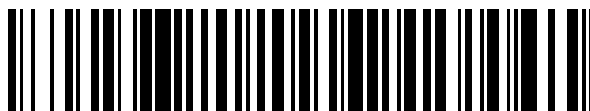


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 818 553**

51 Int. Cl.:

C09D 167/02 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **13.09.2017 PCT/EP2017/072950**

87 Fecha y número de publicación internacional: **29.03.2018 WO18054726**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **13.09.2017 E 17771709 (7)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **17.06.2020 EP 3516000**

54 Título: **Pintura acuosa para capa de base con estabilidad mejorada en tubería anular**

30 Prioridad:

22.09.2016 EP 16190067

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

13.04.2021

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**STEINMETZ, BERNHARD y
LOEW, NORBERT**

74 Agente/Representante:

CARVAJAL Y URQUIJO, Isabel

ES 2 818 553 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

Pintura acuosa para capa de base con estabilidad mejorada en tubería anular

5 La presente invención se refiere a nuevas pinturas acuosas para capa de base que tienen una excelente estabilidad en tubería anular. La presente invención también se refiere a un procedimiento para producir pinturas de capas múltiples usando las pinturas acuosas para capas de base, así como a las pinturas de capas múltiples que se pueden preparar con ayuda de dicho procedimiento. Debido a su excelente estabilidad en tubería anular, las pinturas para capa de base se pueden utilizar de manera óptima en el campo de la pintura industrial, especialmente la pintura automotriz.

Estado de la técnica

10 Se conoce una gran cantidad de pinturas acuosas para capas de base y procedimientos para preparar pinturas de múltiples capas de color y/o efecto (también llamadas revestimientos de capas múltiples o pinturas de capas múltiples), en las que se usan las pinturas correspondientes para capa de base. Del estado de la técnica (véase, por ejemplo, la solicitud de patente alemana DE 199 48 004 A1, página 17, línea 37, a la página 19, línea 22, o la patente alemana DE 100 43 405 C1, columna 3, párrafo [0018] y columna 8, párrafo [0052], a la columna 9, párrafo [0057], en relación con la columna 6, párrafo [0039], a la columna 8, párrafo [0050]), por ejemplo, se conoce el siguiente procedimiento, en el que

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

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

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

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

Este procedimiento se utiliza, por ejemplo, a gran escala tanto para la pintura inicial (OEM) de automóviles, como para la pintura de componentes de metal y plástico.

25 Las exigencias actuales a las propiedades tecnológicas de aplicación y las propiedades estéticas de tales pinturas (revestimientos) son enormes. Es de crucial importancia que en principio los agentes de revestimiento utilizados no solo tengan propiedades correspondientemente buenas, sino que estas propiedades permanezcan incluso después de que aparezcan obligatoriamente exigencias a la pintura en el campo del tratamiento industrial. Por ejemplo, las pinturas deben ser estables durante el almacenamiento. Sin embargo, igualmente tienen que soportar las tensiones mecánicas que experimentan debido a los sistemas de tubería anular que son inevitables en las instalaciones industriales de pintura. En los sistemas de tubería anular correspondientes, las pinturas se repiten y se llevan de modo

30 alternado a presiones superiores a 10 bares mediante bombas de circulación de pintura, se pasan por tuberías de hasta múltiples de 100 metros de largo y luego se devuelven a recipientes de almacenamiento. El perfil reológico de los requisitos es, por lo tanto, excepcionalmente alto.

35 Precisamente en el área de las pinturas acuosas para capas de base, que son muy desafiantes en términos de estabilidad reológica debido a los pigmentos de color que contienen y al agua disolvente principal, a menudo existe el problema de la estabilidad insuficiente en tubería anular. Esto significa que el bombeo circular repetido de la pintura a través de un sistema de tubería anular tiene una influencia negativa en las propiedades reológicas de la pintura y, por lo tanto, las pinturas producidas a partir de este también tienen peores propiedades de aplicación, principalmente peores propiedades estéticas.

40 El documento US 2011/0111242 A1 describe un procedimiento para preparar un revestimiento de múltiples capas con excelente lisura, DOI, resistencia al agua y resistencia a picadura. El procedimiento comprende la aplicación sucesiva a un sustrato de una primera pintura colorante a base de agua y una segunda pintura colorante a base de agua, el calentamiento y curado de la primera y segunda película de revestimiento colorante resultante de estas; la primera pintura colorante a base de agua contiene una resina de poliéster con funcionalidad OH, un agente de reticulación y una resina acrílica dispersable en agua, en cuyo caso la resina acrílica se obtiene polimerizando un componente

45 monómero que contiene monómeros insaturados polimerizables especiales.

Problema

50 Por lo tanto, la presente invención se basó en el objetivo de proporcionar una pintura acuosa para capa de base que tuviera una excelente estabilidad en tubería anular y, de esta manera, también condujera a pinturas con muy buenas propiedades durante el tratamiento por medio de plantas industriales que hacen uso de los sistemas de tubería anular correspondientes.

Solución

El objetivo indicado pudo lograrse mediante una pintura acuosa para capa de base, que contiene

(A) al menos un polímero con funcionalidad de hidroxilo en calidad de un componente aglutinante

(B) al menos un componente aglutinante diferente del componente (A) que contiene

(B1) al menos un poliuretano- poli(met)acrilato que contiene grupos carbonilo y

(B2) al menos un compuesto orgánico con al menos dos grupos hidrazina, hidrazida y/o hidrazona,

5 y

(C) al menos un monoalcohol alifático ramificado y/o secundario con al menos cuatro átomos de carbono.

La nueva pintura para capa de base también se denomina en lo sucesivo pintura para capa de base según la invención. Las formas de realización preferidas de la pintura para capa de base según la invención son evidentes a partir de la siguiente descripción y las reivindicaciones dependientes.

10 También es objeto de la presente invención un procedimiento para preparar un revestimiento de múltiples capas sobre un sustrato, en el que se usa una pintura para capa de base de acuerdo con la invención y la pintura para capa de base se conduce por un sistema de tubería anular. También es objeto de la presente un revestimiento de múltiples capas producido según el procedimiento mencionado.

15 La pintura acuosa para capa de base tiene una excelente estabilidad en tubería anular y, por lo tanto, es extraordinariamente adecuada para el tratamiento en plantas industriales que utilizan sistemas de tubería anular correspondientes. A pesar del bombeo circular repetido de la pintura por un sistema de tubería anular, se obtienen pinturas con un excelente perfil de propiedades, en particular excelentes propiedades estéticas.

Descripción

20 La pintura acuosa para capa de base de acuerdo con la invención contiene (A) al menos un polímero con funcionalidad de hidroxilo en calidad de componente aglutinante.

25 En el contexto de la presente invención, de acuerdo con la DIN EN ISO 4618 pertinente, por aglutinante o componente aglutinante se entiende la fracción no volátil de un agente de revestimiento sin pigmentos ni materiales de carga. En consecuencia, también son aglutinantes especiales, por ejemplo, los aditivos típicos de pinturas o los agentes de reticulación típicos descritos más adelante, incluso si la expresión se usa en lo sucesivo principalmente en relación con determinados polímeros curables física y/o térmicamente, por ejemplo, los polímeros del componente (A) o los constituyentes del componente (B).

