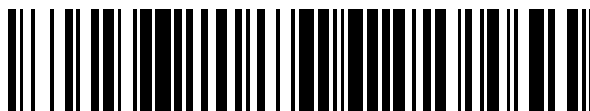


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 841 775**

51 Int. Cl.:

C08G 65/332	(2006.01)	C08G 18/75	(2006.01)
C08G 63/668	(2006.01)	C09D 175/16	(2006.01)
C08G 63/672	(2006.01)		
C08G 63/688	(2006.01)		
C08G 18/10	(2006.01)		
C08G 18/34	(2006.01)		
C08G 18/42	(2006.01)		
C08G 18/66	(2006.01)		
C08G 18/81	(2006.01)		
C08G 18/32	(2006.01)		

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **14.08.2017 PCT/EP2017/070597**
- 87 Fecha y número de publicación internacional: **01.03.2018 WO18036855**
- 96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **14.08.2017 E 17754150 (5)**
- 97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **07.10.2020 EP 3504278**

54 Título: **Procedimiento para la producción de una pintura con el uso de una pintura de base acuosa**

30 Prioridad:

24.08.2016 EP 16185538

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
09.07.2021

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

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

74 Agente/Representante:

CARVAJAL Y URQUIJO, Isabel

ES 2 841 775 T3

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

DESCRIPCIÓN

Procedimiento para la producción de una pintura con el uso de una pintura de base acuosa

5 La presente invención se refiere a un procedimiento novedoso para la producción de una pintura con el uso de una pintura de base acuosa. La pintura de base acuosa contiene a este respecto productos de reacción a base de poliéter carboxifuncional producidos con dianhídridos de ácido tetracarboxílico cíclicos. La presente invención se refiere también a las pinturas que pueden producirse con ayuda de dicho procedimiento.

Estado de la técnica

10 Es conocida una pluralidad de procedimientos para la producción de pinturas multicapa que proporcionan color y/o efecto (también denominadas recubrimientos multicapa o pinturas 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 el que

- 15
- (1) se aplica una pintura de base acuosa pigmentada 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) la capa de pintura de base se cura junto con la capa de pintura transparente.

20 Este procedimiento se emplea por ejemplo en gran medida tanto para la pintura original (OEM) de automóviles así como la pintura de piezas montadas de metal y de plástico. Los requisitos actuales en cuanto a las propiedades tecnológicas de aplicación de tales pinturas (recubrimientos) son enormes.

25 Asimismo, el empeño de los fabricantes de automóviles se basa en fabricar la pintura original de carrocerías de la manera más económica posible. Un enfoque para esto es el ahorro efectivo de material de pintura prescindiendo de la aplicación de una pintura transparente sobre zonas determinadas de las carrocerías. Zonas correspondientes se encuentran en el espacio interior de la carrocería, por ejemplo el interior del maletero o zonas tales como el compartimento de pasajero y el compartimento del motor. Entonces, en estas zonas, la protección frente a influencias externas tales como radiación UV o humedad garantizada principalmente por la pintura transparente, no es importante en principio.

30 Por otro lado, la pintura transparente contribuye también a la estabilidad mecánica de la estructura de pintura total, es decir, por ejemplo a la dureza y adherencia de la estructura. Mediante la omisión dirigida de la pintura transparente se consiguen solo con dificultad las especificaciones de los fabricantes de automóviles requeridas a este respecto. Entonces, en estas zonas entonces la pintura de base es la capa superior de la estructura de pintura y se expone directamente a los requisitos mecánicos del uso diario.

35 A esto hay que añadir que por motivos técnicos de proceso de la pintura de base que va a aplicarse en estas zonas es naturalmente la misma pintura de base que se aplica también sobre el resto de la carrocería y se recubre posteriormente con una pintura transparente. Es decir, no es posible una adaptación específica de la pintura de base para las zonas descritas.

40 Aún más desafiante se plantea la situación cuando para el ahorro de energía y costes únicamente se llevará a cabo un curado de baja temperatura de la estructura de recubrimiento. De este modo, mediante el uso de pinturas transparentes bicomponentes para la producción de la capa de pintura superior de una estructura multicapa puede endurecerse con frecuencia a temperaturas de por ejemplo por debajo de 120 °C y de esta manera puede obtenerse una estructura global que satisfaga las especificaciones. Sin embargo, a este respecto, a su vez, por motivos técnicos de proceso, las zonas mencionadas anteriormente del espacio interior se exponen solo a las temperaturas de curado relativamente bajas. Es tanto más difícil entonces conseguir un perfil mecánico adecuado de las zonas en las que mediante la pintura de base se forma el recubrimiento superior. Esto se cumple muy especialmente en el caso del uso

45 de pinturas de base que se formulan como pinturas monocomponente, es decir, pinturas en las que un agente de reticulación presente no se emplea en un componente de agente de curado que va a producirse por separado, que solo poco antes de la aplicación se junta con el componente principal, sino que la pintura puede producirse y suministrarse como un componente. Ventajas correspondientes de tales sistemas monocomponente se encuentran naturalmente en el más fácil manejo, almacenamiento, transporte y uso.

50 El documento EP 0 546 375 B1 divulga dispersiones acuosas que contiene un poliuretano, que está formado, entre otros, por poliisocianatos orgánicos y compuestos de dihidroxilo con al menos dos grupos ácido carboxílico o carboxilato en la molécula, producidos mediante reacción de compuestos de dihidroxilo con dianhídridos de ácido tetracarboxílicos, y el uso de estas dispersiones para la producción de revestimientos y objetos recubiertos con estas

dispersiones tales como cuero, materiales textiles y algodón. Los recubrimientos producidos a partir de las dispersiones de resina de poliuretano presentan una capacidad de hinchamiento en agua reducida.

Objetivo

5 La presente invención se basaba en el objetivo de proporcionar un procedimiento para la producción de una pintura con el uso de una pintura de base, en el que la capa de pintura producida con el uso de la pintura de base no tiene que recubrirse con un agente de recubrimiento adicional, en particular una pintura transparente, para obtener una estructura global que sabe cumplir las especificaciones habituales en cuanto a la resistencia mecánica, en particular adherencia.

Solución

10 Los objetivos mencionados pudieron conseguirse mediante un procedimiento para la producción de una pintura sobre un sustrato, que comprende la producción de una capa de pintura de base curada sobre el sustrato mediante aplicación de una pintura de base acuosa pigmentada sobre el sustrato y curado posterior de la pintura de base, en el que
15 la pintura de base acuosa pigmentada contiene un producto de reacción a base de poliéter carboxifuncional, que puede producirse mediante reacción de

(a) al menos un dianhídrido de ácido tetracarboxílico cíclico con un resto X alifático, aromático o aralifático que puentea los dos grupos anhídrido, con

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



20 en la que
R es un resto alquileo C₃ a C₆ y n se selecciona de manera correspondiente de modo que el poliéter (b) tiene un peso molecular promedio en número de 500 a 5000 g/mol, empleándose 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
25 reacción resultante tiene un índice de acidez de 5 a 80 mg de KOH/g, y en el que la capa de pintura de base curada representa al menos en parte la capa superior de la pintura producida.

30 El nuevo procedimiento se denomina en adelante también como procedimiento de acuerdo con la invención. Formas de realización preferidas del procedimiento de acuerdo con la invención se desprenden de la siguiente descripción así como de las reivindicaciones dependientes.

Igualmente es objeto de la presente invención una pintura que puede producirse según el procedimiento de acuerdo con la invención, en particular pintura multicapa.

35 Mediante el procedimiento de acuerdo con la invención se consigue la producción de estructuras de pintura en las que la capa superior es a base de una pintura de base, sin embargo, a pesar de ello, no tiene que recubrirse con una pintura transparente, para obtener una estructura global que cumple las especificaciones habituales en cuanto a la resistencia mecánica, en particular adherencia.

40 La condición de que n se seleccione de modo que dicho poliéter tenga un peso molecular promedio en número de 500 a 5000 g/mol, se ilustra tal como sigue. Se trata por ejemplo en el caso de R de un resto tetrametileno y el peso molecular promedio en número ascenderá a 1000 g/mol, así n se encuentra, de media, entre 13 y 14. Por medio de las especificaciones dadas, el experto sabe sin problema producir o seleccionar un producto de reacción correspondiente. Aparte de eso, la descripción que sigue más adelante y los ejemplos dan de nuevo información adicional. El parámetro n, al igual que el peso molecular promedio en número, ha de entenderse como un valor medio estadístico.

45 La formulación "al menos en parte" se entiende tal como sigue. La pintura producida sobre el sustrato puede presentar zonas en las que por encima de (es decir, en el lado alejado del sustrato) la capa de pintura de base está dispuesta aún al menos una capa de pintura adicional, por ejemplo una capa de pintura transparente. Sin embargo, en todo caso, una zona parcial de la pintura está configurada de modo que la capa de pintura de base representa la capa superior, es decir, la capa de pintura de base no está recubierta con una o varias capas de pintura adicionales. Una

estructura de este tipo se encuentra por ejemplo en una carrocería de automóvil ya descrita al principio, en las zonas situadas en el espacio interior de la carrocería, por ejemplo el interior del maletero o zonas interiores del compartimento de pasajero y del compartimento del motor, no se recubren con una pintura transparente.

Pintura de base acuosa pigmentada

- 5 En el procedimiento de acuerdo con la invención puede emplearse una pintura de base acuosa pigmentada.

