directamente como capa colorante sobre las pinturas de base al agua V2 y E8 - E14.**

Los componentes enumerados en la Tabla E en "fase acuosa" se agitaron conjuntamente en el orden indicado hasta dar una mezcla acuosa. En la siguiente etapa se preparó a partir de los componentes enumerados en "fase orgánica" una mezcla orgánica. La mezcla orgánica se añadió a la mezcla acuosa. Después se agitó durante 10 minutos y se ajustó con ayuda de agua desionizada y amina de dimetiletanol hasta un valor de pH de 8 y una viscosidad de pulverización de 58 mPa·s a un esfuerzo de cizalladura de 1000 s⁻¹, medido con un viscosímetro de rotación (aparato Rheomat RM 180 de la empresa Mettler-Toledo) a 23 °C.

Tabla E: Pintura de base al agua V3

| Componente | Partes en peso |
|---|----------------|
| Fase acuosa | |
| Solución acuosa de 3 % de silicato estratificado de sodio-litio-magnesio Laponite® RD (empresa Altana-Byk) y 3 % de Pluriol® P900 (empresa BASF SE) | 20,35 |
| Agua desionizada | 17,27 |
| Butilglicol (empresa BASF SE) | 2,439 |
| Poliacrilato modificado con poliuretano hidroxifuncional; preparado de acuerdo con la página 7, línea 55 a página 8, línea 23 del documento DE 4437535 A1 | 2,829 |
| Solución al 50 % en peso de Rheovis® PU 1250 (BASF SE) en butilglicol; agente reológico | 0,234 |
| Solución al 10 % en peso de Rheovis® AS 1130 (BASF SE) en agua; agente reológico | 4,976 |
| TMDD 50 % BG (empresa BASF SE), solución al 52 % de 2,4,7,9-tetrametil-5-decin-4,7-diol en butilglicol | 1,317 |
| Cymel® 1133(empresa Cytec), resina de melamina-formaldehído | 3,512 |
| Solución al 10 % de N,N-dimetiletanolamina (empresa BASF SE) en agua | 1,356 |
| Dispersión de poliuretano - preparada según el documento WO 92/15405 (página 14, línea 13 a página 15, línea 28) | 24,976 |
| Isopropanol (empresa BASF SE) | 1,659 |
| Byk-347® (empresa Altana-Byk) | 0,537 |
| Pluriol® P 900 (empresa BASF SE) | 0,39 |
| 2-etilhexanol (empresa BASF SE) | 1,854 |
| fosfato de triisobutilo (empresa Bayer) | 1,151 |
| Nacure® 2500 (empresa King Industries) | 0,39 |
| Tinuvin® 384-2 (empresa BASF SE) | 0,605 |
| Tinuvin® 123 (empresa BASF SE) | 0,39 |
| Pasta azul | 0,605 |
| Fase orgánica | |
| Pigmento de aluminio 1 (empresa Altana-Eckart) | 4,585 |

| | |
|--|-------|
| pigmento de aluminio 2 (empresa Altana-Eckart) | 0,907 |
| Butilglicol (empresa BASF SE) | 3,834 |
| Copolímero de injerto a base de poliuretano; preparado de manera análoga al documento DE 19948004 - A1 (página 27 - ejemplo 2) | 3,834 |

Preparación de la pasta azul:

5 La pasta azul se preparó a partir de 69,8 partes en peso de una dispersión de poliuretano acrílica preparada de acuerdo con la solicitud de patente internacional WO 91/15528, la dispersión de aglutinante A, 12,5 partes en peso de Paliogen® Blau L 6482, 1,5 partes en peso de dimetiletanolamina (al 10 % en agua desionizada), 1,2 partes en peso de un poliéter habitual en el mercado (Pluriol® P900 de la empresa BASF SE) y 15 partes en peso de agua desionizada.

Comparación de las pinturas de base al agua V2 y E8 - E14

10 Para la determinación de la resistencia a desprendimiento de rocas se prepararon los acabados de pintura multicapa según el siguiente protocolo general:

Una chapa de acero recubierta con un KTL de dimensiones 10 x 20 cm sirvió como sustrato.

15 Sobre esta chapa se aplicó neumáticamente en primer lugar la respectiva pintura de base (Tabla D) con un espesor de capa objetivo (espesor de capa de película seca) de 15 micrómetros. Después de 4 min de aireación de la pintura de base a temperatura ambiente se aplicó neumáticamente la pintura de base al agua V3 en un espesor de capa objetivo (espesor de capa de película seca) de 15 micrómetros, a continuación se aireó durante 4 min a temperatura ambiente y después se sometió a secado intermedio durante 10 min a 70 °C en un horno de convección. Sobre la capa de pintura de base al agua sometida a secado intermedio se aplicó una pintura de dos componentes habitual (Progloss® 372 de la empresa BASF Coatings GmbH) con un espesor de capa objetivo (espesor de capa de película seca) de 40 micrómetros. La capa de pintura transparente resultante se aireó durante 20 minutos a temperatura ambiente. A continuación se curaron la capa de pintura de base al agua y la capa de pintura transparente en un horno de convección durante 30 minutos a 160 °C.