30 En principio, todos los polímeros conocidos por el experto en la materia a este respecto son adecuados como polímeros para el componente aglutinante (A). Se usa preferiblemente al menos un polímero seleccionado del grupo que consiste en poliuretanos, poliésteres, poli(met)acrilatos y/o copolímeros de los polímeros mencionados, tales como poliuretano-poli(met)acrilatos (también llamados copolímeros de poliuretano-poli(met)acrilato). El término (met)acrilato aclara que tanto los monómeros acrílicos como los metacrílicos pueden estar presentes en un polímero correspondiente. Independientemente de esto, la persona experta en la técnica sabe que los polímeros correspondientes también pueden contener otros monómeros olefínicamente insaturados tales como, por ejemplo, monómeros de vinilo típicos tales como cloruro de vinilo y estireno. Los polímeros correspondientes y su producción y los materiales de partida correspondientes son conocidos en todo caso por el experto en la materia y no requieren ninguna explicación fundamental adicional. Los poliuretanos preferidos se describen, por ejemplo, en la solicitud de patente alemana DE 199 48 004 A1, página 4, línea 19 a la página 11, línea 29 (denominado allí prepolímero de poliuretano B1) o también en la solicitud internacional WO 92/15405, página 2, línea 35 a la página 10, línea 32. Los poliésteres preferidos se describen, por ejemplo, en la publicación DE 4009858 A1 en la columna 6, línea 53 a la columna 7, línea 61 y columna 10, línea 24 a la columna 13, línea 3 o también en la publicación WO 2014/033135 A2, página 2, línea 24 a la página 7, línea 10. Los copolímeros de poliuretano-poli(met)acrilato preferidos y su preparación se describen, por ejemplo, en la publicación WO 91/15528 A1, página 3, línea 21 a página 20, línea 33, en la publicación DE 4437535 A1, página 2, línea 27 a página 6, línea 22 o también en la publicación WO 2015/007427 A1, página 3, línea 29 a página 16, línea 17.

45 Los polímeros mencionados como aglutinantes tienen función hidroxilo. Tienen preferiblemente un índice de hidroxilo de 5 a 200 mg de KOH/g, más preferiblemente de 15 a 150 mg de KOH/g.

El índice de hidroxilo se determina en el contexto de la presente invención de acuerdo con DIN 53240 y se refiere respectivamente al polímero mismo, es decir, al sólido (véase el procedimiento de medición de sólidos más adelante).

50 Los polímeros (A) mencionados se usan preferiblemente como aglutinantes en forma de dispersiones acuosas, principalmente dispersiones secundarias, en la pintura para capa de base. Para poder dispersarse eficazmente en dispersión acuosa, los polímeros se modifican preferiblemente de manera conocida hidrofílicamente de modo iónico y/o no iónico. De manera particularmente preferible, se modifican de modo aniónico; es decir que preferiblemente tienen función carboxilo.

Con respecto a los sólidos, los polímeros tienen preferiblemente un índice de acidez de 0 a 50 mg de KOH/g, principalmente de 2 a 45 mg de KOH/g (medido de acuerdo con DIN 53402).

5 En el contexto de la presente invención se prefiere particularmente que el componente aglutinante (A) contenga una combinación de al menos un copolímero de poliuretano-poli(met)acrilato con función hidroxilo y al menos un poliéster con función hidroxilo. Más preferiblemente contiene al menos un poliuretano con función hidroxilo.

La suma de los porcentajes en peso, con respecto al sólido formador de película de la pintura acuosa para capa de base pigmentada, de todos los polímeros con función hidroxilo (A) como componente aglutinante es preferiblemente del 2 al 95% en peso, de modo particularmente preferible del 5 al 95% en peso y de modo muy particularmente preferible del 10 al 90% en peso.

10 Por sólido formador de película, que en última instancia corresponde a la fracción de aglutinante, ha de entenderse la fracción no volátil en peso de la pintura para capa de base sin pigmentos y, opcionalmente, de materiales de carga. El sólido formador de película se puede determinar de la siguiente manera: una muestra de la pintura acuosa para capa de base pigmentada (aproximadamente 1 g) se mezcla con 50 a 100 veces la cantidad de tetrahidrofurano y luego se agita durante aproximadamente 10 minutos. A continuación, los pigmentos insolubles y cualquier material de carga se filtran, el residuo se enjuaga con un poco de THF y el THF se elimina del filtrado así obtenido en un evaporador rotativo. 15 El residuo del filtrado se seca a 120°C durante dos horas y el sólido formador de película resultante se pesa.

En el caso de una posible especificación sobre pinturas para capa de base que contienen polímeros (A) preferidos en una fracción específica, se aplica lo siguiente. Los polímeros (A) que no entran en el grupo preferido también pueden estar contenidos en la pintura para capa de base. El intervalo especial de fracción solo se aplica al grupo preferido de polímeros (A). Sin embargo, se prefiere que el intervalo de fracción especial también se aplique a la fracción total de polímeros que consisten en polímeros (A) del grupo preferido y polímeros (A) que no entran en el grupo preferido. 20

Si se llevara a cabo una restricción a un intervalo de fracción del 2 al 95% en peso y un grupo preferido de polímeros (A), este intervalo de fracción inicialmente solo se aplicaría por lo visto al grupo preferido de polímeros (A). Sin embargo, se prefiere que esté presente un total de 2 a 95% en peso de todos los polímeros (A) incluidos originalmente que consisten en polímeros (A) del grupo preferido y polímeros (A) que no entran en el grupo preferido. Si se usa 80% en peso de polímeros (A) del grupo preferido, entonces se puede usar como máximo 15% en peso de polímeros (A) del grupo no preferido. 25

En el contexto de la presente invención, el principio mencionado se aplica a todos los componentes mencionados de la pintura para capa de base y sus intervalos de fracción, por ejemplo, los componentes (B) y (C) descritos más adelante. 30

La pintura acuosa para capa de base también contiene un componente aglutinante especial (B) que es diferente del componente (A).

El componente aglutinante (B) inicialmente contiene (B1) al menos un poliuretano-poli(met)acrilato que contiene grupos carbonilo.

35 Los polímeros correspondientes y su preparación son a su vez conocidos por el experto en la materia. En este contexto, es importante que el poliuretano-poli(met)acrilato contenga grupos carbonilo. En el contexto de la presente invención, por grupos carbonilo se entienden grupos ceto y aldehído, preferiblemente grupos ceto. Estos grupos carbonilo y la presencia de componentes (B2), como se describen más adelante, hacen posible la reacción de reticulación con la formación de iminas. El componente aglutinante (B) es, por lo tanto, auto-reticulante.

40 Como se indicó, se conocen los procedimientos de reacción correspondientes para la preparación de poliuretano-poli(met)acrilatos. Para introducir grupos carbonilo en tales polímeros, los monómeros funcionalizados se incorporan de manera correspondiente como polímeros a la estructura del polímero. Esto se hace preferiblemente usando monómeros que contienen grupos vinilo que también contienen grupos carbonilo. Por ejemplo, se pueden usar monómeros tales como metilvinilcetona, (met)acroleína, crotonaldehído o diacetona(met)acrilamida. Se prefiere la diacetona acrilamida. La fracción de monómeros que contienen grupos carbonilo que se utilizarán en la preparación es, por ejemplo, del 5 al 70% en peso, con respecto al peso total de los materiales de partida utilizados para la preparación del polímero respectivo. 45

Los polímeros (B1) mencionados se preparan preferiblemente como dispersiones acuosas y luego se mezclan con el componente (B2). Para poder dispersarse eficazmente en dispersión acuosa, los polímeros (B1) se modifican hidrofílicamente de manera conocida, de preferencia de modo iónico y/o no iónico. De manera particularmente preferible, se modifican de modo aniónico; es decir que preferiblemente tienen función carboxilo. 50

