



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

⑪ Número de publicación: **2 113 538**

⑤① Int. Cl.⁶: C09D 127/06
B05D 7/16

⑫

TRADUCCION DE PATENTE EUROPEA

T3

⑧⑥ Número de solicitud europea: **93913723.8**
⑧⑥ Fecha de presentación : **01.06.93**
⑧⑦ Número de publicación de la solicitud: **0 643 750**
⑧⑦ Fecha de publicación de la solicitud: **22.03.95**

⑤④ Título: **Composición de recubrimiento a base de plastisol.**

③⑩ Prioridad: **03.06.92 SE 9201721**

④⑤ Fecha de la publicación de la mención BOPI:
01.05.98

④⑤ Fecha de la publicación del folleto de patente:
01.05.98

⑦③ Titular/es: **Casco Products AB**
Box 11538
100 61 Stockholm, SE

⑦② Inventor/es: **Lysell, Lennart y**
Malmbohm, Lars

⑦④ Agente: **Elzaburu Márquez, Fernando**

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 (artº 99.1 del Convenio sobre concesión de Patentes Europeas).

DESCRIPCION

La presente invención se refiere a una nueva composición de recubrimiento a base de plastisol de polímero de cloruro de vinilo y que contiene microesferas termoplásticas como carga. Más específicamente, la invención concierne a una composición de recubrimiento que es especialmente adecuada como capa de imprimación para automóviles. La composición contiene microesferas termoplásticas expandibles que tienen una corteza de polímero que carece sustancialmente de halógeno, a base de monómeros que contienen nitrilo y monómeros sin halógeno. La invención se refiere también a un método de recubrimiento por rociado, así como al uso de la composición de recubrimiento.

Para proporcionar protección frente a la oxidación y los impactos de piedras, se conoce el tratamiento del chasis y otros componentes de automóviles expuestos con composiciones de recubrimiento. Las composiciones de recubrimiento convencionales son normalmente compuestos bituminosos o composiciones de recubrimiento a base de plastisol. Como se sabe también, se pueden obtener los plastisoles de poli(cloruro de vinilo) (PVC) con una mejor resistencia al impacto de piedras y un peso reducido utilizando microesferas termoplásticas como carga en la composición de plastisol (véanse, por ejemplo, los documentos DE 4018022 y JP-85-281981).

Cuando se emplean como composiciones de recubrimiento para automóviles, se gelatinizan los plastisoles en los hornos utilizados para endurecer o secar la pintura de automóviles. Normalmente, se somete la estructura del automóvil a varias operaciones de pintado y secado.

Cuando se emplea como capa de imprimación para automóviles, el plastisol de PVC se aplica por rociado sin aire. Con este método, se consigue extender eficazmente el plastisol de alta viscosidad, aunque se requieren muy altas presiones. En consecuencia, son habituales las presiones de más de 200 bares. Asimismo, los sistemas de rociado están dimensionados de manera que mantengan constante una alta presión durante períodos de tiempo bastante prolongados, por ejemplo, 200 bares durante 3 h. No obstante, se ha observado que las microesferas de baja densidad expandidas, utilizadas en las memorias descriptivas de patente anteriores, no retienen esta densidad cuando se someten a una alta presión durante períodos de tiempo prolongados. Para mejorar la resistencia a la presión del plastisol cargado con microesferas, se ha propuesto el uso de microesferas no expandidas. Se provoca su expansión cuando se gelatiniza el plastisol, dando como resultado el llamado plastisol de PVC de espuma de estructura celular homogénea, que presenta el bajo peso pretendido y una mejor resistencia a los impactos de piedras. Se ha observado, sin embargo, que las microesferas se colapsan cuando se calienta el plastisol de espuma a las temperaturas de gelatinización normales (100-180°C). De esta forma, las microesferas convencionales utilizadas en el plastisol son incapaces de soportar las altas temperaturas. Como resultado, se liberan los agentes de expansión de las esferas, dando como resultado

una superficie de plastisol con grandes poros y en la que abundan ampollas grandes. Además, las esferas colapsadas imparten una alta densidad al plastisol, lo que elimina la ventaja de la ligereza.