Por una pintura de base se entiende en principio una sustancia de recubrimiento intermedio que proporciona color empleada en la pintura de automóviles y la pintura industrial en general. Esta se aplica en general sobre un sustrato de metal o de plástico pretratado con un relleno secado al horno (curado por completo) o relleno de imprimación, entre otros también directamente sobre el sustrato de plástico. También las pinturas antiguas, que dado el caso no tienen que pretratarse (por ejemplo mediante rectificado), pueden servir como sustratos. Entretanto es bastante habitual aplicar más de una capa de pintura de base. Por consiguiente, en un caso de este tipo, una primera capa de pintura de base representa el sustrato para una segunda. Es posible a este respecto en particular, en lugar de la aplicación sobre una capa de un relleno secado al horno, aplicar la primera pintura de base directamente sobre un sustrato de metal dotado de una capa de pintura electroforética por inmersión curada y aplicar la segunda pintura de base directamente sobre la primera capa de pintura de base, sin que se cure por separado esta última.

Para proteger una capa de pintura de base en particular frente a influencias medioambientales, se aplica sobre esta por regla general al menos aún una capa de pintura transparente adicional. Esto tiene lugar por regla general en el procedimiento de 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 tiene lugar entonces finalmente de manera conjunta. Está también extendido entretanto, producir solo una capa de pintura de base sobre una capa de pintura electroforética por inmersión curada, entonces aplicar una pintura transparente y curar entonces conjuntamente estas dos capas.

Como particularidad en el marco del procedimiento de acuerdo con la invención se cumple que la pintura de base que va a emplearse, si bien presenta las propiedades descritas anteriormente como sustancia de recubrimiento que proporciona color y también es adecuada como sustancia de recubrimiento intermedio, sin embargo al menos en parte para la producción de la capa superior de la pintura que va a producirse. Es decir, la capa correspondiente se no recubre precisamente, tal como habitualmente, con una pintura transparente.

La pintura de base acuosa pigmentada que va a emplearse en el procedimiento de acuerdo con la invención contiene al menos un producto de reacción especial a base de poliéter carboxifuncional. Este se describe en primer lugar.

La producción de los productos de reacción que van a emplearse puede tener lugar con el uso de (a) dianhídridos de ácido tetracarboxílico cíclicos con un resto X alifático, aromático o aralifático que puentea los dos grupos anhídrido.

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. Es decir, la molécula tiene al menos dos grupos cíclicos, habiendo en todo caso dos grupos cíclicos en los que está presente en cada caso un grupo anhídrido. Esta forma de la 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 lleva a la descomposición de la molécula en dos moléculas, sino también tras la apertura de anillo solo está presente una molécula. Compuestos orgánicos típicos así como fácilmente disponibles y conocidos con grupos anhídrido correspondientes contienen justo estos grupos anhídrido con frecuencia en forma de un anillo de cinco miembros. Dianhídridos de ácido tetracarboxílico cíclicos, en los que los dos grupos anhídrido están presentes en un anillo de cinco miembros, se prefieren por lo tanto consecuentemente en el contexto de la presente invención. A modo de ejemplo se indica dianhídrido de ácido piromelítico, el dianhídrido del ácido piromelítico.

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

Un compuesto alifático es un compuesto orgánico (es decir, que contiene carbono e hidrógeno) saturado o insaturado, que no es aromático o no es aralifático. Un compuesto alifático puede componerse por ejemplo exclusivamente de carbono e hidrógeno (hidrocarburo alifático) o además de carbono e hidrógeno también heteroátomos en forma de grupos funcionales terminales o de puente o partes de molécula mencionados más adelante. Asimismo la expresión compuesto alifático abarca compuestos alifáticos tanto cíclicos como acíclicos y sirve también en el contexto de la presente invención como preámbulo correspondiente.

Compuestos alifáticos acíclicos pueden ser de cadena lineal (lineales) o ramificados. Lineal significa en este contexto que el compuesto respectivo no presenta ramificaciones en cuanto a la cadena carbonada, sino que los átomos de

5 carbono están dispuestos exclusivamente en sucesión lineal en una cadena. Ramificado o no lineal significa por lo tanto en el contexto de la presente invención que el compuesto considerado en cada caso presenta una ramificación en la cadena carbonada, es decir, a diferencia de en los compuestos lineales al menos un átomo de carbono del compuesto respectivo es un átomo de carbono terciario o cuaternario. Como compuestos alifáticos cíclicos o compuestos cíclicos-alifáticos se denominan aquellos compuestos en los que al menos una parte de los átomos de carbono presentes en la molécula están enlazados de modo que se forman uno o varios anillos. Naturalmente, además del uno o los varios anillos pueden estar presentes grupos de cadena lineal o ramificados acíclicos adicionales o partes de molécula en un compuesto cíclico-alifático.

10 Como grupos funcionales o partes de molécula se denominan en el contexto de la presente invención aquellos 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 estar puenteados, es decir representar por ejemplo un grupo éter, éster, ceto o sulfonilo, o ser terminales, tal como son por ejemplo grupos hidroxilo o grupos carboxilo. Pueden estar contenidos también grupos funcionales de puente y terminales al mismo tiempo en un compuesto alifático.

15 Un grupo alifático es en consecuencia un grupo que cumple los requisitos mencionados anteriormente para los compuestos alifáticos, sin embargo es solo una parte de una molécula.

La diferencia de compuestos alifáticos y grupos alifáticos sirve por los siguientes motivos para la mejor claridad y definición más clara:

20 Siempre que como resto X de los dianhídridos de ácido tetracarboxílico cíclicos mencionados anteriormente (a) se selecciona un resto alifático, según la definición expuesta anteriormente, en el caso del componente (a) se trata evidentemente de un compuesto alifático. En cambio, es igualmente 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 pueden nombrarse explícitamente los grupos en cualquier caso presentes obligatoriamente, en este caso los dos grupos anhídrido dispuestos en cada caso en una estructura de anillo. Por este motivo se seleccionó también esta forma de consideración o denominación en la definición de los componentes (a).

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

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

40 Un compuesto aralifático es un compuesto orgánico que contiene partes de molécula aromáticas y alifáticas. Un compuesto aromático-alifático mixto tienen que contener, por consiguiente, además de un grupo aromático, también un grupo alifático.

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

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

50 Igualmente se prefiere que el resto X del componente (a) no contenga ningún grupo funcional terminal, pueden llevar a una apertura de anillo de los der anhídridos de ácido carboxílico cíclicos. Es decir, se prefiere que el resto X del componente (a) no contenga ningún grupo funcional terminal seleccionado del grupo que consiste en grupos hidroxilo, grupos carboxilo, grupos amino, de nuevo preferentemente en absoluto ningún grupo funcional terminal.

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

Preferentemente en el caso del dianhídrido de ácido tetracarboxílico cíclico se trata de dianhídrido de ácido

piromelítico, dianhídrido de ácido ciclobutano-tetracarboxílico, dianhídrido de ácido benzonfenonatetracarboxílico, dianhídrido de ácido bicicloocteno-tatetracarboxílico o dianhídrido de ácido difenilsulfonatetracarboxílico o también 4,4'-(4,4'-isopropilideno-difenoxi)-bis(ftalanhídrido) o 4,4'-oxidiftalanhídrido. Se prefiere muy especialmente dianhídrido de ácido piromelítico.

- 5 La producción de los productos de reacción de acuerdo con la invención puede tener lugar con el uso de al menos un poliéter (b) de fórmula estructural general (II),



- 10 tratándose en el caso de R de un resto alquilo C₃ a C₆. El índice n puede seleccionarse en cada caso de modo que dicho poliéter tenga un peso molecular promedio en número de 500 a 5000 g/mol. Preferentemente tiene 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 encontrarse en 1000 g/mol, 2000 g/mol o 3000 g/mol.

- 15 El peso molecular promedio en número se determina en el contexto de la presente invención, siempre que no se indique específicamente lo contrario, por medio de ósmosis por presión de vapor. Se midió en el contexto de la presente invención por medio de un osmómetro de presión de vapor (modelo 10.00, empresa Knauer) en series de concentración del componente que va a examinarse en tolueno a 50 °C con benzofenona como sustancia de calibración para la determinación de la constante de calibración experimental del aparato de medición empleado (según E. Schröder, G. Müller, K.-F. Arndt, "Leitfaden der Polymercharakterisierung", AkademieVerlag, Berlín, pág. 47 - 54, 1982, empleándose en ello bencilo como sustancia de calibración).

- 20 De manera conocida y tal como ya se explicó anteriormente, en el caso del peso molecular promedio en número se trata siempre de un valor medio estadístico. Es decir, esto mismo tiene que servir también para el parámetro n de acuerdo con la fórmula (II). La denominación poliéter seleccionada para el componente (b), que va a explicarse en este contexto, se entiende tal como sigue. En el caso de polímeros, por ejemplo poliéteres (b), se trata siempre de mezclas de distintas moléculas grandes. Al menos una parte de o todas estas moléculas se caracterizan por una sucesión de unidades monoméricas iguales o distintas (como forma reaccionada de monómeros). Es decir, el polímero o mezcla de moléculas contiene en principio moléculas que contienen varias unidades monoméricas (es decir al menos dos) iguales o distintas. Naturalmente en la mezcla pueden estar contenidos proporcionalmente también los monómeros en sí, es decir, en su forma sin reaccionar. Esto se debe de manera conocida solo a la reacción de producción que transcurre por regla general molecularmente de manera no unitaria, es decir, la polimerización de monómeros. Mientras que a un monómero determinado puede asociarse un peso molecular discreto, es decir, un polímero es siempre una mezcla de moléculas que se diferencian en su peso molecular. Por lo tanto, un polímero no puede describirse por un peso molecular discreto, sino que se le pueden asociar de manera conocida siempre pesos moleculares medios, por ejemplo el peso molecular promedio en número mencionado anteriormente.