El componente (B2) es un compuesto orgánico que contiene al menos dos grupos hidrazina, hidrazida y/o hidrazona. Estos son preferiblemente compuestos de bajo peso molecular con un peso molecular de menos de 1000 g/mol. También se conocen compuestos correspondientes. A manera de ejemplo han de mencionarse bishidrazidas de ácidos dicarboxílicos que tienen de 2 a 12 átomos de carbono, tales como las bishidrazidas de ácido oxálico, ácido malónico, ácido succínico, ácido glutárico, ácido adípico, ácido pimélico, ácido subérico, ácido azelaico, ácido sebácico 55

o los ácidos ftálicos isoméricos; bishidrazida de ácido carbónico, alquilen- o cicloalquilen-bis-semicarbazida, N,N'-diaminoguanidina, alquilen-bishidrazina como N,N'-diaminopiperazina, arilen-bishidrazina como fenilen- o naftilen-bishidrazina, alquilen-bis-semicarbazida, bis-hidrazida de dialdehídos y dicetonas. Los componentes (B2) con mayor funcionalidad son, por ejemplo, las hidrazidas de ácido nitrilotriacético o ácido etilendiaminotetraacético.

- 5 Se emplean preferiblemente bishidrazidas de ácidos dicarboxílicos con 2 a 12 átomos de C, principalmente la bishidrazida del ácido adípico.

Como ya se describió anteriormente, el componente (B) se usa preferiblemente en forma de una dispersión acuosa en la pintura para capa de base. Se prefiere que la relación estequiométrica de los grupos carbonilo del componente (B1) y los grupos hidrazina, hidrazida y/o hidrazona del componente (B2) sea de 40:1 a 1:2, más preferiblemente de 20:1 a 1:2.

Los componentes correspondientes de aglutinante (B) se describen, por ejemplo, en el documento EP 0649 865 A1, página 3, línea 1 a página 9, línea 46 y los ejemplos correspondientes 2, 4, 6 y 7 a 9. Los componentes correspondientes están disponibles comercialmente en forma de dispersiones acuosas bajo el nombre comercial Daotan (compañía Allnex).

- 15 La suma de los porcentajes en peso, con respecto al sólido formador de película de la pintura acuosa para capa de base pigmentada, de todos los componentes de aglutinante (B) es preferiblemente del 2 al 95% en peso, de modo particularmente preferible del 5 al 95% en peso y de modo muy particularmente preferible del 10 al 90% en peso.

La pintura acuosa para capa de base también contiene al menos un alcohol especial (C) como disolvente. Es un monoalcohol alifático ramificado y/o secundario con al menos cuatro átomos de carbono.

20 Los compuestos alifáticos son, de acuerdo con la definición común, todos los compuestos orgánicos que no son aromáticos ni contienen grupos aromáticos. Por lo tanto, un monoalcohol alifático puede ser una molécula que, aparte del grupo hidroxilo, se compone exclusivamente de carbono e hidrógeno. Sin embargo, también es posible que, además del átomo de oxígeno del grupo hidroxilo, estén contenidos otros heteroátomos, principalmente en forma de grupos puente tales como grupos éter, éster, amida y/o uretano, principalmente grupos éter.

- 25 Se prefiere que el alcohol (C) además del grupo hidroxilo no tenga más grupos funcionales terminales que contengan heteroátomos.

Los alcoholes (C) son secundarios, ramificados o tanto secundarios como también ramificados.

Un alcohol secundario alifático es aquel en el que el grupo hidroxilo está unido a un átomo de carbono al que está unido un solo átomo de hidrógeno. Por lo tanto, dos de los residuos en este primer átomo de carbono son residuos alifáticos, que están unidos respectivamente al primer átomo de carbono a través de un átomo de carbono.

Si el alcohol es secundario, el residuo alifático del monoalcohol puede ser lineal, ramificado o cíclico.

Como se sabe, lineal en este contexto significa que el residuo respectivo no tiene ramificaciones con respecto a la cadena principal de carbono, sino que los átomos de carbono están dispuestos en una cadena exclusivamente en una secuencia lineal. Sin embargo, es posible que la cadena principal de carbono contenga grupos puente como los grupos éter; es decir, está interrumpida la secuencia directa de átomos de carbono.

En el contexto de la presente invención, ramificado o no lineal significa que el residuo respectivamente considerado, a diferencia de los residuos lineales, tiene una ramificación en la cadena de carbono principal; es decir, a diferencia de los residuos lineales, al menos un átomo de carbono del residuo respectivo es un átomo de carbono terciario o cuaternario. Por supuesto, todavía es posible una interrupción de la secuencia directa de átomos de carbono en la cadena principal, como se mencionó anteriormente.

Cíclico o cicloalifático son aquellos residuos en los que al menos algunos de los átomos de carbono presentes están unidos de tal manera que se forman uno o más anillos. Por supuesto, además de uno o más anillos, en un residuo cicloalifático pueden estar presentes otros grupos alifáticos acíclicos lineales o ramificados.

Si el alcohol es ramificado, puede contener un grupo hidroxilo primario, secundario o terciario, preferiblemente un grupo hidroxilo primario o secundario.

El alcohol (C) tiene preferiblemente al menos 6, más preferiblemente al menos 7 átomos de carbono. Los intervalos preferidos son de 6 a 12, más preferiblemente de 7 a 8 átomos de carbono.

Los ejemplos incluyen 3-butoxi-2-propanol, 1-propoxi-2-propanol, éter monometílico de dipropilenglicol, 2-etilhexanol y 2-etilhexil glicol. Se prefieren 3-butoxi-2-propanol, éter monometílico de dipropilenglicol y 2-etilhexanol, más preferiblemente 3-butoxi-2-propanol y 2-etilhexanol, principalmente 3-butoxi-2-propanol.

La suma de los porcentajes en peso, con respecto al peso total de la pintura acuosa para capa de base pigmentada, de todos los monoalcoholes (C) es preferiblemente del 1 al 10% en peso, de modo particularmente preferible del 2 al 10% en peso y de modo muy particularmente preferible del 3 al 10% en peso.

5 La pintura para capa de base según la invención contiene pigmentos colorantes y/o de efecto. Dichos 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 [Pinturas y tintas de impresión], editorial Georg Thieme Verlag, Stuttgart, Nueva York, 1998, páginas 176 y 451. La fracción de los pigmentos puede estar, por ejemplo, en el intervalo de 1 a 40% en peso, preferiblemente de 2 a 30% en peso, de modo particularmente preferible de 3 a 25% en peso, con respecto al peso total de la pintura acuosa para capa de base pigmentada.

10 La pintura para capa de base también puede contener agentes de reticulación conocidos per se y típicos, principalmente resinas aminoplásticas y/o poliisocianatos bloqueados y/o no bloqueados, de modo particularmente preferible resinas de melamina. Preferentemente contiene un agente de reticulación así. La suma de los porcentajes en peso, con respecto al sólido formador de película de la pintura acuosa para capa de base pigmentada, de todos los agentes de reticulación es preferiblemente del 1 al 40% en peso, de modo particularmente preferible del 5 al 35% en peso y de modo muy particularmente preferible del 7,5 al 30% en peso, o incluso 10 a 30% en peso.

De lo anterior se deduce que la pintura para capa de base es en cualquier caso curable térmicamente; es decir que contiene componentes curables térmicamente. En cualquier caso, esto se aplica al componente de auto reticulación (B). Esto también se aplica al componente con función hidroxilo (A) en presencia de posibles agentes de reticulación tales como resinas de melamina.