Tal como se define en las reivindicaciones adjuntas, la presente invención se refiere a una composición de recubrimiento que contiene plastisol a base de polímero de cloruro de vinilo y microesferas termoplásticas expandibles. Las microesferas termoplásticas expandibles tienen una corteza de polímero que carece sustancialmente de halógeno y que consiste en un copolímero de monómeros sin halógeno y, en una cantidad de al menos un 80% en peso, monómeros que contienen nitrilo. Dicha composición es especialmente adecuada para su uso como capa de imprimación para automóviles, aunque se puede utilizar sin problemas como capa protectora también para otras superficies.

Se ha observado de manera sorprendente que los problemas mencionados se pueden resolver empleando un tipo particular de microesferas en el plastisol. Según esto, la composición de recubrimiento según la invención puede resistir altas presiones durante un período de tiempo prolongado y se puede calentar de forma segura a temperaturas de gelatinización altas durante un período de tiempo relativamente prolongado. Las microesferas se expanden, aunque permanecen intactas sin colapsarse. Esto da como resultado un recubrimiento de PVC con una superficie densa y fina y una densidad muy baja. Se pueden alcanzar densidades inferiores a 1,0 g/cm³ sin dificultad. Es comparable al uso de esferas expandidas, aunque no existe el problema de la resistencia a baja presión como sucede en las esferas expandidas.

Las microesferas termoplásticas que se utilizan en la composición a base de plastisol según la invención tienen una corteza de polímero, de la cual al menos un 80% en peso de la corteza de polímero es un monómero que contiene nitrilo. Preferiblemente, del 85% en peso al 97% en peso de la corteza de polímero es un monómero que contiene nitrilo. Sin embargo, es posible incluso una cantidad de hasta el 100% en peso. La cantidad de monómero sin halógeno deberá ser inferior al 20% en peso, preferiblemente del 3% en peso al 15% en peso. "Corteza de polímero sustancialmente libre de halógeno" significa que el copolímero, aparte de los monómeros que contienen nitrilo y los monómeros sin halógeno, no debe contener más de un 2% en peso de monómero que contiene halógeno, como por ejemplo cloruro de vinilo o cloruro de vinilideno. Preferiblemente, el copolímero no contiene ningún monómero que contiene halógeno en absoluto. Se ha observado que este tipo de microesferas es estable en plastisoles de poli(cloruro de vinilo), incluso en el caso de una gelatinización prolongada a altas temperaturas. Las microesferas convencionales, por otra parte, no pueden resistir dichas condiciones. Se obtiene sobre todo una buena estabilidad cuando las microesferas tienen un contenido de monómero que contiene nitrilo de al menos un 80% en peso.

Los monómeros que contienen nitrilo son monómeros seleccionados del grupo que consiste en acrilonitrilo, metacrilonitrilo, alfa-cloroacrilonitrilo, alfa-etoxiacrilonitrilo, fumaronitrilo o una

mezcla de los mismos. Se prefieren sobre todo acrilonitrilo y metacrilonitrilo.

El monómero sin halógeno de la corteza de polímero de las esferas se puede seleccionar entre ésteres metacrílicos, ésteres acrílicos, estireno, acetato de vinilo, butadieno, neopreno o mezclas de los mismos. Los comonómeros preferidos son metacrilato de metilo, metacrilato de etilo y acrilato de metilo.

Convenientemente, la corteza de polímero de las microesferas contiene también un agente de reticulación que se puede seleccionar del grupo que consiste en dimetacrilato de etilenglicol, dimetacrilato de trietilenglicol, triacrilato de alilo, dimetacrilato de 1,3-butil-glicol, trimetacrilato de trimetilol-propano e isocianato de trialilo. El agente de reticulación que se prefiere sobre todo es triacilformal. La cantidad de agente de reticulación debe estar comprendida entre 0,1 y 1,0% en peso, preferiblemente, entre 0,2 y 0,5% en peso.