- 35 En el poliéter todos los n restos R pueden ser iguales. Igualmente es en cambio también posible 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 alquileo C₄. De manera especialmente preferente se trata de un resto tetrametileno.

De manera muy especialmente preferente en el caso del poliéter se trata de un plitetrahidrofurano lineal, diólico de media.

- 40 La producción del producto de reacción no presenta ninguna particularidad. Los componentes (a) y (b) se enlazan entre sí a través de reacciones conocidas en general de grupos hidroxilo con grupos anhídrido. La reacción puede tener lugar por ejemplo en masa o en disolución con disolventes orgánicos típicos a temperaturas de por ejemplo 100 °C a 300 °C, preferentemente a temperaturas de 100 °C a 180 °C y en particular preferentemente a temperaturas de 100 °C a 160 °C. Naturalmente pueden emplearse también catalizadores típicos tales como ácido sulfúrico, ácidos sulfónicos y/o titanatos de tetraalquilo, alcoxilatos de zinc o de estaño, óxidos de dialquilestaño tales como por ejemplo óxido de di-n-butilestaño. Ha de considerarse naturalmente que se ha generado un producto de reacción carboxifuncional. Dado que el componente (b) se emplea en exceso, ha de prestarse atención a que permanezca la cantidad de grupos carboxilo deseada en cada caso en el producto generado. Se prefiere que el grupo carboxilo que se genera o que permanece tras la apertura del anhídrido se mantenga de media y no se haga reaccionar adicionalmente. Esto puede conseguirse sin problemas por el experto en la materia por que consigue la ruptura de la reacción progresiva a través de una variación de la temperatura. La observación del índice de acidez en el transcurso de la reacción mediante mediciones correspondientes permite la ruptura controlada de la reacción tras alcanzar el índice de acidez deseado, por ejemplo mediante enfriamiento hasta una temperatura a la que ya no puede tener lugar

ninguna reacción. De igual modo, toda la reacción de conversión de apertura de anillo del anhídrido con los grupos hidroxilo puede llevarse a cabo a bajas temperaturas de modo que no tenga lugar una reacción de condensación notable de grupos carboxilo con grupos hidroxilo.

5 A este respecto los componentes (a) y (b) se emplean 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 relaciones de nuevo especialmente preferente es de 0,45/1 a 0,55/1.

10 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 10 a 70 mg de KOH/g, en particular preferentemente de 12 a 60 mg de KOH/g y de manera muy especialmente preferente de 15 a 55 mg de KOH/g. El índice de acidez se determina de acuerdo con la norma DIN 53402 y se refiere naturalmente en cada caso al producto en sí (y no al índice de acidez de una solución o dispersión dado el caso presente del producto en un disolvente). Si en el contexto de la presente invención se remite a una norma oficial, se refiere naturalmente a la versión vigente de la norma en el día de la solicitud o, en caso de que en este momento no exista ninguna versión vigente, la última versión vigente.

15 El producto de reacción resultante tiene 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 7000 g/mol.

El producto de reacción que va a emplearse de acuerdo con la invención es por regla general hidroxifuncional, preferentemente de media dihidroxilfuncional. Es decir, preferentemente tiene tanto funcionalidades hidroxilo como carboxilo.

20 Para productos de reacción muy especialmente preferidos se cumple que pueden producirse mediante reacción de (a) al menos un dianhídrido de ácido tetracarboxílico cíclico con un resto X alifático, aromático o aralifático que puentea los dos grupos anhídrido con (b) un politetrahidrofurano diólico lineal con un peso molecular promedio en número de 650 a 4000 g/mol, los componentes (a) y (b) se emplean en una relación molar de 0,45/1 a 0,55/1 y los productos de reacción presentan un índice de acidez de 10 a 70 mg de KOH/g así como un peso molecular promedio en número de 1500 a 10000 g/mol.

En caso necesario, a partir de todos los productos de reacción que van a emplearse de acuerdo con la invención puede producirse una dispersión acuosa finamente dividida mediante adición por etapas de N,N-dimetiletanolamina y agua a 30 °C al polímero fundido, para añadirlos a una formulación de pintura acuosa.

30 La suma a lo largo de los porcentajes en peso, con respecto al peso total de la pintura de base acuosa pigmentada, de todos los productos de reacción que van a emplearse 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 se encuentra por debajo del 0,1 % en peso entonces es dado el caso posible que ya no se consiga ninguna mejora en cuanto a las propiedades mecánicas, en particular adherencia y resistencia al desprendimiento de piedras (si bien la resistencia al desprendimiento de piedras como tal no es una propiedad, que sea de relevancia fundamental en relación con zonas de interés en el contexto de la presente invención, es decir, el espacio interior de una carrocería, sin embargo la resistencia al desprendimiento de piedras permite sacar buenas conclusiones sobre la resistencia de una superficie pintada contra requisitos mecánicos del uso diario). Si el contenido es superior al 20 % en peso, entonces en determinadas circunstancias pueden aparecer circunstancias tales como por ejemplo una susceptibilidad dada a la humedad o el agua condensada debido al carácter polar.

45 En el caso de una especificación posible sobre pinturas de base que contienen productos de reacción preferidos en un intervalo de porcentaje especial se cumple lo siguiente. Los productos de reacción, que no entran en el grupo preferido, pueden estar contenidos naturalmente además en la pintura de base. El intervalo de porcentajes especial se cumple entonces solo para el grupo preferido de productos de reacción. Se prefiere no obstante que para el porcentaje total de productos de reacción que se compone de productos de reacción del grupo preferido y productos de reacción que no entran en el grupo preferido, se cumple asimismo el intervalo de porcentaje especial.

50 Si se llevara a cabo una limitación a un intervalo de porcentaje del 0,5 al 15 % en peso y un grupo preferido de productos de reacción, entonces se cumple este intervalo de porcentaje evidentemente en primer lugar solo para el grupo preferido de productos de reacción. Se preferiría entonces, en cambio, que en conjunto, todos los productos de reacción comprendidos originalmente que se componen de productos de reacción del grupo preferido y productos de reacción que no entran en el grupo preferido, esté contenido del 0,5 al 15 % en peso. Es decir, se emplea el 5 % en peso de productos de reacción del grupo preferido, entonces puede emplearse como máximo el 10 % en peso de los productos de reacción del grupo no preferido.

El principio mencionado se cumple en el contexto de la presente invención para todos los componentes mencionados de la pintura de base y sus intervalos de porcentaje, por ejemplo los pigmentos, la resina de poliuretano como aglutinante o también los agentes de reticulación tales como resinas de melamina.

5 Las pinturas de base empleadas de acuerdo con la invención contienen pigmentos que proporcionan color y/o efecto. Tales pigmentos de color y pigmentos de efecto son conocidos por el experto en la materia y se describen por ejemplo en Römpp-Lexikon Lacke und Druckfarben, Georg Thieme Verlag, Stuttgart, Nueva York, 1998, páginas 176 y 451. El porcentaje de los pigmentos puede encontrarse 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 contexto de la presente invención se prefieren pinturas de base que como aglutinante contienen polímeros curables física, térmica o térmica y con radiación actínica. Como aglutinante en el contexto de la presente invención de acuerdo con la norma DIN EN ISO 4618 pertinente se entiende el porcentaje no volátil de un agente de recubrimiento sin pigmentos y materiales de relleno. Aglutinantes especiales son por consiguiente por ejemplo también aditivos típicos de pintura, el producto de reacción de acuerdo con la invención o agentes de reticulación típicos
15 descritos más adelante, incluso cuando la expresión se usa en adelante principalmente con respecto a determinados polímeros curables física, térmica o térmica con radiación actínica, por ejemplo determinadas resinas de poliuretano.

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

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

25 En el contexto de la presente invención la expresión "curado térmico" significa la reticulación iniciada por calor de una capa de pintura, en la que en la pintura en la que se basa se emplea o bien un agente de reticulación que se encuentra por separado o también aglutinante de autorreticulación. El agente de reticulación contiene grupos funcionales reactivos, que son complementarios a los grupos funcionales reactivos presentes en los aglutinantes. Habitualmente esto se denomina como reticulación externa por los expertos. Si los grupos funcionales reactivos complementarios o
30 grupos funcionales autorreactivos, es decir, grupos que reaccionan con grupos del mismo tipo, existen ya en las moléculas de aglutinante, están presentes aglutinantes de autorreticulación. Ejemplos de grupos funcionales reactivos complementarios adecuados y grupos funcionales autorreactivos son conocidos por la solicitud de patente alemana DE 199 30 665 A1, página 7, línea 28 a página 9, línea 24.

En el contexto de la presente invención, por radiación actínica se entiende radiación electromagnética tal como infrarrojo cercano (NIR), radiación UV, en particular radiación UV, y radiación corpuscular tal como radiación
35 electrónica. El curado por radiación UV se inicia habitualmente mediante fotoiniciadores radicales o catiónicos. Si se emplea conjuntamente el curado térmico y el curado con luz actínica, se habla también de "Dual Cure".