20 Porque, de acuerdo con la definición habitual, el término "curado térmico" significa la reticulación química iniciada por calor de una capa de pintura, en la que, en la pintura subyacente, se utiliza un aglutinante y un agente de reticulación presente por separado y/o un aglutinante de auto-reticulación. Determinados grupos funcionales reactivos, por ejemplo, grupos hidroxilo o grupos carbonilo, así como grupos funcionales reactivos complementarios, por ejemplo, grupos metilol o grupos hidrazida, están presentes y pueden reticularse entre sí. Por la solicitud de patente alemana DE 199 30 665 A1, página 7, línea 28 a página 9, línea 24, se conocen ejemplos de grupos funcionales reactivos complementarios adecuados y grupos funcionales autorreactivos.

Naturalmente, cuando tales pinturas se endurecen, siempre habrá un endurecimiento físico proporcional; es decir, la formación de una película mediante la liberación de disolvente de las soluciones de polímeros o las dispersiones de polímeros y el enredamiento de los polímeros. No obstante, la pintura se designa entonces de curado térmico.

30 También está contenido preferiblemente un espesante en la pintura para capa de base de la invención. Los espesantes inorgánicos del grupo de filosilicatos son adecuados como espesantes. Además de los espesantes inorgánicos, sin embargo, también se pueden usar uno o más espesantes orgánicos. Estos se seleccionan preferiblemente del grupo que consiste en espesantes de copolímero de ácido (met)acrílico-(met)acrilato, tales como, por ejemplo, el producto comercial Rheovis AS 1130 (BASF) y espesantes de poliuretano como, por ejemplo, el producto comercial Rheovis PU 1250 (BASF). Los espesantes utilizados difieren de los aglutinantes utilizados.

La suma de los porcentajes en peso, con respecto al peso total de la pintura acuosa para capa de base pigmentada, de todos los espesantes es preferiblemente del 0,1 al 2,5% en peso, de modo particularmente preferible del 0,15 al 2,0% en peso y de modo muy particularmente preferible del 0,2 al 2,0% en peso.

40 Además, la pintura acuosa para capa de base pigmentada también puede contener al menos un aditivo. Ejemplos de tales aditivos son sales que son térmicamente degradables sin residuos o esencialmente residuos, resinas diferentes de los polímeros antes descritos que son curables físicamente, térmicamente y/o por radiación actínica, en calidez de aglutinantes; por ejemplo, los polímeros descritos en la publicación WO 2016/091539 A1, página 9, línea 30 hasta la página 33, línea 2, otros agentes de reticulación, disolventes orgánicos, diluyentes reactivos, pigmentos transparentes, materiales de carga, colorantes molecularmente dispersables, nanopartículas, estabilizadores de luz, antioxidantes, agentes de purga, emulsionantes, aditivos de deslizamiento, inhibidores de polimerización, iniciadores para polimerizaciones por radicales libres, promotores de adhesión, agentes dilatantes, auxiliares formadores de película, agentes de control de arqueamiento (SCA), retardantes de llama, inhibidores de corrosión, ceras, desecantes, biocidas y agentes opacificantes.

Los aditivos adecuados del tipo mencionado anteriormente se conocen, por ejemplo, por

- 50 - la solicitud de patente alemana DE 199 48 004 A1, página 14, línea 4, a la 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.

El contenido de sólidos de las pinturas para capa de base de acuerdo con la invención puede variar dependiendo de los requisitos del caso individual. El contenido de sólidos depende principalmente de la viscosidad requerida para la

aplicación, principalmente la aplicación por rocío, de modo que pueda ser ajustada por la persona experta en la técnica en base a su conocimiento especializado general, opcionalmente con la ayuda de experimentos menos orientadores.

El contenido de sólidos de las pinturas para capa de base es preferiblemente del 5 al 70% en peso, de modo particularmente preferible del 8 al 60% en peso y de modo muy particularmente preferible del 12 al 55% en peso.

5 Por contenido de sólidos (fracción no volátil) debe entenderse la fracción en peso que permanece como un residuo por evaporación en condiciones específicas. En la presente solicitud, a menos que se indique explícitamente lo contrario, el sólido se determina de acuerdo con DIN EN ISO 3251. Para este propósito, la pintura para capa de base se evapora a 130°C durante 60 minutos.

10 A menos que se indique lo contrario, este procedimiento de prueba también se aplica, por ejemplo, para determinar la fracción de diferentes componentes de la pintura para capa de base en el peso total de la pintura para capa de base. Por ejemplo, el sólido de una dispersión de una resina de poliuretano que ha de añadirse a la pintura para capa de base puede determinarse en consecuencia para determinar la fracción de esta resina de poliuretano en la composición total.

15 La pintura para capa de base según la invención es acuosa. El término "acuoso" es conocido por el experto en la materia a este respecto. Básicamente, esto significa una pintura para capa de base que no se basa exclusivamente en disolventes orgánicos; es decir, que no contiene exclusivamente disolventes de base orgánica, sino que por el contrario contiene una fracción significativa de agua como disolvente. En el contexto de la presente invención, por "acuoso" debe entenderse preferiblemente que el agente de revestimiento respectivo, principalmente la pintura para capa de base, tiene una fracción de al menos 40% en peso, preferiblemente al menos 50% en peso, de modo muy particularmente preferible al menos 60% en peso de agua, en cada caso con respecto a la cantidad total de disolventes contenidos (es decir, agua y disolventes orgánicos). Entre ellos, la fracción de agua es preferiblemente del 40 al 90% en peso, principalmente del 50 al 80% en peso, de modo muy particularmente preferible del 60 al 75% en peso, en cada caso con respecto a la cantidad total de los disolventes contenidos.

25 Las pinturas para capa de base usadas de acuerdo con la invención pueden prepararse usando los procedimientos de mezcla y las unidades de mezcla que son habituales y conocidas para la preparación de pinturas para capa de base.

30 En una forma de realización preferida, la suma de los porcentajes en peso, con respecto al sólido formador de película de la pintura acuosa para capa de base pigmentada, de todos los polímeros con función hidroxilo (A) como componente aglutinante es del 2 al 95% en peso, la suma de los porcentajes en peso, con respecto al sólido formador de película de la pintura acuosa para capa de base pigmentada, de todos los componentes aglutinantes (B) es del 2 al 95% en peso, y la suma de los porcentajes en peso, con respecto al peso total de la pintura acuosa para capa de base pigmentada, de todos los monoalcoholes (C) es del 1 al 10% en peso.

Otro aspecto de la presente invención es un procedimiento para preparar una pintura de múltiples capas, en el que

- (1) a un sustrato se aplica una pintura acuosa para capa de base pigmentada,
- 35 (2) se forma una película de polímero a partir de la pintura aplicada en la etapa (1),
- (3) se aplica una pintura transparente (barniz) a la capa de pintura base así obtenida y luego
- (4) se cura la pintura para capa de base junto con la capa de pintura transparente, que se caracteriza porque en la etapa (1) se usa una pintura acuosa para capa de base según la invención y la pintura para capa de base se pasa a través de un sistema de tubería anular durante el procedimiento.

40 Todas las explicaciones anteriores con respecto a la pintura acuosa para de capa de base de la invención también se aplican al procedimiento de la invención. Esto se aplica principalmente a todas las características preferidas, particularmente preferidas y muy particularmente preferidas.

Dicho procedimiento se usa preferiblemente para la preparación de pinturas de múltiples capas, pinturas de efecto y de color y de efecto.