Las microesferas se pueden preparar de modo convencional, por ejemplo, tal como se describe en el documento US-3.615.972. Las microesferas se producen por polimerización en suspensión, dispersando el monómero o mezcla de monómeros líquidos que contiene gas propulsor condensado en un medio acuoso que contiene un agente de suspensión y un iniciador de la polimerización. Las microesferas resultantes consisten en cortezas de polímero que contienen el gas propulsor volátil y líquido. Las esferas se expanden por calentamiento hasta una temperatura superior a la del punto de ebullición del gas propulsor y el punto de reblandecimiento del polímero. Los iniciadores adecuados son azobisisobutironitrilo, peróxido de benzóilo, peroxidicarbonato de diisopropilo, peróxido de t-butilo y 2,2-azobis(2,4-dimetil-valeronitrilo). El gas propulsor debe tener un punto de ebullición inferior al punto de reblandecimiento del polímero. Se puede seleccionar el gas entre propano, n-butano, isobutano, isopentano, neopentano, n-pentano, hexano, heptano, éter de petróleo y haluros de metano como cloruro de metilo, cloruro de metileno, triclorofluorometano y diclorodifluorometano.

El agente de suspensión puede ser ácido silícico coloidal cuyo empleo está muy extendido en procesos comerciales. Sin embargo, conviene utilizar estabilizantes en polvo, como los descritos en el documento SE 9003600-5. En un modo de realización preferido, se producen microesferas de este modo en presencia de un estabilizante en polvo que es una sal o un hidróxido de cualquiera de los metales Ca, Mg, Ba, Fe, Zn, Ni y Mn, y que es insoluble en el medio acuoso al valor de pH que tiene durante la polimerización. Adecuadamente, la polimerización tiene lugar a un valor de pH alcalino.

El tamaño de partícula de las esferas no expandidas y, por consiguiente, el de las esferas expandidas, puede variar. El tamaño de partícula de las esferas no expandidas puede oscilar por ejemplo entre 1 μm y 1 mm, preferiblemente entre 2 μm y 0,5 mm, especialmente entre 5 y 50 μm . Durante la expansión, el diámetro de las microesferas aumenta en un factor de 2 a 5.

Los plastisoles de PVC consisten esencialmen-

te en polímeros a base de cloruro de vinilo, plastificantes, cargas, estabilizantes, pigmentos y promotores de la adherencia. El plastisol se obtiene por dispersión de un polímero a base de cloruro de vinilo en el plastificante y mezclando la carga y los aditivos. Polímeros a base de cloruro de vinilo, significa homopolímeros como poli(cloruro de vinilo) o poli(cloruro de vinilideno), o copolímeros de cloruro de vinilo o cloruro de vinilideno en los que hasta 20% en peso es a base de cloruro de vinilo o cloruro de vinilideno de los monómeros copolimerizables, como alquenos, acetato de vinilo, cloruro de vinilideno, ácido acrílico o ácido metacrílico, acrilatos o metacrilatos y ésteres vinílicos, etc.

Los plastificantes que se emplean habitualmente son ésteres de ácido ftálico, ésteres dibásicos, ésteres de ácido fosfórico, plastificantes a base de poliéster y, en particular, ftalato de dioctilo y ftalato de diisononilo.

Las cargas convencionales son talco, carbonato cálcico, caolín, sulfato de bario, carbonato de magnesio, grafito, dióxido de silicio y caucho.

La cantidad de microesferas termoplásticas que se añade al plastisol puede variar dependiendo de las propiedades deseadas del recubrimiento final. Si se aumenta la cantidad de microesferas, se reduce la densidad del recubrimiento. No obstante, existe el riesgo de que se reduzca la resistencia mecánica del recubrimiento cuando el contenido de microesferas del plastisol es demasiado alto. Convenientemente, se pueden añadir las microesferas termoplásticas al plastisol en una cantidad de 0,1 a 5% en peso, preferiblemente de 0,5 a 2% en peso, basado en el plastisol. Con estos contenidos, se da un buen equilibrio entre la baja densidad y unas buenas propiedades mecánicas. La composición de recubrimiento se produce mezclando las microesferas secas sin expandir con el plastisol.

La invención se refiere también a un método para recubrir por rociado una superficie con la composición de recubrimiento según la invención. En este método, se aplica la composición de recubrimiento por rociado sin aire, en el que la composición de recubrimiento se alimenta a una boquilla para rociado a presión muy alta. El recubrimiento es atomizado en el aire al salir de la boquilla. Las boquillas empleadas tienen un diámetro de abertura de 0,18 a 1,2 mm. Las presiones utilizadas son del orden de 100 a 300 bares. La composición de recubrimiento se puede someter a dichas presiones durante 1 a 3 horas antes de ser rociadas.