En la presente invención se prefieren tanto pinturas de base, que son curables físicamente, como también aquellas curables térmicamente. Naturalmente, en el caso de pinturas de base, que son curables térmicamente, tiene lugar
40 siempre también proporcionalmente un curado físico. Estas pinturas se denominan en cambio ya por motivos de claridad como curables térmicamente.

Como pinturas de base que curan térmicamente se prefieren aquellas que como aglutinante contienen una resina de poliuretano y/o poliuretano-poli(met)acrilato, preferentemente una resina de poliuretano que contiene grupos hidroxilo y/o poliuretano-poli(met)acrilato, y como agente de reticulación una resina aminoplástica o un poliisocianato bloqueado
45 o no bloqueado, preferentemente una resina aminoplástica. Entre las resinas aminoplásticas se prefieren resinas de melamina.

La suma a lo largo de los porcentajes en peso, con respecto al peso total de la pintura de base acuosa pigmentada, de todos los agentes de reticulación, preferentemente resinas aminoplásticas y/o poliisocianatos bloqueados y/o no bloqueados, en particular preferentemente resinas de melamina, asciende preferentemente a del 1 al 20 % en peso,
50 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 y/o poliuretano-poli(met)acrilato contenido preferentemente puede estar estabilizado de manera hidrófila de manera iónica y/o no iónica. En otras formas de realización preferidas de la presente invención la resina de poliuretano y/o poliuretano-poli(met)acrilato está estabilizado de manera hidrófila iónicamente.

Resinas de poliuretano saturadas o insaturadas o poliuretano-poli(met)acrilatos se describen 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,
- 5 - 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.

10 Las resinas de poliuretano y/o poliuretano-poli(met)acrilatos tienen por ejemplo un índice de hidroxilo de 0 a 250 mg de KOH/g, en particular en cambio de 20 a 150 mg de KOH/g. El índice de acidez se encuentra preferentemente en de 5 a 200 mg de KOH/g, en particular de 10 a 40 mg de KOH/g. El índice de hidroxilo se determina en el contexto de la presente invención según la norma DIN 53240.

15 El contenido de polímeros adicionales como aglutinante, en particular resinas de poliuretano y/o poliuretano-poli(met)acrilatos se encuentra 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 filmógeno de la pintura de base.

20 Por cuerpo sólido filmógeno, que corresponde finalmente al porcentaje de aglutinante, se entiende el porcentaje en peso no volátil de la pintura de base sin pigmentos y dado el caso materiales de relleno. El cuerpo sólido filmógeno puede determinarse de la siguiente manera: una muestra de la pintura de base acuosa pigmentada (aproximadamente 1 g) se mezcla con la cantidad de 50 a 100 veces de tetrahidrofurano y entonces se agita aproximadamente durante 10 minutos. A continuación se separan por filtración los pigmentos insolubles y dado el caso materiales de relleno, se lava posteriormente el residuo con un poco de THF y se separa del filtrado así obtenido en el evaporador rotatorio. El residuo del filtrado se seca durante dos horas a 120 °C y se pesa el cuerpo sólido filmógeno resultante a este respecto.

25 La suma a lo largo de los porcentajes en peso, con respecto al peso total de la pintura de base acuosa pigmentada, de todos los polímeros adicionales como aglutinante, en particular resinas de poliuretano y/o poliuretano-poli(met)acrilatos, 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.

30 Preferentemente además está contenido un espesante. Como espesante son adecuados espesantes inorgánicos del grupo de los silicatos estratificados. Además de los espesantes inorgánicos pueden emplearse sin embargo también uno o varios espesantes orgánicos. Estos se seleccionan preferentemente del grupo que consiste en espesantes de copolímero de ácido (met)acrílico-(met)acrilato, tales como por ejemplo el producto comercial Rheovis AS S130 (BASF) y espesantes de poliuretano, tales como por ejemplo el producto comercial Rheovis PU 1250 (BASF). Los espesantes empleados son distintos de los aglutinantes empleados.

35 Además, la pintura de base acuosa pigmentada puede contener también al menos un aditivo. Ejemplos de aditivos de este tipo son sales que pueden descomponerse térmicamente libres de residuos o esencialmente libres de residuos, resinas curables por radiación física, térmica y/o actínica, distintas de los polímeros descritos anteriormente como aglutinante, agentes de reticulación adicionales, disolventes orgánicos, diluyentes reactivos, pigmentos transparentes, materiales de relleno, colorantes solubles molecularmente dispersos, nanopartículas, agentes fotoprotectores, antioxidantes, desgasificantes, emulsionantes, aditivos de deslizamiento, inhibidores de polimerización, iniciadores para polimerizaciones por radicales, agentes adherentes, agente de nivelación, agentes auxiliares filmógenos, agentes de control de pandeo (SCA), retardantes de llama, inhibidores de la corrosión, ceras, desecantes, biocidas y agentes de mateado. Pueden estar contenidos también espesantes tales como espesantes inorgánicos del grupo de los silicatos estratificados o espesantes orgánicos tales como espesantes de copolímero de ácido (met)acrílico-(met)acrilato o también espesantes de poliuretano, que son distintos de los aglutinantes empleados.

45 Aditivos adecuados del tipo mencionado anteriormente se conocen 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 emplean en las cantidades habituales y conocidas.

50 El contenido de sólido de las pinturas de base de acuerdo con la invención puede variar en función de los requisitos del caso individual. En primer lugar, el contenido de sólido depende de la viscosidad necesaria para la aplicación, en particular aplicación por pulverización, de modo que puede ajustarse por el experto en la materia debido a sus conocimientos técnicos generales dado el caso con ayuda de pocos ensayos orientados.

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

5 Por contenido de sólido (porcentaje no volátil) se entiende aquel porcentaje en peso que queda como residuo por debajo de las condiciones establecidas durante la evaporación. En la presente solicitud, el sólido, siempre que no se indique explícitamente lo contrario, se determina según la norma DIN EN ISO 3251. Para ello se evapora la pintura de base durante 60 minutos a 130 °C.

10 Este método de prueba se emplea, siempre que no se indique lo contrario, igualmente para determinar por ejemplo el porcentaje de distintos componentes de la pintura de base en el peso total de la pintura de base. De este modo, por ejemplo el sólido de una dispersión de una resina de poliuretano, que se añadirá a la pintura de base, puede determinarse de manera correspondiente para determinar el porcentaje de esta resina de poliuretano en la composición total.

15 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. Quiere expresarse en principio una pintura de base, que no es exclusivamente a base de disolventes orgánicos, es decir, no contiene exclusivamente como disolvente aquellos de base orgánica, sino que, en contraposición, contiene como disolvente un porcentaje significativo de agua. Preferentemente "acuoso" en el contexto de la presente invención se entenderá de modo que el agente de recubrimiento respectivo, en particular la pintura de base, presenta un porcentaje 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 esto preferentemente el porcentaje de agua asciende a del 40 al 90 % en peso, en particular del 50 al 80 % en peso, de manera muy especialmente preferente del 20 60 al 75 % en peso, en cada caso con respecto a la cantidad total del disolvente contenido.

La producción de las pinturas de base empleadas de acuerdo con la invención puede tener lugar con el uso de los procedimientos de mezclado y unidades de mezclado habituales y conocidos para la producción de pinturas de base.

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

25 En el procedimiento de acuerdo con la invención para la producción de una pintura sobre un sustrato se emplea la pintura de base descrita anteriormente.

30 El procedimiento comprende por lo tanto la producción de una capa de pintura de base curada sobre el sustrato mediante aplicación de la pintura de base acuosa pigmentada descrita anteriormente sobre el sustrato y curado posterior de la pintura de base, en el que la capa de pintura de base curada representa al menos en parte la capa superior de la pintura producida.

La aplicación de la pintura de base acuosa pigmentada empleada de acuerdo con la invención tiene lugar habitualmente sobre sustratos de metal o de plástico pretratados con rellenos o rellenos de imprimación. Dado el caso, dicha pintura de base puede aplicarse también directamente sobre un sustrato de plástico.

35 Si debiera recubrirse un sustrato metálico, entonces este se recubre antes de la aplicación del relleno o relleno de imprimación preferentemente aún con una pintura electroforética por inmersión. Naturalmente, la aplicación de la pintura de base que va a emplearse de acuerdo con la invención puede tener lugar también directamente sobre la capa de pintura electroforética por inmersión curada. Es posible también que sobre la capa de pintura electroforética por inmersión se aplique una primera pintura de base, esta se recubre con una pintura de base que va a emplearse de acuerdo con la invención y las dos capas de pintura de base se curan entonces conjuntamente tal como se describe anteriormente.

Si se recubre un sustrato de plástico, entonces este se pretrata también preferentemente antes de la aplicación del relleno o relleno de imprimación. Los procedimientos empleados con mayor frecuencia son el flameado, el tratamiento con plasma y la descarga de corona. Preferentemente se emplea el flameado.

45 La aplicación de la pintura de base acuosa pigmentada de acuerdo con la invención sobre sustratos de plásticos prerrecubiertos tal como se describe anteriormente con pinturas electroforética por inmersión curadas y/o rellenos así como sustratos de plástico puede tener lugar en el contexto de la industria automovilística grosores de capa habituales en el intervalo de por ejemplo 5 a 100 micrómetros, preferentemente de 5 a 60 micrómetros (grosor de capa de película seca). 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 (pulverización en caliente).