25 Los acabados de pintura multicapa así obtenidos se examinaron por lo que respecta a su resistencia a desprendimiento de rocas. Para ello se llevó a cabo el ensayo de desprendimiento de rocas según la norma DIN 55966-1. La evaluación de los resultados del ensayo de desprendimiento de rocas se llevó a cabo según la norma DIN EN ISO 20567-1. Los valores más bajos significan una mejor resistencia a desprendimiento de rocas.

Los resultados se encuentran en la Tabla 2. La indicación de la pintura de base al agua (WBL) indica en cada caso qué WBL se usó en la respectiva pintura multicapa.

30 **Tabla 2: Resistencia a desprendimiento de rocas de las pinturas de base al agua V2 y E8 - E14**

| WBL | Resultado de desprendimiento de rocas |
|----------|---------------------------------------|
| V2 + V3 | 2,5 |
| E8 + V3 | 1,5 |
| E9 + V3 | 1,5 |
| E10 + V3 | 1,5 |
| E11 + V3 | 1,5 |
| E12 + V3 | 1,5 |
| E13 + V3 | 1,5 |
| E14 + V3 | 1,5 |

Los resultados corroboran, a su vez, que el uso de los productos de reacción de acuerdo con la invención en pinturas de base aumenta significativamente la resistencia a desprendimiento de rocas en comparación con sistemas no de acuerdo con la invención.

REIVINDICACIONES

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

- 5 (a) al menos un dianhídrido tetracarboxílico cíclico con un resto alifático, aromático o aralifático X que puentea los dos grupos anhídrido,
con
(b) al menos un poliéter de la fórmula estructural general (II)



en donde

- 10 R es un resto alquileo C₃ a C₆ y n está seleccionado correspondientemente de tal modo que el poliéter (b) posee un peso molecular promedio en número de 500 a 5000 g/mol, usándose los componentes (a) y (b) en la reacción en una relación molar de 0,7/2,3 a 1,6/1,7 y el producto de reacción resultante posee un índice de acidez de 5 a 80 mg de KOH/g.

- 15 2. Pintura de base según la reivindicación 1, **caracterizada por que** el poliéter (b) posee un peso molecular promedio en número de 650 a 4000 g/mol.

3. Pintura de base según la reivindicación 1 o 2, **caracterizada por que** en el caso del grupo R de acuerdo con la fórmula estructural general (II) se trata de restos de tetrametileno.

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

- 20 5. Pintura de base según una de las reivindicaciones 1 a 4, **caracterizada por que** el producto de reacción a base de poliéter posee un peso molecular promedio en número de 1500 a 15000 g/mol.

6. Pintura de base según una de las reivindicaciones 1 a 5, **caracterizada por que** presenta un índice de acidez de 8 a 60 mg de KOH/g.

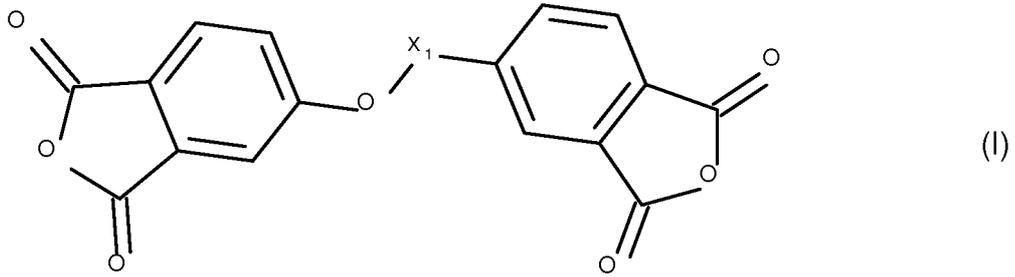
- 25 7. Pintura de base acuosa pigmentada de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 6, **caracterizada por que** la suma de las proporciones porcentuales en peso, con respecto al peso total de la pintura de base acuosa pigmentada, de todos los productos de reacción a base de poliéter es del 0,1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

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

- 30 9. Pintura de base según la reivindicación 1 a 8, **caracterizada por que** el dianhídrido de ácido tetracarboxílico (a) es dianhídrido de ácido piromélfico, dianhídrido de ácido ciclobutanotetracarboxílico, dianhídrido de ácido benzofenonatetracarboxílico, dianhídrido de ácido biciclooctenotetracarboxílico y/o dianhídrido de ácido difenilsulfoniltetracarboxílico.