La superficie recubierta se gelatiniza a temperaturas de 100 a 180°C, preferiblemente de 130 a 150°C. La duración de la gelatinización puede oscilar entre unos cuantos minutos y una hora completa, preferiblemente de 20 a 60 minutos.

La composición de recubrimiento es especialmente adecuada para uso como compuesto de recubrimiento de protección frente al impacto de piedras y de anticorrosión para automóviles. En condiciones de recubrimiento extremas, sobre todo las que suponen largos períodos de gelatinización a temperaturas altas, conviene utilizar la composición de plastisol que contiene microesferas con un contenido de al menos 80% en peso de monómero que contiene nitrilo y que carece

completamente de halógeno. Se ha observado que esta composición de recubrimiento es estable y que produce un recubrimiento excelente también a una temperatura de 160°C y un tiempo de endurecimiento de 1 hora.

El plastisol como tal tiene una composición convencional como la que se muestra a continuación:

Polímero a base de cloruro de vinilo	10 - 50% en peso
Plastificante	20 - 50% en peso
Carga	10 - 50% en peso
Modificador de la viscosidad	1 - 10% en peso
Estabilizante	1 - 10% en peso

Se pueden utilizar mezclas de diferentes polímeros así como plastificantes y cargas. El modificador de la viscosidad utilizado es, por ejemplo, dióxido de silicio. Normalmente, los estabilizantes son sales metálicas como carboxilato de dibutil-estaño y sulfato de plomo tribásico. Se pueden añadir también sustancias químicas de adherencia como trietilen-tetraamina.

La invención quedará ilustrada a continuación con mayor detalle con el siguiente ejemplo no limitativo. Las cifras en partes y porcentajes que se dan a continuación se refieren siempre a partes en peso y porcentajes en peso, a no ser que se especifique de otro modo.

Ejemplo

Se produjo un plastisol con la siguiente composición:

Copolímero de PVC (con 5% de acetato de vinilo: Vinnol [®] E5/65 L)	213
Copolímero de PVC (con 8% de acetato de vinilo: Vinnol [®] C8/62 V)	60
Ftalato de diisononilo	390
Carga (tipo CaCO ₃ : Durcal [®] 5)	200
Carga (tipo CaCO ₃ : Socal [®] P2)	123
Modificador de la viscosidad (dióxido de silicio): Aerosil [®] 200)	10
Estabilizante de estaño (Carboxilato de dibutil-estaño: Irgastab [®] T9)	4

También se añadió a la composición de 1 a

1,5% de un producto químico de adherencia en forma de trietilen-tetraamina (Euretec[®] 505). Se preparó el plastisol según el modo convencional dispersando el polímero en el plastificante y añadiendo después a la carga y los demás aditivos. Se añadió a esta composición un 1% en peso de microesferas, cuya corteza de polímero consistió en 90% de acrilonitrilo y metacrilonitrilo y 10% de metacrilato de metilo, EXPANCEL[®] 091 DU.

Con fines comparativos, se añadió a un plastisol similar, respectivamente, 1% en peso de microesferas cuya corteza de polímero consistía en 50% de acrilonitrilo, 25% de cloruro de vinilideno y 25% de metacrilato de metilo, EXPANCEL[®] 461 DU, así como 1% en peso de microesferas cuya corteza de polímero consistía en 45% de acrilonitrilo, 45% de cloruro de vinilideno y 10% de metacrilato de metilo, EXPANCEL[®] 551 DU. Hubo una sola composición de recubrimiento dentro de las tres obtenidas que era distinta en cuanto a la calidad de las microesferas.

Se sometieron las composiciones de recubrimiento a una presión de 100 bares. Al cabo de 60 minutos, se rociaron las composiciones sobre chapas de metal a través de una boquilla que tenía un diámetro de 375 μm . El espesor del recubrimiento fue 11 mm. Se calentaron las chapas entre 140 y 160°C durante 60 minutos. Se tomaron fotografías por SEM (microscopio electrónico de exploración) de secciones transversales de plastisoles calentados para comprobar la expansión de las microesferas y la presencia de ampollas. Se midió la densidad de los plastisoles tras la gelatinización durante 60 minutos a 150°C.