Tras la aplicación de la pintura de base acuosa pigmentada puede secarse de manera intermedia según métodos

5 conocidos. Por ejemplo, pinturas de base (de 1 componente), que se prefieren, pueden ventilarse a temperatura ambiente durante 1 a 60 minutos y a continuación de esto preferentemente secarse de manera intermedia a temperaturas dado el caso ligeramente elevadas de 30 a 90 °C. Por ventilación y secado intermedio, en el contexto de la presente invención se entiende una evaporación de disolventes orgánicos y/o agua, mediante lo cual la pintura se seca, pero no se cura aún o aún no se forma una película de pintura reticulada por completo.

10 Después de esto, sobre una parte de la capa de pintura de base puede aplicarse al menos un agente de recubrimiento adicional, por ejemplo una pintura habitual en el comercio, según métodos igualmente habituales, encontrándose los grosores de capa a su vez en los intervalos habituales, por ejemplo de 5 a 100 micrómetros. En cambio, en el contexto de la presente invención es importante la capa de pintura de base represente al menos en parte la capa superior de la pintura producida o pintura multicapa.

15 Después de la aplicación de la pintura transparente opcional, 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, mediante lo cual se produce una pintura que proporciona color y/o efecto de acuerdo con la invención sobre un sustrato. El curado puede tener lugar a temperaturas de 70 a 200 °C.

En cambio, en el contexto de la presente invención es especialmente ventajoso que a pesar del hecho de que al menos una parte de la estructura total está constituida por sustrato y pinturas de modo que la capa de pintura de base curada representa la capa superior de la pintura producida, puede curarse a temperaturas más bajas de no más de 120 °C y a pesar de ello se obtiene una estructura total que cumple las especificaciones en cuanto a dureza y adherencia.

20 En consecuencia, en el contexto de la presente invención la pintura de base aplicada se cura preferentemente a de 70 a 120 °C, de nuevo preferentemente a de 75 a 110 °C, de manera muy especialmente preferente a de 75 a 100 °C.

25 La pintura de base aplicada se cura a este respecto o bien sola (por ejemplo cuando previamente se aplica un relleno y se cura por separado y además no se aplica en parte ningún agente de recubrimiento adicional) o se cura junto con agentes de recubrimiento adicionales (por ejemplo cuando una pintura transparente se aplica proporcionalmente sobre la capa de pintura de base curada aún no curada o por debajo de la pintura de base se ha producido otra capa de recubrimiento no curada por separado).

30 El recubrimiento de sustratos de plástico tiene lugar tiene lugar esencialmente de manera análoga al de sustratos de metal, teniendo que prestarse atención naturalmente a que se cura a temperaturas tan bajas que se conserva la integridad del sustrato. De manera correspondientemente ventajosa es el procedimiento de acuerdo con la invención en este contexto.

Una ventaja existente en este contexto del procedimiento de acuerdo con la invención es que también un sustrato, que se compone por ejemplo proporcionalmente de plástico, proporcionalmente de metal, puede recubrirse y curarse en un proceso de trabajo. Entonces las bajas temperaturas de curado llevan a que el sustrato de plástico no sufre ninguna deformación, sino que mantiene su integridad estructural.

35 Es objeto de la presente invención naturalmente también un sustrato pintado que resulta mediante la aplicación del procedimiento así como una pintura producida según el procedimiento.

Otro aspecto de la presente invención es el uso de la pintura de base acuosa pigmentada descrita para la mejora de la estabilidad mecánica, en particular adherencia, de pinturas, en cuya producción se empleó la pintura de base y que se sometieron a un curado de baja temperatura.

40 El curado de baja temperatura es una expresión conocida por el experto en la materia. Preferentemente por ello se entiende un curado a temperaturas inferiores a 120 °C, preferentemente inferiores a 100 °C.

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

Ejemplos

Determinación del peso molecular promedio en número:

45 El peso molecular promedio en número se determinó por medio de osmosis de presión de vapor. Se midió por medio de un osmómetro de presión de vapor (modelo 10.00, empresa Knauer) en series de concentración del componente que va a examinarse en tolueno a 50 °C con benzofenona como sustancia de calibración para la determinación de la constante de calibración experimental del aparato de medición empleado (según E. Schröder, G. Müller, K.-F. Arndt, "Leitfaden der Polymercharakterisierung", AkademieVerlag, Berlín, pág. 47 - 54, 1982, empleándose no obstante en
50 ello bencilo como sustancia de calibración).

Producción de un producto de reacción ER que va a emplearse de acuerdo con la invención

5 En un reactor de acero fino de 4 l, equipado con agitador de ancla, termómetro, refrigerador, termómetro para la medición de la temperatura de cabeza se calentaron 128,1 g de dianhídrido de ácido piromelítico (n.º de CAS 89-32-7, empresa Lonza) (0,5873 mol) y 2349,9 g de PoliTHF2000 lineal (empresa BASF SE) índice de OH (determinación del índice de OH 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 130 °C de temperatura de producto y se mantuvo a esta temperatura.

10 Después de aproximadamente tres horas la preparación de reacción era transparente y se determinó por primera vez un índice de acidez. La preparación se mantuvo durante tres horas más a 130 °C, hasta que el índice de acidez era de 26,3 mg de KOH/g (teoría: 26,6 mg de KOH/g). El ciclohexano se separó por destilación a 130 °C a vacío y con agitación. Por medio de cromatografía de gases se determinó un contenido de ciclohexano 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 en este estado puede añadirse ligeramente a una formulación de pintura.

15 Contenido de sólido (130 °C, 60 min, 1 g): 99,9 %
índice de acidez: 26,3 mg de KOH/g
Peso molecular promedio en número (osmosis de presión de vapor): 4100 g/mol
viscosidad (resina : butilglicol (empresa BASF SE) = 2 : 1): 3100 mPa·s, (medida a 23 °C con un viscosímetro de rotación de la empresa Brookfield, tipo CAP 2000+, husillo 3, velocidad de cizallamiento: 2500 s⁻¹)

20 Producción de pinturas de base acuosas y pinturas así como examen de estas pinturas

En cuanto a los constituyentes indicados en las tablas siguientes y sus cantidades ha de tenerse en cuenta lo siguiente. Si se remite a un producto comercial u otras instrucciones de producción descritas de otro modo, quiere expresarse, en función de la denominación principal seleccionada en cada caso del constituyente, exactamente este producto comercial o exactamente el producto producido en el contexto de las instrucciones de referencia.

25 Es decir, si un constituyente de formulación tiene la denominación principal "resina de melamina-formaldehído" y para ello ha de indicarse un producto comercial, entonces la resina de melamina-formaldehído se emplea como exactamente este producto comercial. Constituyentes adicionales presentes dado el caso en el producto comercial tales como disolventes han de tenerse en cuenta cuando tiene que deducirse la cantidad de la sustancia activa (de la resina de melamina-formaldehído).

30 Es decir, para un constituyente de formulación se remite a unas instrucciones de producción y en esta producción resulta por ejemplo una dispersión polimérica con un sólido determinado, entonces se emplea exactamente esta dispersión. No es determinante si como denominación principal se seleccionó la expresión "dispersión polimérica" o únicamente la sustancia activa, por ejemplo "polímero", "poliéster" o "poliacrilato modificado con poliuretano". Esto ha de tenerse en cuenta cuando tiene que deducirse la cantidad de la sustancia activa (del polímero).

35 Todos los porcentajes indicados en las tablas son partes en peso.
Producción de una pintura de base acuosa negra metálica V1

40 Los componentes expuestos en la tabla A en "fase acuosa" se agitaron conjuntamente en el orden indicado para dar una mezcla acuosa. En la etapa siguiente se produjo a partir de los componentes expuestos en "fase orgánica" una mezcla orgánica. La mezcla orgánica se añadió a la mezcla acuosa. Entonces se agitó durante 10 minutos y con ayuda von agua desionizada y dimetiletanolamina se ajustó a un valor de pH de 8 y una viscosidad de inyección de 100 mPas con una carga de cizallamiento de 1000 s⁻¹, medida con un viscosímetro de rotación (aparato Rheomat RM 180 de la empresa Mettler-Toledo) a 23 °C.

Tabla A: Pintura de base acuosa V1

Componente	Partes en peso
Fase acuosa	
Solución de silicato estratificado de Na-Mg al 3 %	12,88
Agua desionizada	7,58
Butilglicol (BASF)	1,46
Isopropanol (BASF)	1,62
n-propanol (BASF)	0,52
Butildiglicol (BASF)	0,97
Butoxipropanol (BASF)	1,35
2-Etilhexanol (BASF)	2,7

(continuación)

Componente	Partes en peso
Isopar L (Exxon Mobil)	0,52
Byk®-347 (Altana-Byk Chemie)	0,44
Nacure 2500 (King Industries)	0,4
Daotan TW6464 (Cytec)	1,21
Dispersión de poliuretano - preparada según el documento WO 92/15405 (página 14, línea 13 a página 15, línea 13)	20,21
Poliacrilato modificado con poliuretano; preparado de acuerdo con página 7, línea 55 a página 8, línea 23 del documento DE 4437535 A1	2,7
solución al 50 % en peso de Rheovis® PU 1250 (BASF) agente de reología	0,18
solución al 80 % en butilglicol de un poliéster preparado de acuerdo con la página 28, líneas 13 a 33 del documento WO 2014/033135 A2	2,16
TMDD (BASF)	1,36
Resina de melamina-formaldehído (Cymel® 3020 de Cytec)	3,73
dimetiletanolamina al 10 % en agua	0,88
Polímero mixto de injerto a base de poliuretano; preparado de manera análoga al ejemplo A (página 72, línea 8 a página 75, línea 11) del documento WO2015/091204 A1	15,86
Pasta de negro de humo	9,74
Pasta azul	2,37
pasta de sulfato de bario	3,13
<u>Lodos de pigmento de interferencia</u>	
Mearlin Ext. super violett	0,4
Iriodin SQB Rutil Perlblau	0,82
Pintura mixta, producida de manera análoga al documento EP 1534792 B1, columna 11, línea 1-17	3,95
Fase orgánica	
Mezcla de dos pigmentos de aluminio habitual en el comercio, disponible de la empresa Altana-Eckart	0,26
Butilglicol	0,34
poliéster; preparado de acuerdo con el ejemplo D, columna 16, página 37-59 del documento DE-A-4009858	0,26

Producción de la pasta de negro de humo:

- 5 La pasta de negro de humo se produjo a partir de 25 partes en peso de una dispersión de poliuretano acrilada producida de acuerdo con la solicitud de patente internacional WO 91/15528, dispersión de aglutinante A, 10 partes en peso de negro de humo, 0,1 partes en peso de metilisobutilcetona, 1,45 partes en peso de dimetiletanolamina (al 10 % en agua desionizada), 2 partes en peso de un poliéster habitual en el comercio (Pluriol® P900 de la empresa BASF SE) y 61,45 partes en peso de agua desionizada.