- 35 10. Pintura de base según la reivindicación 1 a 8, **caracterizada por que** está contenido un producto de reacción a base de poliéter, que se puede preparar mediante reacción de

(a1) al menos un dianhídrido de ácido tetracarboxílico de la fórmula estructural general (I)



en donde

X₁ es un enlace o un resto alifático, aromático o aralifático, con (b) al menos un poliéter de la fórmula estructural general (II)



5

en donde

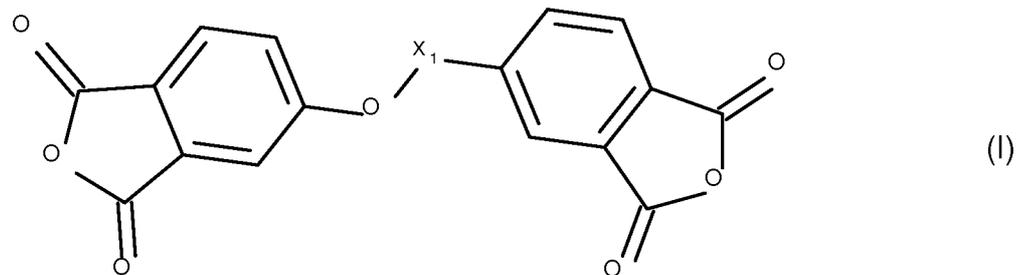
R es un resto alquileo C₃ a C₆ y n está seleccionado correspondientemente de tal modo que el poliéter (b) posee un peso molecular promedio en número de 500 a 5000 g/mol, usándose los componentes (a) y (b) en la reacción en una relación molar de 0,7/2,3 a 1,6/1,7 y el producto de reacción resultante posee un índice de acidez de 5 a 80 mg de KOH/g.

10

11. Pintura de base según la reivindicación 10, **caracterizada por que** el dianhídrido de ácido tetracarboxílico (a1) es anhídrido 4,4'-oxidiftálico o anhídrido 4,4'-(4,4'-isopropilidendifenoxi)bis(ftálico).

12. Producto de reacción a base de poliéter, que se puede preparar mediante reacción de

(a1) al menos un dianhídrido de ácido tetracarboxílico de la fórmula estructural general (I)



15

en donde

X₁ es un enlace o un resto alifático, aromático o aralifático, con (b) al menos un poliéter de la fórmula estructural general (II)

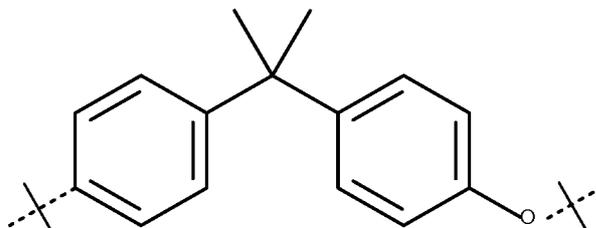


20 en donde

R es un resto alquileo C₃ a C₆ y n está seleccionado correspondientemente de tal modo que el poliéter (b) posee un peso molecular promedio en número de 500 a 5000 g/mol, usándose los componentes (a) y (b) en la reacción en una relación molar de 0,7/2,3 a 1,6/1,7 y el producto de reacción resultante posee un índice de acidez de 5 a 80 mg de KOH/g.

13. Producto de reacción a base de poliéter según la reivindicación 12, **caracterizado por que** en el caso del grupo X₁ de acuerdo con la fórmula estructural general (I) se trata de un resto que contiene de 1 a 30 átomos de carbono o de 1 a 16 átomos de carbono.

5 14. Producto de reacción a base de poliéter según la reivindicación 12, **caracterizado por que**
 X₁= es un enlace y con ello se corresponde con anhídrido 4,4'-oxidiftálico
 o
 X₁ =



y con ello se corresponde con anhídrido 4,4'-(4,4'-isopropilidendifenoxi)bis(ftálico).

10 15. Uso de una pintura de base acuosa pigmentada según una de las reivindicaciones 1 a 11 o uso del producto de reacción según una de las reivindicaciones 12 a 14 para la mejora de la resistencia a desprendimiento de rocas de acabados de pintura que se preparan con el uso de la pintura de base.

16. Procedimiento para la preparación de un acabado de pintura multicapa, en el cual

15 (1) una pintura de base acuosa pigmentada se aplica sobre un sustrato,
 (2) a partir de la pintura aplicada en el paso (1) se forma una película polimérica,
 (3) sobre la capa de pintura de base así obtenida se aplica una pintura transparente y a continuación
 (4) se cura la capa de pintura de base junto con la capa de pintura transparente,

20 **caracterizado por que** en el paso (1) se usa una pintura de base acuosa pigmentada de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 11 o una pintura de base acuosa pigmentada que contiene el producto de reacción según una de las reivindicaciones 12 a 14.

17. Procedimiento según la reivindicación 16, **caracterizado por que** el sustrato del paso (1) es un sustrato metálico revestido con una capa de pintura electroforética por inmersión y se curan conjuntamente todas las capas aplicadas sobre la capa de pintura electroforética por inmersión.

25 18. Procedimiento según la reivindicación 16, **caracterizado por que** en el caso del sustrato del paso (1) se trata de un sustrato de metal o de plástico.

19. Acabado de pintura multicapa, que puede prepararse según el procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 16 a 18.