45 La pintura acuosa para capa de base pigmentada usada de acuerdo con la invención se aplica generalmente a sustratos de metal o plástico pretratados con un material de carga o de carga de imprimación. Opcionalmente, dicha pintura para capa de base también se puede aplicar directamente al sustrato plástico.

Si se va a recubrir un sustrato metálico, preferiblemente se recubrirá con una pintura por inmersión con electrodo antes de aplicar el material de carga o el material de carga de imprimación.

50 Si se reviste un sustrato plástico, este se trata previamente antes de aplicar el material de carga o el material de carga de imprimación. Los procedimientos más utilizados para esto son el tratamiento con llama, el tratamiento con plasma y la descarga de corona. Se usa preferiblemente el tratamiento con llama.

5 La pintura acuosa para capa de base pigmentada de la invención se puede aplicar, como se ha descrito antes, a sustratos metálicos previamente revestidos con pinturas curadas de electro-inmersión y/o materiales de carga con los grosores de capa habituales en el contexto de la industria automotriz en el intervalo de, por ejemplo, de 5 a 100 micrómetros, preferiblemente de 5 a 60 micrómetros. Se utilizan procedimientos de aplicación por rocío, como el rocío con aire comprimido, rocío sin aire, rotación alta, aplicación de rocío electrostática (ESTA), dado el caso combinado con la aplicación de rocío en caliente, como el rocío con aire caliente.

10 Después de aplicar la pintura acuosa para capa de base pigmentada, esta se puede secar por procedimientos conocidos. Por ejemplo, las pinturas para capa de base (de 1 componente), que son las preferidas, se pueden ventilar rápidamente a temperatura ambiente durante 1 a 60 minutos y luego las pinturas se pueden secar preferiblemente a temperaturas opcionalmente ligeramente elevadas de 30 a 90°C. En el contexto de la presente invención, por ventilación y secado se entiende una evaporación de disolventes orgánicos y/o agua, como resultado de lo cual la pintura se vuelve más seca, pero aún no curada o todavía no se forma una película de pintura totalmente reticulada.

15 Luego, se aplica una pintura transparente (barniz) disponible comercialmente utilizando procedimientos que también son comunes, en cuyo caso los espesores de capa se encuentran a su vez en los intervalos comunes; por ejemplo, de 5 a 100 micrómetros.

20 Una vez que se ha aplicado la pintura transparente, esta se puede ventilar a temperatura ambiente durante 1 a 60 minutos, por ejemplo; y puede secarse opcionalmente. Luego, la pintura transparente se cura junto con la pintura para capa de base pigmentada aplicada. En esto tienen lugar las reacciones de reticulación, por ejemplo, por las cuales sobre un sustrato se produce una pintura de múltiples capas, de color y/o efecto según la invención. El curado se realiza preferiblemente de modo térmico a temperaturas de 60 a 200°C.

En una forma de realización particular, el procedimiento para preparar un revestimiento de múltiples capas comprende los siguientes pasos:

Preparación de una capa de pintura por electro-inmersión endurecida sobre el sustrato metálico mediante la aplicación electroforética de una pintura de electro-inmersión sobre el sustrato y curado subsiguiente de la pintura electroforética,

25 Preparación de (i) una capa de pintura de base o (ii) varias capas de pintura de base sucesivas directamente sobre la capa de película de electroforética endurecida mediante (i) aplicación de una pintura acuosa de base directamente sobre la capa de pintura electroforética o (ii) aplicación directa secuencial de varias pinturas de base sobre la capa de pintura electroforética,

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

en cuyo caso (i) la pintura de base o (ii) al menos una las pinturas de base son una pintura de base de acuerdo con la invención,

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

En la forma de realización mencionada a lo último, se prescinde, por lo tanto, de la aplicación y el endurecimiento por separado de un material de carga convencional en comparación con los procedimientos estándar descritos anteriormente. En cambio, todas las capas aplicadas a la capa de pintura electroforética se endurecen conjuntamente, lo que hace que todo el procedimiento sea significativamente más económico.

40 La aplicación de un agente de revestimiento directamente sobre un sustrato o directamente a una capa de revestimiento preparada previamente se entiende como sigue. El agente de revestimiento respectivo se aplica de tal manera que la capa de revestimiento preparada a partir de la misma se dispone sobre el sustrato (la otra capa de revestimiento) y está en contacto directo con el sustrato (la otra capa de revestimiento). Principalmente, no hay otra capa dispuesta entre la capa de revestimiento y el sustrato (otra capa de revestimiento). Sin indicación directa, la capa de revestimiento aplicada está dispuesta sobre el sustrato (la otra capa), pero no necesariamente hay un contacto directo. Principalmente, se pueden disponer capas adicionales en el medio. Por lo tanto, lo siguiente se aplica en el contexto de la presente invención. Si no se indica una especificación directamente, aparentemente no se indica una limitación para directamente.

50 El revestimiento de sustratos plásticos se efectúa de modo básicamente análogo al de sustratos metálicos. Sin embargo, el endurecimiento generalmente se lleva a cabo a temperaturas significativamente más bajas de 30 a 90°C. Por lo tanto, se prefiere el uso de pinturas transparentes de dos componentes.

Con la ayuda del procedimiento según la invención, se pueden pintar sustratos metálicos y no metálicos, principalmente sustratos plásticos, preferiblemente carrocerías de automóviles o partes de los mismos.

El procedimiento según la invención también se puede usar para dos manos de pintura en pintura OEM. Por esto ha de entenderse que un sustrato que ha sido revestido con ayuda del procedimiento de acuerdo con la invención es pintado por segunda vez, igualmente con ayuda del procedimiento de acuerdo con la invención.

5 La invención se refiere además a pinturas de múltiples capas que pueden prepararse mediante el procedimiento descrito anteriormente. Estas pinturas de múltiples capas se denominarán en lo sucesivo pinturas de múltiples capas según la invención.

10 Todas las explicaciones anteriores con respecto al pintura acuosa para capa de base de la invención también se aplican de manera correspondiente a dicha pintura de múltiples capas y al procedimiento de la invención. Esto es válido principalmente para todas las características preferidas, particularmente preferidas y muy particularmente preferidas.

Estas pinturas de múltiples capas se preparan preferiblemente en carrocerías de automóviles o partes de los mismos utilizando el procedimiento de acuerdo con la invención descrito anteriormente en el contexto de la pintura en serie de automóviles.

15 Otro aspecto de la presente invención es el uso de una combinación de los componentes (A), (B) y (C) mencionados anteriormente en pinturas acuosas para capas de base para mejorar la estabilidad en tubería anular de estas pinturas para capa de base.

La invención se explica a continuación usando ejemplos.

Ejemplos

Preparación de pinturas acuosas para capa de base

20 Preparación de pinturas para capa de base al agua.

25 Con respecto a los componentes de formulación y sus cantidades indicadas en las tablas a continuación, se debe tener en cuenta lo siguiente. Si se hace referencia a un producto comercial o una especificación de fabricación descrita en otra parte, lo que se entiende es exactamente este producto comercial o exactamente el producto fabricado con la especificación referenciada, independientemente de la denominación principal del componente seleccionado respectivamente.

