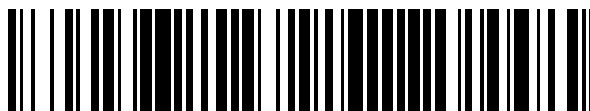


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 368 247**

51 Int. Cl.:

C09D 5/44 (2006.01)

C09D 163/02 (2006.01)

C09D 133/08 (2006.01)

C08G 18/64 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **05801770 .8**

96 Fecha de presentación: **28.10.2005**

97 Número de publicación de la solicitud: **1812521**

97 Fecha de publicación de la solicitud: **01.08.2007**

54 Título: **UN PROCEDIMIENTO PARA REDUCIR O SUPRIMIR LOS DEFECTOS EN SUPERFICIE EN PELÍCULAS DE PINTURA.**

30 Prioridad:
09.11.2004 EP 04026505

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
15.11.2011

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
15.11.2011

73 Titular/es:
**CYTEC SURFACE SPECIALTIES AUSTRIA GMBH
BUNDESSTRASSE 175
8402 WERNDORF, AT**

72 Inventor/es:
**HOBISCH, Gerald y
MORRE, Peter**

74 Agente: **Lehmann Novo, Isabel**

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).

ES 2 368 247 T3

DESCRIPCIÓN

Un procedimiento para reducir o suprimir los defectos en superficie en películas de pintura

- 5 La invención se refiere a un procedimiento para reducir o suprimir los defectos en superficie en películas de pintura.

En baños de CED (revestimiento por electrodeposición catódica – siglas en inglés) acuosos, especialmente en el revestimiento de OEM de superficies metálicas tales como carrocerías de coches, se necesitan aditivos para reducir o suprimir los defectos en superficie en la película de pintura tales como picaduras y cráteres provocados por la contaminación de hojas de metales y líquido del baño propiamente dicho, debido a la grasa de extracción y a los aceites del proceso de conformación. Un requisito adicional es que la adherencia de materiales de sellado basados en poli(cloruro de vinilo) sobre la película de pintura no debe ser perjudicada por el aditivo.

15 En el documento EP-A-0 422 533 se ha descrito un método de uso de copolímeros acrílicos para suprimir las irregularidades de la superficie. Estos copolímeros acrílicos están hechos de mezclas monómeras que comprenden fracciones en masa de (A) de 5% a 40% de monómeros acrílicos que tienen grupos amino secundarios o terciarios, (B) de 5% a 50% de monoésteres del ácido (met)acrílico con dioles, cuyos residuos alquilenos tienen de dos a seis átomos de carbono, o cuyos residuos oxialquilenos tienen un total de cuatro a doce átomos de carbono, (C) de 15% a 89,5% de ésteres alquílicos del ácido (met)acrílico y, opcionalmente, hasta 10% de estireno (D).

20 El documento EP-A-0 293 088 se refiere a composiciones de revestimiento que pueden contener copolímeros acrílicos en calidad de agentes anti-cráteres. Estos copolímeros acrílicos comprenden una relación de 3:1 de acrilato de butilo y acrilato de hidroxietilo.

25 En el documento DE-A-41 29 766 se han descrito copolímeros acrílicos que comprenden grupos amina terciarios. Estos copolímeros comprenden fracciones en masa de 1% a 30% de unidades derivadas de monómeros olefinicamente insaturados que portan grupos amina terciarios.

En el documento US-A-6 136 895, los copolímeros acrílicos también necesitan tener grupos amino.

30 En los experimentos en los que se funda la presente invención se ha descubierto, sorprendentemente, que se pueden utilizar como aditivos en baños de CED copolímeros de acrilato de butilo, en donde la fracción en masa de los restos en el polímero originados por los comonómeros no excede de 20%, e imparten las propiedades deseadas a dichos baños de CED.