Producción de la pasta azul:

- 10 La pasta azul se produjo a partir de 69,8 partes en peso de una dispersión de poliuretano acrilada producida de acuerdo con la solicitud de patente internacional WO 91/15528, 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 poliéster habitual en el comercio (Pluriol® P900 de la empresa BASF SE) y 15 partes en peso de agua desionizada.

Producción de pinturas de base acuosa negras metálicas de acuerdo con la invención E1-E4Pintura de base acuosa E1:

- 15 Los componentes expuestos en la tabla B en "fase acuosa" se agitaron conjuntamente en el orden indicado para dar una mezcla acuosa. En la etapa siguiente se produjo a partir de los componentes expuestos en "fase orgánica" una mezcla orgánica. La mezcla orgánica se añadió a la mezcla acuosa. Entonces se agitó durante 10 minutos y con ayuda von agua desionizada y dimetiletanolamina se ajustó a un valor de pH de 8 y una viscosidad de inyección de 100 mPas con una carga de cizallamiento de 1000 s⁻¹, medida con un viscosímetro de rotación (aparato Rheomat RM 180 de la empresa Mettler-Toledo) a 23 °C.
- 20

Tabla B: Pintura de base acuosa E1

Componente	Partes en peso
Fase acuosa	
Solución de silicato estratificado de Na-Mg al 3 %	19,63

(continuación)

Componente	Partes en peso
Agua desionizada	6,56
Butilglicol (BASF)	4,72
Adeka NOL UH-756VF (Adeka)	0,39
Poliacrilato modificado con poliuretano; preparado de acuerdo con página 7, línea 55 a página 8, línea 23 del documento DE 4437535 A1	3,0
Producto de reacción ER	3,15
TMDD (BASF)	1,83
Resina de melamina-formaldehído (Luwipal® 052 de BASF)	4,09
dimetiletanolamina al 10 % en agua	0,65
Polímero mixto de injerto a base de poliuretano; preparado de manera análoga al ejemplo A (página 72, línea 8 a página 75, línea 11) del documento WO2015/091204 A1	32,33
Pasta de negro de humo	12,74
Pasta azul	3,10
Lodos de pigmento de interferencia	
Mearlin Ext. super violett	0,52
Iriodin SQB Rutil Perlblau	1,07
Pintura mixta, producida de manera análoga al documento EP 1534792 B1, columna 11, línea 1-17	4,84
Fase orgánica	
Mezcla de dos pigmentos de aluminio habitual en el comercio, disponible de la empresa Altana-Eckart	0,34
Butilglicol	0,39
Polímero mixto de injerto a base de poliuretano; preparado de manera análoga al ejemplo A (página 72, línea 8 a página 75, línea 11) del documento WO2015/091204 A1	0,65

5 La pintura de base acuosa E2 se produjo de manera análoga a la tabla B, empleándose no obstante 6,82 en lugar de 4,09 partes en peso de resina de melamina-formaldehído (Luwipal® 052 de BASF) y 25,95 en lugar de 32,33 partes en peso de polímero mixto de injerto a base de poliuretano; preparado de manera análoga al ejemplo A (página 72, línea 8 a página 75, línea 11) del documento WO2015/091204 A1.

La pintura de base acuosa E3 se produjo de manera análoga a la tabla B, empleándose no obstante 5,25 en lugar de 3,15 partes en peso del producto de reacción ER y 25,95 en lugar de 32,33 partes en peso de polímero mixto de injerto a base de poliuretano; preparado de manera análoga al ejemplo A (página 72, línea 8 a página 75, línea 11) del documento WO2015/091204 A1.

10 La pintura de base acuosa E4 se produjo de manera análoga a la tabla B, añadiéndose no obstante 0,67 partes en peso de Nacure 2500 (King Industries).

Comparación entre las pinturas de base acuosa V1 y E1 - E4:

Resistencia al desprendimiento de piedras:

15 Para la determinación de la resistencia al desprendimiento de piedras se produjeron las pinturas multicapa según las siguientes instrucciones generales:

Una chapa de acero recubierta con una KTL (pintura electroforética por inmersión catódica) de dimensiones 10 x 20 cm sirvió como sustrato.

20 Sobre esta chapa se aplicó neumáticamente en primer lugar la pintura de base respectiva (véase la tabla 1) con un grosor de capa objetivo (grosor de capa de película seca) de 20 micrómetros. Tras 1 min de ventilación de la pintura de base a temperatura ambiente se secó de manera intermedia la pintura de base durante 10 min a 70 °C en el horno de ventilación forzada. Sobre la capa de pintura de base acuosa secada de manera intermedia se aplicó una pintura transparente de dos componentes habitual (Progloss® 372 de la empresa BASF Coatings GmbH) con un grosor de capa objetivo (grosor de capa de película seca) de 40 micrómetros. La capa de pintura transparente resultante se aireó durante 20 min a temperatura ambiente. A continuación se curaron la capa de pintura de base acuosa y la capa de pintura transparente en un horno de ventilación forzada durante 30 minutos a diferentes temperaturas (véase la tabla 1).

En un ensayo adicional se curaron tras ventilación de la pintura de base a temperatura ambiente y secado intermedio durante 10 min a 70 °C en el horno de ventilación forzada sin recubrimiento adicional con una pintura transparente directamente en un horno de ventilación forzada durante 30 min a diferentes temperaturas (véase la tabla 1).

30 Las pinturas multicapa así obtenidas se examinaron en cuanto a su resistencia al desprendimiento de piedras. Para

ES 2 841 775 T3

ello se llevó a cabo la prueba de desprendimiento de piedras según la norma DIN 55966-1. La evaluación de los resultados de la prueba de desprendimiento de piedras se llevó a cabo según la norma DIN EN ISO 20567-1. Valores más bajos representan una mejor resistencia al desprendimiento de piedras.

- 5 Además se examinaron las pinturas multicapa así obtenidas en cuanto a la adherencia de corte reticular. Para ello se llevó a cabo el corte reticular según la norma DIN EN ISO 2409:2013-6. La evaluación de los resultados de la prueba de corte reticular se llevó a cabo según la norma DIN EN ISO 2409:2013-6. Valores de resultados bajos significan una adherencia mejorada.

Además se sometió la chapa de acero así tratada según la norma DIN 55662:2009-12 (procedimiento A) a una prueba de chorro de vapor y a continuación se valoró de acuerdo con la norma DIN mencionada anteriormente.

- 10 Los resultados se encuentran en la tabla 1. El dato de la pintura de base acuosa (WBL) indica en cada caso qué WBL se empleó en la pintura multicapa respectiva. SKK representa cámara climática de agua condensada e indica una carga de las placas de prueba según la norma DIN EN ISO 6270-2 antes de llevarse a cabo la prueba de chorro de vapor o de desprendimiento de piedras.

Tabla 1:

Pintura de base acuosa empleada	Pintura transparente	Temperatura de secado al horno	Resultado de desprendimiento de piedras a TA	Resultado de desprendimiento de piedras a -20 °C	Resultado de desprendimiento de piedras según SKK	Resultado de corte reticular	Resultado de chorro de vapor	Resultado de chorro de vapor según SKK
V1	sí	110 °C	1,5	1,5	1,5	0	0	0
V1	no	110 °C				1	1a	
E1	sí	110 °C	1,5	1,5	1,5	0	0	0
E1	no	110 °C				0	0	
E2	sí	110 °C	1,5	1,5	1,5	0	0	0
E2	no	110 °C				0	0	
E3	sí	110 °C	1,5	1,5	1,5	0	0	0
E3	no	110 °C				0	0	
E4	sí	110 °C	1,5	1,5	1,5	0	0	0
E4	no	110 °C				0	0	
V1	sí	100 °C	1,5	1,5	1,5	0	0	0
V1	no	100 °C				TE	5a	
E1	sí	100 °C	1,5	1,5	1,5	0	0	0
E1	no	100 °C				0	0	
E2	sí	100 °C	1,5	1,5	1,5	0	0	0
E2	no	100 °C				0	0	
E3	sí	100 °C	1,5	1,5	1,5	0	0	0

(continuación)

Pintura de base acuosa empleada	Pintura transparente	Temperatura de secado al horno	Resultado de desprendimiento de piedras a TA	Resultado de desprendimiento de piedras a -20 °C	Resultado de desprendimiento de piedras según SKK	Resultado de corte reticular	Resultado de chorro de vapor	Resultado de chorro de vapor según SKK
E3	no	100 °C				0	0	
E4	sí	100 °C	1,5	1,5	1,5	0	0	0
E4	no	100 °C				0	0	
E1	sí	90 °C	1,5	1,5	1,5	0	0	0
E1	no	90 °C				0	0	
E4	sí	90 °C	1,0	1,5	1,5	0	0	0
E4	no	90 °C				0	0	
E1	sí	80 °C	1,5	1,5	1,5	0	0	0
E1	no	80 °C				0	0	
E4	sí	80 °C	1,0	1,5	1,5	0	0	0
E4	no	80 °C				0	0	

5 En total se muestra que las WBL de acuerdo con la invención presentan propiedades de adherencia claramente mejores, en particular a bajas temperaturas de curado. A modo de ejemplo se seleccionaron las pinturas de base acuosa E1 y E4 y estas se curaron a temperaturas de secado al horno extremadamente bajas para sistemas monocomponente. De este modo pudo mostrarse que incluso a temperaturas de secado al horno de únicamente 80 °C pueden conseguirse estructuras según la especificación.