30 Por lo tanto, si un componente de formulación tiene la denominación principal "resina de melamina formaldehído" y además se indica un producto comercial, entonces la resina de melamina formaldehído se usa como precisamente este producto comercial. Por lo tanto, se deben tener en cuenta opcionalmente otros componentes, como disolventes, presentes en el producto comercial, si debe deducirse la cantidad de sustancia activa (la resina de melamina formaldehído). Si se hace referencia a una instrucción de preparación para un constituyente de formulación y si, por ejemplo, durante esta preparación resulta una dispersión de polímero con un determinado contenido de sólidos, entonces se usa exactamente esta dispersión. Es irrelevante si el término "dispersión polimérica" o solo la sustancia activa, por ejemplo "polímero", "poliéster" o "poliacrilato modificado con poliuretano", se eligió como la denominación principal. Esto debe tenerse en cuenta si debe deducirse la cantidad de sustancia activa (del polímero).

35 Preparación de una pintura comparativa plateada a base de agua 1 (V1)

40 Los componentes enumerados en la Tabla A en la columna "fase acuosa" se mezclaron en el orden indicado para formar una mezcla acuosa. En el siguiente paso, se produjo una mezcla orgánica a partir de los componentes enumerados en la columna "fase orgánica". La mezcla orgánica se añadió a la mezcla acuosa. La mezcla se agitó luego durante 10 minutos y se midió usando agua desionizada y dimetiletanolamina a un pH de 8 y una viscosidad de rocío de 80 ± 10 mPas con un esfuerzo cortante de 1000 s^{-1} medido usando un viscosímetro rotativo (dispositivo Rheomat RM 180 de la compañía Mettler-Toledo) a 23°C .

Tabla A

| Componente | Partes en peso |
|--|----------------|
| Fase acuosa | |
| Solución al 3% de filosilicato de Na-Mg | 12 |
| Agua desionizada | 32,4 |
| Butilglicol | 5,0 |
| Isopar L (ExxonMobile) | 0,9 |
| Poliacrilato modificado con poliuretano (A); preparado según pág. 7, líneas 55 a pág. 8, línea 23 de la publicación DE 4437535 | 3,0 |
| A | |
| Solución al 50 % en peso de Rheovis PU 1250 (BASF), agente reológico | 1,9 |
| Solución al 10 % en peso de Rheovis AS 1130 (BASF), agente reológico | 3,0 |

| | |
|---|------|
| Poliéster con función hidroxilo (A), preparado según el ejemplo D, columna 16, líneas 37-59 de la publicación DE 4009858 A1 | 2,0 |
| TMDD 50 % BG (BASF), solución al 52 % de 2,4,7,9-tetrametil5-decin-4,7-diol en butilglicol | 1,0 |
| Resina de melamina-formaldehído (Luwipal 052, BASF) | 6,4 |
| Dimetiletanolamina al 10% en agua | 0,5 |
| Componente aglutinante (B) (Daotan VTW 6462 (Allnex)) | 12,7 |
| Pluriol P 900 (BASF) | 2,4 |
| Pasta de negro de humo | 0,4 |
| Pasta amarilla | 0,4 |
| Pasta roja | 3,5 |
| Fase orgánica | |
| Mezcla de dos pigmentos de aluminio usuales en el comercio, obtenibles en la compañía Altana-Eckart | 5,2 |
| Butilglicol | 5,2 |
| Poliéster con función hidroxilo (A), preparado según ejemplo D, columna 16, líneas 37-59 de la publicación DE 4009858 A1 | 5 |

Preparación de la pasta de negro de humo:

- 5 La pasta de negro de humo se hizo a partir de 58,9 partes en peso de una dispersión de poliuretano (polímero (A)) preparada según la solicitud de patente internacional WO 92/15405, 10 partes en peso de negro de humo, 5 partes en peso de un poliéster con función hidroxilo (polímero (A)) preparado según el Ejemplo D, columna 16, líneas 37-59 de la publicación DE 4009858 A1, 7,6 partes en peso de butildiglicol (BASF SE), 8,2 partes en peso de dimetiletanolamina (al 10% en agua desmineralizada), 2,2 partes en peso de un poliéster disponible comercialmente (Pluriol® P900 de BASF SE) y 8,1 partes en peso de agua desionizada.

Preparación de la pasta amarilla:

- 10 La pasta amarilla se preparó a partir de 43,6 partes en peso de una dispersión de poliuretano (polímero (A)) preparada de acuerdo con la solicitud de patente internacional WO 92/15405, 17,3 partes en peso de un pigmento amarillo disponible comercialmente (Sicotrans® amarillo; BASF SE), 18,3 partes en peso de un poliéster hidroxifuncional (polímero (A)) preparado de acuerdo con el Ejemplo D., columna 16, líneas 37-59 de la publicación DE 4009858 A1, 4,3 partes en peso de butildiglicol (BASF SE) y 16,5 partes en peso de agua desionizada.

- 15 Preparación de la pasta roja:

- 20 La pasta roja se preparó a partir de 49,7 partes en peso de una dispersión de aglutinante A de dispersión de poliuretano acrilatado (polímero (A)) preparada según la solicitud de patente internacional WO 91/15528, 12 partes en peso de Sicotrans® rojo (BASF SE), 3 partes en peso de un poliéster disponible comercialmente (Pluriol® P900 de la compañía BASF SE), 2 partes en peso de butilglicol (BASF SE), 1 parte en peso de dimetiletanolamina (al 10% en agua desionizada) y 32,3 partes en peso de agua desionizada.

Preparación de una pintura acuosa para capa de base E1 según la invención

La pintura acuosa para capa de base E1 se preparó de manera análoga a la Tabla A, excepto que se usaron 5 partes en peso de 3-butoxi-2-propanol (BASF SE) (monoalcohol (C)) en lugar de las 5 partes en peso de butilglicol (BASF SE) presente en la fase acuosa.

- 25 Preparación de una pintura acuosa para capa de base E2 según la invención

La pintura acuosa para capa de base E2 se preparó de manera análoga a la Tabla A, pero en lugar de las 5 partes en peso de butilglicol (BASF SE) presente en la fase acuosa, se usaron 5 partes en peso de 2-etilhexanol (BASF SE) (monoalcohol (C)).

Preparación de una pintura acuosa para capa de base E3 según la invención

- 30 La pintura acuosa para capa de base E3 se preparó de manera análoga a la Tabla A, pero en lugar de las 5 partes en peso de butilglicol (BASF SE) presentes en la fase acuosa, se usaron 5 partes en peso de 1-propoxi-2-propanol (BASF SE) (monoalcohol (C)).

Preparación de una pintura acuosa para capa de base E4 según la invención

- 35 La pintura acuosa para capa de base E4 se preparó de manera análoga a la Tabla A, pero en lugar de las 5 partes en peso de butilglicol (BASF SE) presente en la fase acuosa, se usaron 5 partes en peso de éter monometílico de dipropilenglicol (BASF SE) (monoalcohol (C)).

ES 2 818 553 T3

Preparación de una pintura acuosa para capa de base E5 según la invención

La pintura acuosa para capa de base E5 se preparó de manera análoga a la Tabla A, pero en lugar de las 5 partes en peso de butilglicol (BASF SE) presentes en la fase acuosa, se usaron 5 partes en peso de 2-etilhexilglicol (Eastman Chemical) (monoalcohol (C)).

5 Preparación de una pintura acuosa para capa de base 2 (V2) comparativa

La pintura acuosa para capa de base V2 se preparó de manera análoga a la Tabla A, excepto que se usaron 5 partes en peso de isopropanol (BASF SE) en lugar de las 5 partes en peso de butilglicol (BASF SE) presentes en la fase acuosa.

Preparación de una pintura acuosa para capa de base 3 (V3) comparativa

10 La pintura acuosa para capa de base V3 se produjo de forma análoga a la Tabla A, excepto que se usaron 5 partes en peso de N-etilpirrolidona (BASF SE) en lugar de las 5 partes en peso de butilglicol (BASF SE) presente en la fase acuosa.