Las fotografías de SEM demostraron que, en el plastisol con EXPANCEL[®] 091 DU, las microesferas se habían expandido y que prácticamente todas las esferas estaban intactas, dando como resultado una baja densidad y una superficie de recubrimiento uniforme. En los plastisoles con EXPANCEL[®] 461 DU y 551 DU, por otra parte, la mayor parte de las esferas estaban colapsadas, lo que llevó a la liberación del gas propulsor, la formación de ampollas y una alta densidad. Se obtuvieron los siguientes valores de densidad para los recubrimientos: EXPANCEL 091 DU 1,0 g/cm³; EXPANCEL 461 DU 1,17 g/cm³; y EXPANCEL 551 DU 1,17 g/cm³.

REIVINDICACIONES

1. Una composición de recubrimiento que contiene plastisol a base de polímero de cloruro de vinilo y microesferas termoplásticas expandibles, siendo adecuada dicha composición como capa de imprimación para automóviles, **caracterizada** porque las microesferas termoplásticas expandibles tienen una corteza de polímero sustancialmente libre de halógeno que comprende un copolímero de monómeros sin halógeno y, en una cantidad de al menos 80% en peso, monómeros que contienen nitrilo.

2. Una composición de recubrimiento según la reivindicación 1, **caracterizada** porque la corteza de polímero de las microesferas termoplásticas contiene 85% en peso a 97% en peso de monómero que contiene nitrilo.

3. Una composición de recubrimiento según la reivindicación 1, **caracterizada** porque la corteza de polímero contiene menos de 20% en peso de monómero sin halógeno.

4. Una composición de recubrimiento según la reivindicación 3, **caracterizada** porque la corteza de polímero contiene menos de 3% en peso a 15% en peso de monómero sin halógeno.

5. Una composición de recubrimiento según las reivindicaciones 1-2, **caracterizada** porque el monómero que contiene nitrilo consiste en acrilonitrilo y/o metacrilonitrilo.

6. Una composición de recubrimiento según la reivindicación 1, **caracterizada** porque el monómero sin halógeno consiste en metacrilato de metilo y/o metacrilato de etilo y/o acrilato de metilo.

7. Una composición de recubrimiento según la reivindicación 1, **caracterizada** porque la corteza de polímero sustancialmente sin halógeno

contiene como máximo 2% en peso de monómero que contiene halógeno.

8. Una composición de recubrimiento según la reivindicación 1, **caracterizada** porque las microesferas termoplásticas se añaden al plastisol en una cantidad de 0,1 a 5,0% en peso, preferiblemente de 0,5 a 2,0% en peso, basado en el plastisol.

9. Un método para recubrir por rociado una superficie con una composición de recubrimiento que contiene plastisol a base de polímero de cloruro de vinilo y microesferas termoplásticas expandibles, **caracterizado** porque las microesferas termoplásticas expandibles tienen una corteza de polímero sustancialmente libre de halógeno que comprende un copolímero de monómeros sin halógeno y, en una cantidad de al menos un 80% en peso, monómeros que contienen nitrilo, y porque la composición de recubrimiento se aplica por rociado sin aire.

10. Un método para recubrir por rociado una superficie con una composición de recubrimiento que contiene plastisol a base de polímero de cloruro de vinilo y microesferas termoplásticas expandibles, **caracterizado** porque las microesferas termoplásticas expandibles tienen una corteza de polímero sustancialmente libre de halógeno que comprende un copolímero de monómeros sin halógeno y, en una cantidad de 85% en peso a 97% en peso, monómeros que contienen nitrilo, y porque la composición de recubrimiento se aplica por rociado sin aire.

11. Uso de una composición de recubrimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9 como material de recubrimiento para protección ante el impacto de piedras y anticorrosivo para automóviles.

NOTA INFORMATIVA: Conforme a la reserva del art. 167.2 del Convenio de Patentes Europeas (CPE) y a la Disposición Transitoria del RD 2424/1986, de 10 de octubre, relativo a la aplicación del Convenio de Patente Europea, las patentes europeas que designen a España y solicitadas antes del 7-10-1992, no producirán ningún efecto en España en la medida en que confieran protección a productos químicos y farmacéuticos como tales.

Esta información no prejuzga que la patente esté o no incluida en la mencionada reserva.