35 El objeto de la presente invención es, por lo tanto, un procedimiento para reducir o suprimir la formación de defectos en superficie en películas de pintura, que comprende añadir a una composición de pintura acuosa homopolímeros **B** de acrilato de butilo o copolímeros **BA** de acrilato de butilo y monómeros **A** copolimerizables, caracterizado porque la fracción en masa de restos que proceden de los comonómeros **A** en el copolímero **BA** no exceden de 20% de acuerdo con la reivindicación 1. Se dice que los restos proceden de un comonómero si un resto de este tipo se forma al reemplazar el doble enlace carbono – carbono del monómero por un enlace sencillo para formar una estructura de dos radicales, siendo fijadas dichas estructuras una con otra para formar el polímero. Comonómeros **A** son (met)acrilatos de alquilo **A1** distintos de acrilato de butilo que tienen de 1 a 18, preferiblemente de 2 a 8 átomos de carbono en el grupo alquilo, en donde el grupo alquilo puede ser lineal, ramificado o cíclico, y (met)acrilatos de hidroxialquilo **A2** que tienen de 2 a 6, preferiblemente de 2 a 4 átomos de carbono en el grupo hidroxialquilo. Son especialmente preferidos homopolímeros y copolímeros que tienen un índice de Staudinger J_g (medido en cloroformo como disolvente, a 23°C) de 3,5 cm³/g a 16,0 cm³/g. Preferiblemente, los polímeros de acuerdo con la invención han de tener un índice de Staudinger de 4,5 cm³/g a 10,0 cm³/g.

50 La cantidad física, a la que anteriormente se la denominaba “viscosidad limitante”, denominada correctamente “índice de Staudinger” J_g de acuerdo con la norma DIN 1342, parte 2.4, es el valor limitante de la función de Staudinger J_v para la concentración y el gradiente de cizalla que se aproxima a cero, en que J_v es el incremento de la viscosidad relativa debido a un soluto, dividido por la concentración en masa $\beta_B = m_B / V$ del soluto B (con la masa m_B del soluto en un volumen V de la disolución), es decir,

$$J_v = (\eta_r - 1) / \beta_B \cdot \eta_r - 1$$

55 representa el incremento en viscosidad relativa:

$$\eta_r - 1 = (\eta - \eta_s) / \eta_s$$

60 en que la viscosidad relativa η_r es la relación de la viscosidad η de la disolución bajo examen y la viscosidad η_s es el disolvente puro. (La importancia física del índice de Staudinger es la de un volumen hidrodinámico específico del ovillo de un polímero solvatado a dilución infinita y en el estado de reposo). La unidad habitual para J es “cm³/g”;

anteriormente, también se establecía a menudo en unidades de “dl/g”.

Un objeto adicional de la invención son composiciones de pintura acuosas de acuerdo con la reivindicación 6, especialmente aquellas para uso en la electrodeposición catódica (“CED”), que comprenden al menos uno de los homopolímeros **B** y los copolímeros **BA** definidos arriba.

Todavía otro objeto de la invención es un procedimiento para revestir sustratos que son preferiblemente eléctricamente conductores mediante una composición de revestimiento que comprende al menos uno de los homopolímeros **B** y los copolímeros **BA** definidos arriba.

La fracción en masa de restos que proceden de comonómeros distintos de acrilato de butilo en el copolímero **BA** no excede de 20%. La fracción en masa que procede de restos de comonómeros que contienen un grupo hidroxilo no es mayor que 5%, más preferiblemente no es mayor que 3%.

Los polímeros que son esenciales para el procedimiento de acuerdo con la invención se pueden preparar mediante polimerización en los radicales realizada en un disolvente que es inerte bajo las condiciones de una polimerización en los radicales. El disolvente se puede separar mediante destilación antes de mezclar dichos polímeros como aditivos a un baño de CED. Si el disolvente no se separara, es ventajoso utilizar un disolvente miscible en agua. Se consideran disolventes miscibles en agua en el contexto de la presente invención si forman mezclas de una sola fase con agua a temperatura ambiente (20°C) a lo largo de al menos un intervalo de fracciones en masa de disolvente en la mezcla de 20% a 80%.

Los homopolímeros **B** y copolímeros **BA** utilizados en la presente invención por sí mismos no son solubles ni emulsionables, ni miscibles con agua. En otras palabras, no forman mezclas de una sola fase con agua, ni forman dispersiones estables que no se depositan durante al menos 24 horas. Por lo tanto, habitualmente se incorporan en las pinturas acuosas, preferiblemente los baños de CED, mediante la adición al aglutinante antes de que el propio aglutinante se diluya con agua. La fracción en masa de estos aditivos de acuerdo con la invención es preferiblemente de 0,5% a 5%, de manera especialmente preferida de 0,9% a 1,8%, basado en la masa de sólidos en la pintura acuosa, preferiblemente el líquido del baño CED. “Sólidos” debe significar la porción de resina sólida dentro de la pintura acuosa, que no incluye otros componentes tales como residuos de catalizador, pigmentos, aditivos de igualación y cargas. A esta porción de resina sólida también se le alude como “parte resinosa” en el contexto de la presente invención.