Preparación de una pintura acuosa para capa de base 4 (V4)

15 La pintura acuosa para capa de base V4 se preparó de manera análoga a la Tabla A, pero en lugar de las 5 partes en peso de butilglicol (BASF SE) presentes en la fase acuosa, se usaron 5 partes en peso de n-butanol (BASF SE).

La Tabla B resume de nuevo todas las pinturas para capa de base preparadas.

Tabla B:

| | Disolvente |
|-------------------------------------|---------------------------------------|
| Pintura acuosa para capa de base V1 | Butilglicol |
| Pintura acuosa para capa de base V2 | iso-propanol |
| Pintura acuosa para capa de base V3 | N-etilpirrolidona |
| Pintura acuosa para capa de base V4 | n-butanol |
| Pintura acuosa para capa de base E1 | 3-butoxi-2-propanol |
| Pintura acuosa para capa de base E2 | 2-etilhexanol |
| Pintura acuosa para capa de base E3 | 1-propoxi-2-propanol |
| Pintura acuosa para capa de base E4 | éter monometílico de dipropilenglicol |
| Pintura acuosa para capa de base E5 | 2-etilhexilglicol |

Estudio comparativo de las pinturas para capa de base con respecto a su estabilidad en tubería anular.

20 Para determinar la estabilidad del tono de color de las pinturas correspondientes frente a la carga de la tubería anular, respectivamente se trataron 20 litros de la pintura respectiva de la siguiente manera:

La pintura se vertió en una planta de tubería anular. Las pinturas se bombearon a continuación a una presión de funcionamiento de la plana de 10 bares y una temperatura de 21 ± 2 ° C durante un período de 77,1 minutos. Después de este tiempo, que corresponde a una carga de 50 vueltas (1 vuelta (TO) = 1 circulación de material en la tubería anular), se retiraron 1,5 litros de pintura con fines de pintar. Este procedimiento se repitió hasta una carga de pintura de 2000 TO, en cuyo caso los tiempos en la planta de tubería anular se ajustaron de acuerdo con la Tabla C debido al volumen de material que se reduce con cada muestreo.

25

Tabla C: Muestreo y tiempos correspondientes de rotación versus permanencia en la planta de tubería anular

| Muestra No. | TO | Volumen residual antes de muestreo [l] | Diferencia de tiempo (muestra X - muestra (X+1)) [min] | Volumen de muestra [l] |
|-------------|------|--|--|------------------------|
| 0 | 0 | 20 | 0 | 1,5 |
| 1 | 50 | 18,5 | 77,1 | 1,5 |
| 2 | 250 | 17,0 | 283,3 | 1,5 |
| 3 | 500 | 15,5 | 322,9 | 1,5 |
| 4 | 1000 | 14,0 | 583,3 | 1,5 |
| 5 | 1250 | 12,5 | 302,1 | 1,5 |
| 6 | 1500 | 11,0 | 229,2 | 1,5 |
| 7 | 1750 | 9,5 | 197,9 | 1,5 |
| 8 | 2000 | 8,0 | 166,7 | 1,5 |

30 Las muestras de pintura obtenidas se aplicaron luego para pintar usando un procedimiento estándar y se midieron los tonos de color resultantes.

ES 2 818 553 T3

Pintura:

5 Como sustrato se usó una lámina de metal con dimensiones 10 cm x 20 cm, que tenía un revestimiento de material de carga endurecido, de un material de carga disponible comercialmente con un espesor de capa de $30 \pm 3 \mu\text{m}$. Respectivamente a este sustrato se aplicó primero la pintura acuosa para capa de base (la muestra de pintura) neumáticamente con un espesor de película seca de 13 a $18 \mu\text{m}$. Después de ventilar a temperatura ambiente durante 1 minuto, la pintura acuosa para capa de base se secó de forma intermedia en un horno de convección a 70°C durante 10 minutos. Posteriormente, también se aplicó neumáticamente la pintura transparente de dos componentes ProGloss® (FF99-0345) disponible comercialmente en BASF Coatings GmbH con un espesor de película seca de $40 \pm 5 \mu\text{m}$ y después de 20 minutos de ventilación a temperatura ambiente, se quemaron la pintura para capa de base y 10 la pintura transparente a 140°C durante 20 minutos en un horno de convección.

Medida de tono de color:

La medición del tono de color se realizó utilizando el espectrofotómetro MA68II de X-Rite.

15 La Tabla 1 muestra los valores de brillo de las mediciones de tono de color de las diferentes muestras en comparación con las cargas en la tubería anular. En esto se indica la diferencia entre la medición de la estructura de la pintura y la pintura para capa de base sin carga.

Tabla 1:

| | Muestra | TO | L (25°) | L (45°) | L (75°) |
|-------------------------------------|---------|------|---------|---------|---------|
| Pintura acuosa para capa de base 1 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| | 1 | 50 | -0,13 | -0,03 | 0,01 |
| | 2 | 250 | -0,24 | 0,75 | 0,61 |
| | 3 | 500 | -1,00 | 0,89 | 0,95 |
| | 4 | 1000 | -0,98 | 1,74 | 1,65 |
| | 5 | 1250 | -1,36 | 2,20 | 2,06 |
| | 6 | 1500 | -1,53 | 2,10 | 2,13 |
| | 7 | 1750 | -1,68 | 2,61 | 2,55 |
| | 8 | 2000 | -2,07 | 2,76 | 2,74 |
| Pintura acuosa para capa de base 2 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| | 1 | 50 | -0,07 | 0,29 | 0,35 |
| | 2 | 250 | -0,05 | 1,09 | 0,88 |
| | 3 | 500 | -0,57 | 1,47 | 1,46 |
| | 4 | 1000 | -1,12 | 2,14 | 2,10 |
| | 5 | 1250 | -1,16 | 2,98 | 2,85 |
| | 6 | 1500 | -1,63 | 3,22 | 3,08 |
| | 7 | 1750 | -1,75 | 3,00 | 3,03 |
| | 8 | 2000 | -2,13 | 2,97 | 3,12 |
| Pintura acuosa para capa de base 3 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| | 1 | 50 | -0,35 | 0,60 | 0,52 |
| | 2 | 250 | -0,59 | 1,15 | 1,05 |
| | 3 | 500 | -0,77 | 1,86 | 1,60 |
| | 4 | 1000 | -1,20 | 2,85 | 2,45 |
| | 5 | 1250 | -1,09 | 2,89 | 2,61 |
| | 6 | 1500 | -1,42 | 2,80 | 2,71 |
| | 7 | 1750 | -1,38 | 3,31 | 3,04 |
| | 8 | 2000 | -1,92 | 3,50 | 3,39 |
| Pintura acuosa para capa de base 4 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| | 1 | 50 | -0,11 | 0,34 | 0,39 |
| | 2 | 250 | -0,17 | 1,02 | 0,96 |
| | 3 | 500 | -0,63 | 1,48 | 1,52 |
| | 4 | 1000 | -1,19 | 2,08 | 2,21 |
| | 5 | 1250 | -1,27 | 2,89 | 2,93 |
| | 6 | 1500 | -1,59 | 3,08 | 3,01 |
| | 7 | 1750 | -1,79 | 3,14 | 3,21 |
| | 8 | 2000 | -2,25 | 3,28 | 3,31 |
| Pintura acuosa para capa de base E1 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| | 1 | 50 | -0,16 | 0,04 | 0,12 |
| | 2 | 250 | -0,01 | 0,25 | 0,34 |
| | 3 | 500 | -0,30 | 0,26 | 0,40 |
| | 4 | 1000 | -0,16 | 0,90 | 0,81 |
| | 5 | 1250 | -0,16 | 1,00 | 0,98 |