10 Por lo demás, en la comparación de todas las pinturas de base acuosa de acuerdo con la invención con el sistema comparativo, se muestra que los sistemas de acuerdo con la invención, en el caso de una temperatura de secado al horno muy baja asimismo para sistemas de 1 componente de 100 °C en la estructura libre de pintura transparente muestran resultados muy buenos, mientras que la pintura de base acuosa comparativa ya no presenta ningún resultado aceptable en cuanto al corte reticular y el chorro de vapor.

Producción de una pintura de base acuosa roja metálica V2:

15 Los componentes expuestos en la tabla C en "fase acuosa" se agitaron conjuntamente en el orden indicado para dar una mezcla acuosa. En la etapa siguiente se produjo a partir de los componentes expuestos en "fase orgánica" una mezcla orgánica. La mezcla orgánica se añadió a la mezcla acuosa. Entonces se agitó durante 10 minutos y con ayuda von agua desionizada y dimetiletanolamina se ajustó a un valor de pH de 8 y una viscosidad de inyección de 100 mPas con una carga de cizallamiento de 1000 s⁻¹, medida con un viscosímetro de rotación (aparato Rheomat RM 180 de la empresa Mettler-Toledo) a 23 °C.

Tabla C: Pintura de base acuosa V2

Componente	Partes en peso
Fase acuosa	
Solución de silicato estratificado de Na-Mg al 3 %	16,1
Agua desionizada	19,4
Butilglicol (BASF)	1,5
Dipropilenglicolmetil éter (BASF)	3,1
Isopar L (Exxon Mobil)	3,76

(continuación)

Componente	Partes en peso
Nafta disolvente 160/180 (Shell)	0,85
Pluriol P900 (BASF)	0,85
Byk®-347 (Altana-Byk Chemie)	0,38
Agitan 281 (Münzing Chemie)	0,09
TMDD (BASF)	2,45
Poliacrilato modificado con poliuretano; preparado de acuerdo con página 7, línea 55 a página 8, línea 23 del documento DE 4437535 A1	2,35
solución al 50 % en peso de Rheovis® PU 1250 (BASF) agente de reología	0,43
Rheovis AS 1130 (BASF); agente de reología	0,31
poliéster; preparado de acuerdo con el ejemplo D, columna 16, página 37-59 del documento DE-A-4009858	1,8
Resina de melamina-formaldehído (Cymel® 327 de Cytec)	2,85
Resina de melamina-formaldehído (Luwipal® 052 von BASF)	3,5
dimetiletanolamina al 10 % en agua	0,4
Poliuretananacrilato; preparado de acuerdo con página 19, línea 44-página 20, línea 7 del documento DE-A-1998004	17,0
Pasta roja	17,02
Pasta de negro de humo	0,21
Fase orgánica	
Paliocrom-Orange L2804 (Eckart)	1,81
Butilglicol	2,64
poliéster; preparado de acuerdo con el ejemplo D, columna 16, página 37-59 del documento DE-A-4009858	1,2

Producción de la pasta roja:

- 5 La pasta roja se produjo a partir de 45,0 partes en peso de una dispersión de poliuretano acrilada producida de acuerdo con la solicitud de patente internacional WO 91/15528, dispersión de aglutinante A, 21,0 partes en peso de Paliogen® Rot L 3885, 0,7 partes en peso de dimetiletanolamina, 2,5 partes en peso de 1,2-propilenglicol y 30,8 partes en peso de agua desionizada.

Producción de pinturas de base acuosa rojas metálicas de acuerdo con la invención E5 y E6:Pintura de base acuosa E5:

- 10 Los componentes expuestos en la tabla D en "fase acuosa" se agitaron conjuntamente en el orden indicado para dar una mezcla acuosa. En la etapa siguiente se produjo a partir de los componentes expuestos en "fase orgánica" una mezcla orgánica. La mezcla orgánica se añadió a la mezcla acuosa. Entonces se agitó durante 10 minutos y con ayuda von agua desionizada y dimetiletanolamina se ajustó a un valor de pH de 8 y una viscosidad de inyección de 100 mPas con una carga de cizallamiento de 1000 s⁻¹, medida con un viscosímetro de rotación (aparato Rheomat RM 180 de la empresa Mettler-Toledo) a 23 °C.

15

Tabla D: Pintura de base acuosa E5

Componente	Partes en peso
Fase acuosa	
Solución de silicato estratificado de Na-Mg al 3 %	5,07
Agua desionizada	11,07
Isopropanol (BASF)	5,41
Adeka NOL UH-756VF (Adeka)	0,17
Poliacrilato modificado con poliuretano; preparado de acuerdo con página 7, línea 55 a página 8, línea 23 del documento DE 4437535 A1	3,04
Producto de reacción ER	3,11
TMDD (BASF)	1,52
Resina de melamina-formaldehído (Luwipal® 052 de BASF)	4,03
dimetiletanolamina al 10 % en agua	1,6
Daotan TW6464 (Cytec)	2,29
Polímero mixto de injerto a base de poliuretano; preparado de manera análoga al ejemplo A (página 72, línea 8 a página 75, línea 11) del documento WO2015/091204 A1	25,57
Byk®-347 (Altana-Byk)	0,63
Pluriol P900 (BASF)	0,38
Tinuvin 384-2 (BASF)	0,76

(continuación)

Componente	Partes en peso
Tinuvin 123 (BASF)	0,38
Tris-(2-butoxietil)-fosfato (Rhodia)	2,53
Texanol (Eastman)	2,53
Pasta roja	21,66
Pasta de negro de humo	0,53
Fase orgánica	
Paliocrom-Orange L2804 (Eckart)	3,38
Butilglicol	1,86
Pintura mixta, producida de manera análoga al documento EP 1534792 B1, columna 11, línea 1-17	2,48

5 La pintura de base acuosa E6 se produjo de manera análoga a la tabla D, empleándose no obstante 5,18 en lugar de 3,11 partes en peso del producto de reacción ER y 19,20 en lugar de 25,57 partes en peso de polímero mixto de injerto a base de poliuretano; preparado de manera análoga al ejemplo A (página 72, línea 8 a página 75, línea 11) del documento WO2015/091204 A1.

Comparación entre las pinturas de base acuosa V2 y E5 - E6:

Las pinturas V2, E5 y E6 se examinaron desde el punto de vista de la técnica de aplicación de manera análoga a la comparación entre las pinturas de base acuosa V1 y E1 - E4. En la tabla 2 están representados los resultados obtenidos.

10 **Tabla 2**

Pintura de base acuosa empleada	Pintura transparente	Temperatura de secado al horno	Resultado de desprendimiento de piedras a RT	Resultado de desprendimiento de piedras a -20 °C	Resultado de desprendimiento de piedras según SKK	Resultado de corte reticular	Resultado de chorro de vapor	Resultado de chorro de vapor según SKK
V2	sí	100 °C	2	2	2	0	0	0
V2	no	100 °C				0	0	
E5	sí	100 °C	1,5	1,5	1,5	0	1a	0
E5	no	100 °C				0	0	
E6	sí	100 °C	1,5	1,5	1,5	0	1a	0
E6	no	100 °C				0	0	
V2	sí	90 °C	2	2	2,5	0	1a	1a
V2	no	90 °C				0	0	
E5	sí	90 °C	1,5	1,5	1,5	0	1a	0
E5	no	90 °C				0	0	
E6	sí	90 °C	1,5	1,5	1,5	0	1a	0
E6	no	90 °C				0	0	
V2	sí	80 °C	3	3	3	0	1a	1a

(continuación)

Pintura de base acuosa empleada	Pintura transparente	Temperatura de secado al horno	Resultado de desprendimiento de piedras a RT	Resultado de desprendimiento de piedras a -20 °C	Resultado de desprendimiento de piedras según SKK	Resultado de corte reticular	Resultado de chorro de vapor	Resultado de chorro de vapor según SKK
V2	no	80 °C				0	5a	
E5	sí	80 °C	1	1	1,5	0	1a	0
E5	no	80 °C				0	0	
E6	sí	80 °C	1	1	1,5	0	1a	0
E6	no	80 °C				0	0	

5 A su vez se muestra que en las condiciones seleccionadas, es decir, en particular bajas temperaturas de curado para sistemas de 1 componente, las WBL de acuerdo con la invención presentan propiedades de adherencia claramente mejores. Mientras que el sistema comparativo a bajas temperaturas incluso con una pintura transparente dispuesta por encima presente debilidades con respecto a la robustez al desprendimiento de piedras y además a una temperatura de curado es extremadamente sensible a la carga de chorro de vapor, los sistemas de acuerdo con la invención muestran propiedades muy buenas.