Se ha encontrado que la presencia en pinturas acuosas, especialmente en baños de CED, de estos aditivos de acuerdo con la invención reduce de forma acusada la propensión a formar defectos en superficie sobre sustratos revestidos con pinturas de este tipo, especialmente mediante electrodeposición en estos baños.

Aquellas resinas que se depositan catódicamente sobre un sustrato conductor que constituyen el ingrediente principal en los baños CED son preferiblemente los aductos de amina epoxídica bien conocidos. Estos se basan preferiblemente en resinas epoxídicas del tipo bisfenol A, y aminas alifáticas que tienen los grupos amino conectados a un átomo de carbono alifático. De una manera preferida, éstos se curan con agentes de curado de tipo isocianato rematados. Después de mantener en estufa o calentar los sustratos revestidos, el agente de rematado se escinde y el grupo isocianato se regenera si la temperatura de la estufa está por encima de la temperatura de des-rematado del isocianato rematado. El grupo isocianato regenerado puede entonces reaccionar con grupos hidroxilo o amino en el aducto de amina epoxídica, reticulando con ello a la película de revestimiento. Se pueden preparar aductos de amina epoxídica tal como se conoce en la técnica mediante reacción de epóxidos polifuncionales que tienen al menos dos grupos epóxido por molécula y aminas primarias o secundarias, o mezclas de éstas o sus sales.

Ejemplos

La invención se ilustra adicionalmente mediante los siguientes ejemplos. En estos ejemplos, el índice de acidez se define de acuerdo con la norma DIN EN ISO 3682 (DIN 53 402) como la relación de la masa m_{KOH} de hidróxido de potasio que se necesita para neutralizar la muestra en cuestión, y la masa m_B de la muestra (o masa de sólidos en la muestra en el caso de disoluciones o dispersiones); la unidad habitual es “mg/g”. El contenido en grupos epóxido específicos “SEC” – siglas en inglés – se define como la relación de la cantidad de sustancia de grupos epóxido $n(EP)$ y la masa m_B de la sustancia (y, por lo tanto, es el recíproco del denominado “índice de epóxido” o “peso equivalente de epóxido”); la unidad SI es “mol/kg”.

La concentración, medida en “%”, es siempre la fracción en masa w_B de un soluto B en la solución (o componente dispersado en una dispersión), calculada como $w_B = m_B / m$, en que m_B es la masa del soluto y m es la masa de la disolución.

Ejemplo 1 Síntesis de aglutinante A

En un recipiente equipado con un agitador, un termómetro, un embudo de goteo y un condensador de reflujo, 1000 g de una resina epoxídica basada en bisfenol A con un contenido en grupos epóxido específico de 2 mol/kg se disolvieron en 500 g de metil-isobutil-cetona a una temperatura de 70°C a 90°C. Se añadieron 0,2 g de hidroxiquinona y 168 g de ácido metacrílico. La temperatura se elevó hasta 110°C, y se continuó la reacción hasta que el índice de acidez había caído a menos de 3 mg/g. Después de enfriar hasta 60°C, se añadieron 650 g de una disolución de monoisocianato preparada a partir de 0,9 moles de N,N-dimetil-etanolamina por cada 1 mol de diisocianato de toluileno en una disolución concentrada al 70% en metil-isobutil-cetona, y la mezcla se hizo reaccionar hasta que ya no se podía detectar ningún grupo isocianato libre.

Ejemplo 2 Síntesis de aglutinante B

En un recipiente equipado con un agitador, un termómetro, un embudo de goteo y un condensador de reflujo, 400 g de una resina epoxídica basada en bisfenol A con un contenido en grupos epóxido específico de 5 mol/kg se disolvieron en 172 g de metil-isobutil-cetona a una temperatura de 60°C a 70°C. Se añadieron 210 g (2 moles) de dietanolamina. Cuando había cesado el desprendimiento de calor, la reacción se continuó durante una hora más a 130°C, que era la temperatura de reflujo. Después de enfriar hasta 75°C, se prepararon 830 g de una disolución de monoisocianato preparada a partir de 1 mol de diisocianato de toluileno por cada 1 mol de metacrilato de hidroxietilo en una disolución concentrada al 70% en metil-isobutil-cetona, y la mezcla se hizo reaccionar hasta que ya no se podía detectar ningún grupo isocianato libre.