ES 2 818 553 T3

| | Muestra | TO | L (25°) | L (45°) | L (75°) |
|-------------------------------------|---------|------|---------|---------|---------|
| | 6 | 1500 | -0,46 | 1,30 | 1,15 |
| | 7 | 1750 | -0,57 | 1,48 | 1,27 |
| | 8 | 2000 | -0,59 | 1,37 | 1,32 |
| Pintura acuosa para capa de base E2 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| | 1 | 50 | 1,31 | -0,63 | -0,74 |
| | 2 | 250 | 1,34 | -0,81 | -0,55 |
| | 3 | 500 | 1,41 | -0,81 | -0,52 |
| | 4 | 1000 | 1,10 | -0,84 | -0,46 |
| | 5 | 1250 | 1,13 | -0,60 | -0,14 |
| | 6 | 1500 | 0,65 | -0,94 | -0,16 |
| | 7 | 1750 | 1,35 | -0,79 | -0,51 |
| | 8 | 2000 | 1,39 | -0,81 | -0,58 |
| Pintura acuosa para capa de base E3 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| | 1 | 50 | -0,27 | 0,08 | 0,17 |
| | 2 | 250 | -0,18 | 0,32 | 0,24 |
| | 3 | 500 | -0,24 | 0,39 | 0,45 |
| | 4 | 1000 | -0,21 | 0,95 | 0,91 |
| | 5 | 1250 | -0,29 | 1,10 | 1,23 |
| | 6 | 1500 | -0,62 | 1,46 | 1,39 |
| | 7 | 1750 | -0,71 | 1,58 | 1,61 |
| | 8 | 2000 | -0,75 | 1,42 | 1,38 |
| Pintura acuosa para capa de base E4 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| | 1 | 50 | 1,21 | -0,91 | -0,87 |
| | 2 | 250 | 1,14 | -0,87 | -1,04 |
| | 3 | 500 | 1,29 | -1,06 | -0,75 |
| | 4 | 1000 | 1,38 | -1,15 | -0,93 |
| | 5 | 1250 | 1,45 | -1,25 | -1,01 |
| | 6 | 1500 | 1,35 | -1,09 | -0,83 |
| | 7 | 1750 | 1,30 | -1,03 | -0,79 |
| | 8 | 2000 | 1,41 | -1,39 | -1,21 |
| Pintura acuosa para capa de base E5 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| | 1 | 50 | 0,89 | -0,67 | -0,95 |
| | 2 | 250 | 0,91 | -0,78 | -1,14 |
| | 3 | 500 | 1,21 | -0,95 | -1,28 |
| | 4 | 1000 | 1,39 | -0,71 | -1,01 |
| | 5 | 1250 | 1,25 | -1,24 | -1,05 |
| | 6 | 1500 | 1,17 | -1,09 | -1,36 |
| | 7 | 1750 | 1,38 | -1,28 | -1,11 |
| | 8 | 2000 | 1,31 | -1,32 | -1,13 |

Los resultados confirman que las pinturas para capa de base de la invención tienen una resistencia significativamente mayor en tubería anular. De esta manera, el tono de color (representado aquí por los valores de brillo) de la pintura resultante permanece significativamente más estable en comparación con los acabados de pintura que se produjeron usando las pinturas acuosas para capa de base comparativas V1 a V4 cuando aumenta la carga de la tubería anular.

5

REIVINDICACIONES

1. Pintura acuosa para capa de base que contiene
 - (A) al menos un polímero con función hidroxilo como un componente aglutinante
 - (B) al menos un componente aglutinante diferente del componente (A) que contiene
- 5 (B1) al menos un poliuretano-poli(met)acrilato que contiene grupos carbonilo y
 - (B2) al menos un compuesto orgánico con al menos dos grupos hidrazina, hidrazida y / o hidrazona,
 y
 - (C) al menos un monoalcohol alifático ramificado y / o secundario con al menos cuatro átomos de carbono.
- 10 2. Pintura para capa de base según la reivindicación 1, caracterizada porque el al menos un polímero del componente aglutinante (A) tiene un índice de hidroxilo de 5 a 200 mg de KOH/g.
3. Pintura para capa de base según la reivindicación 1 o 2, caracterizada porque el componente aglutinante (A) contiene al menos un poliéster con función hidroxilo.
4. Pintura para capa de base según la reivindicación 3, caracterizada porque el componente aglutinante (A) también contiene al menos un poliuretano con función hidroxilo.
- 15 5. Pintura para capa de base de acuerdo con las reivindicaciones 1 a 4, caracterizada porque al menos una bis-hidrazida de un ácido dicarboxílico que tiene de 2 a 12 átomos de carbono se usa como componente (B2).
6. Pintura para capa de base según las reivindicaciones 1 a 5, caracterizada porque los polímeros del componente aglutinante (A) y el polímero (B1) del componente aglutinante (B) se preparan como una dispersión acuosa.
- 20 7. Pintura para capa de base según las reivindicaciones 1 a 5, caracterizada porque el al menos un monoalcohol (C) tiene al menos 6 átomos de carbono, preferiblemente al menos 7 átomos de carbono.
8. Pintura para capa de base según las reivindicaciones 1 a 5, caracterizada porque el al menos un monoalcohol tiene 6 a 12, preferiblemente 7 u 8 átomos de carbono.
9. Pintura para capa de base según las reivindicaciones 1 a 6, caracterizada porque el al menos un monoalcohol se selecciona del grupo que consiste en 3-butoxi-2-propanol, 1-propoxi-2-propanol, éter monométílico de dipropilenglicol, 2-etilhexanol y 2-etilhexilglicol.
- 25 10. Pintura para capa de base según las reivindicaciones 1 a 6, caracterizada porque el al menos un monoalcohol se selecciona del grupo que consiste en 3-butoxi-2-propanol y 2-etilhexanol.
11. Procedimiento para preparar una pintura de múltiples capas, en el que
 - (1) se aplica una pintura acuosa para capa de base pigmentada a un sustrato,
 - 30 (2) se forma una película de polímero a partir de la pintura aplicada en la etapa (1),
 - (3) se aplica una pintura transparente a la capa de pintura de base obtenida de esta manera y luego
 - (4) la pintura para capa de base se cura junto con la pintura transparente,
 caracterizado porque en la etapa (1) se usa una pintura acuosa para capa de base de acuerdo con las reivindicaciones 1 a 10 y la pintura para capa de base se pasa a través de un sistema de tubería anular durante el procedimiento.
- 35 12. Pintura de múltiples capas, que puede ser preparada por el procedimiento de acuerdo con la reivindicación 11.
13. Uso de una combinación de
 - (A) al menos un polímero con función hidroxilo como componente aglutinante
 - (B) al menos un componente aglutinante diferente del componente (A) que contiene
 - (B1) al menos un poliuretano-poli(met)acrilato que contiene grupos carbonilo y
 - 40 (B2) al menos un compuesto orgánico con al menos dos grupos hidrazina, hidrazida y/o hidrazona,
 y

(C) al menos un monoalcohol alifático ramificado y/o secundario con al menos cuatro átomos de carbono, en pinturas acuosas para capas de base para mejorar la estabilidad en tubería anular de estas pinturas para capa de base.