Asimismo se examinaron las pinturas de base acuosa V2 y E5, E6 en cuanto a sus propiedades de adherencia sobre diferentes sustratos.

10 Comparación entre las pinturas de base acuosa V2 y E5 a E6 sobre rellenos:

Con el uso de las pinturas V2, E5 y E6 se prepararon pinturas de manera análoga a las instrucciones de procedimiento descritas para las pinturas de base acuosa V1 y E1 - E4. No obstante se usaron otros sustratos que se produjeron de la siguiente manera:

15 Una chapa de acero recubierta con una KTL convencional de dimensiones 10 x 20 cm se recubrió con un relleno convencional de la empresa Hemmelrath. Después de secado intermedio del relleno acuoso durante un periodo de tiempo de 10 minutos a 80 °C se secó al horno el relleno a una temperatura de 190 °C durante un periodo de tiempo de 30 minutos.

Es decir, la pintura de base respectiva en la pintura acabada no estaba dispuesta directamente sobre la KTL, sino sobre la capa de relleno.

20 En la tabla 3 están representados los resultados obtenidos.

Tabla 3

Pintura de base acuosa empleada	Pintura transparente	Temperatura de secado al horno	Resultado de desprendimiento de piedras a TA	Resultado de desprendimiento de piedras a -20 °C	Resultado de desprendimiento de piedras según SKK	Resultado de corte reticular	Resultado de chorro de vapor	Resultado de chorro de vapor según SKK
V2	sí	100 °C	1,5	1,5	2,5	0	0	0
V2	no	100 °C				0	0	

(continuación)

Pintura de base acuosa empleada	Pintura transparente	Temperatura de secado al horno	Resultado de desprendimiento de piedras a TA	Resultado de desprendimiento de piedras a -20 °C	Resultado de desprendimiento de piedras según SKK	Resultado de corte reticular	Resultado de chorro de vapor	Resultado de chorro de vapor según SKK
E5	sí	100 °C	1,5	1,5	1,5	0	0	0
E5	no	100 °C				0	0	

E6	sí	100 °C	1,5	1,5	1,5	0	0	0
E6	no	100 °C				0	0	
V2	sí	90 °C	1,5	1,5	2,0	0	0	1a
V2	no	90 °C				0	0	
E5	sí	90 °C	1,5	1,5	1,5	0	0	0
E5	no	90 °C				0	0	
E6	sí	90 °C	1,5	1,5	1,5	0	0	0
E6	no	90 °C				0	0	
V2	sí	80 °C	2,0	2,5	3,0	0	0	0
V2	no	80 °C				0	5a	
E5	sí	80 °C	1,5	1,5	1,5	0	0	0
E5	no	80 °C				0	4a	
E6	sí	80 °C	1,5	1,5	1,5	0	0	0
E6	no	80 °C				0	2b	

Comparación entre la WBL V2 y E5 a E6 sobre sustratos de plástico:

- 5 Con el uso de las pinturas V2, E5 y E6 se prepararon pinturas de manera análoga a las instrucciones de procedimiento descritas para las pinturas de base acuosa V1 y E1 - E4. No obstante como sustratos se emplearon sustratos de plástico (Hifax® TRC 221X de la empresa Lyondell Basell). Es decir, la pintura de base respectiva en la pintura acabada no estaba dispuesta directamente sobre la KTL dispuesta sobre un sustrato metálico, sino sobre el sustrato de plástico. La Tabla 4 muestra los resultados.

Tabla 4

Pintura de base acuosa empleada	Pintura transparente	Temperatura de secado al horno	Resultado de desprendimiento de piedras a RT	Resultado de corte reticular	Resultado de chorro de vapor
V2	si	100 °C	1,5	0	0
V2	no	100 °C	2	0	0
E5	sí	100 °C	1,5	0	0

E5	no	100 °C	1,5	0	1a
E6	sí	100 °C	1,5	1	1a
E6	no	100 °C	1,5	1	1a
V2	sí	90 °C	1,5	0	0
V2	no	90 °C	2	0	2a
E5	sí	90 °C	1,5	0	0
E5	no	90 °C	1,5	1	2a
E6	sí	90 °C	1,5	1	0
E6	no	90 °C	1,5	1	2b
V2	sí	80 °C	1,5	0	0
V2	no	80 °C	2	0	5a
E5	sí	80 °C	1,5	0	0
E5	no	80 °C	1,5	2	2a
E6	sí	80 °C	1,5	0	0
E6	no	80 °C	1,5	2	1a

Los resultados muestran que también sobre sustratos alternativos se comprueba el efecto de las propiedades de adherencia claramente mejoradas.

REIVINDICACIONES

1. Procedimiento para la producción de una pintura sobre un sustrato, que comprende la producción de una capa de pintura de base curada sobre el sustrato mediante aplicación de una pintura de base acuosa pigmentada sobre el sustrato y curado posterior de la pintura de base, en el que la pintura de base acuosa pigmentada contiene un producto de reacción a base de poliéter carboxifuncional, que puede producirse mediante reacción de

(a) al menos un dianhídrido de ácido tetracarboxílico cíclico con un resto X alifático, aromático o aralifático que puentea los dos grupos anhídrido,

con

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



en la que

R es un resto alquileo C₃ a C₆ y n se selecciona de manera correspondiente de modo que el poliéter (b) tiene un peso molecular promedio en número, determinado tal como se indica en la descripción, de 500 a 5000 g/mol, empleándose 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 tiene un índice de acidez, determinado tal como se indica en la descripción, de 5 a 80 mg de KOH/g, y en el que la capa de pintura de base curada representa al menos en parte la capa superior de la pintura producida.

2. Procedimiento según la reivindicación 1, **caracterizado por que** el poliéter (b) tiene un peso molecular promedio en número, determinado tal como se indica en la descripción, de 650 a 4000 g/mol.

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

4. Procedimiento según la reivindicación 1 a 3, **caracterizado por que** los componentes (a) y (b) se emplean en una relación molar de 0,45/1 a 0,55/1.

5. Procedimiento según la reivindicación 1 a 4, **caracterizado por que** el producto de reacción a base de poliéter tiene un peso molecular promedio en número, determinado tal como se indica en la descripción, de 1500 a 15000 g/mol.

6. Procedimiento según la reivindicación 1 a 5, **caracterizado por que** la pintura de base contiene además al menos una resina de poliuretano injertada por medio de monómeros olefinicamente insaturados, que contiene además grupos hidroxilo, así como comprende una resina de melamina.

7. Procedimiento según la reivindicación 1 a 6, **caracterizado por que** la pintura de base es una pintura de base monocomponente.

8. Procedimiento según la reivindicación 1 a 7, **caracterizado por que** el dianhídrido de ácido tetracarboxílico (a) es dianhídrido de ácido piromelítico, dianhídrido de ácido ciclobutano-tetracarboxílico, dianhídrido de ácido benzenofenonetetracarboxílico, dianhídrido de ácido bicicloocteno-tatetracarboxílico y/o dianhídrido de ácido difenilsulfonatetetracarboxílico.

9. Procedimiento según la reivindicación 1 a 8, **caracterizado por que** como sustrato se emplea un sustrato metálico o un sustrato de plástico.

10. Procedimiento según la reivindicación 1 a 9, **caracterizado por que** el sustrato es un sustrato metálico y antes de la aplicación de la pintura de base sobre el sustrato se produce una pintura electroforética por inmersión curada y dado el caso un recubrimiento de relleno curado.

11. Procedimiento según la reivindicación 1 a 10, **caracterizado por que** tras la aplicación de la pintura de base se aplica al menos una pintura transparente y la pintura de base así como la pintura transparente se curan conjuntamente.

12. Procedimiento según la reivindicación 1 a 11, **caracterizado por que** la pintura de base se cura a de 70 a 120 °C,

de nuevo preferentemente de 75 a 110 °C, de manera muy especialmente preferente de 75 a 100 °C.

13. Procedimiento según la reivindicación 1 a 12, **caracterizado por que** el producto de reacción presenta un índice de acidez, determinado tal como se indica en la descripción, de 10 a 70 mg de KOH/g.

14. Sustrato pintado, que puede producirse por medio del procedimiento según la reivindicación 1 a 13.

5 15. Uso de una pintura de base acuosa pigmentada que contiene un producto de reacción a base de poliéter carboxifuncional, que puede producirse mediante reacción de

(a) al menos un dianhídrido de ácido tetracarboxílico cíclico con un resto X alifático, aromático o aralifático que puentea los dos grupos anhídrido,
con

10 (b) al menos un poliéter de fórmula estructural general (II)



en la que

15 R es un resto alquileo C₃ a C₆ y n se selecciona de manera correspondiente de modo que el poliéter (b) tiene un peso molecular promedio en número, determinado tal como se indica en la descripción, de 500 a 5000 g/mol, empleándose 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 tiene un índice de acidez, determinado tal como se indica en la descripción, de 5 a 80 mg de KOH/g, para la mejora de la estabilidad mecánica, en particular adherencia, de pinturas, en cuya producción se empleó la pintura de base y que se sometieron a un curado de baja temperatura.