Ejemplo 3 Síntesis de los aditivos de acuerdo con la invención

Se prepararon homopolímeros y copolímeros de acrilato de butilo a partir de mezclas de monómeros de acuerdo con la Tabla 1. La polimerización se realizó en disolución utilizando isopropanol en calidad de disolvente a la temperatura de reflujo (80°C a 85°C), alimentando simultáneamente los monómeros con la disolución iniciadora de radicales (azobisisobutironitrilo (AIBN), concentrada al 5% en isopropanol) a lo largo de un período de 6 h. La masa del iniciador era el 2% de la masa de los monómeros. Los polímeros formados se aislaron a partir de la disolución mediante evaporación del disolvente a presión reducida de 100 hPa (100 mbar) al tiempo que se aumentaba la temperatura hasta 120°C.

Tabla 1 Composición de los (co)polímeros de acrilato de butilo B1 a B4 y de los polímeros comparativos V1 y V2 (fracciones en masa en %)

	EA	BA	BMA	2-EHA	2-HEA
B1	15	85	-	-	-
B2	-	80	10	10	-
B3	-	90	-	5	5
B4	-	100	-	-	-
V1	-	-	-	100	-
V2	20	40	-	30	10

EA = acrilato de etilo, BA = acrilato de butilo, BMA = metacrilato de butilo,
2-EHA = acrilato de 2-etilhexilo, 2-HEA = acrilato de 2-hidroxietilo

La suma de las fracciones en masa de los monómeros empleados es siempre 100%.

Ejemplo 4 Preparación de una dispersión

Los aglutinantes A y B de los Ejemplos 1 y 2 se mezclaron en una relación en masa de sólidos en estos aglutinantes de 80 partes de A y 20 partes de B. A estas mezclas se añadieron los polímeros B1 a B4 y V1 y V2 del Ejemplo 3 para tener una fracción en masa de 0,85% del polímero aditivo, basado en los sólidos de la resina de las mezclas de A y B. Se añadieron 30 mmol de ácido fórmico para neutralizar los aglutinantes. A 80°C, el disolvente, metil-isobutil-cetona, se separó mediante destilación a presión reducida (100 hPa = 100 mbar) y luego se añadió agua desionizada bajo intensa agitación para formar una dispersión concentrada al 45%. Se continuó con la agitación al tiempo que se enfriaba la dispersión hasta la temperatura ambiente (20°C) y se añadió más agua desionizada para formar una dispersión concentrada al 35%. Se obtuvieron dispersiones de aglutinantes 4.1 a 4.6, basadas en las adiciones de polímeros B1 a B4 y V1 y V2 a la mezcla.

Ejemplo 5 Preparación de pinturas CED

Se preparó una pasta de pigmentos de acuerdo con los Ejemplos 1 y 2 del documento EP 1 088 038 B1. 1600 g de cada una de las dispersiones de aglutinantes 4.1 a 4.6 del Ejemplo 4 se mezclaron con 2870 g de agua desionizada y 530 g de dicha pasta de pigmentos. Se obtuvieron 5000 g de cada una de las pinturas 5.1 a 5.6, con una fracción en masa de sólidos de aproximadamente 17% y un pH de 6,0.

Ejemplo 6 Revestimiento de láminas de acero

Láminas de acero, que habían sido tratadas previamente mediante fosfatización, se revistieron por inmersión utilizando las pinturas 5.1 a 5.6 del Ejemplo 5 a 30°C y 300 V durante 2 minutos, para formar una capa de un espesor de película en seco de aproximadamente 25 µm. Después de separación por arrastre durante 10 minutos a 80°C, las láminas de acero se curaron durante 20 minutos a 180°C.

Ejemplo 7 Testado de las superficies

La calidad de las superficies se verificó mediante inspección visual:

OK superficie exenta de defectos lisa sin cráteres, picaduras u otras indentaciones

ALGO hasta cinco cráteres menos pronunciados, pero ninguna superficie metálica visible

MALA defectos pronunciados tales como cráteres, picaduras u otras indentaciones

Test de la gota de aceite

El efecto de los aditivos se verificó mediante el siguiente ensayo:

Las láminas de acero revestidas del Ejemplo 6, revestidas con las pinturas 5.1 a 5.6, se secaron al aire, una gota de cada uno de los aceites conformadores ([®]Anticorit RP 41078) se depositó sobre la superficie revestida y luego las láminas se trataron en estufa durante 15 minutos a 180°C. El resultado del ensayo es "OK" si no existe marca alguna sobre la película de pintura; "SENCILLO" si existe un único defecto, sin ningún metal visible, y si existen múltiples dientes o cráteres en la película de pintura, o si el metal es visible, el resultado es "FRACASO".

Test de adherencia de PVC

Cuatro conjuntos adicionales de láminas de acero revestidas del Ejemplo 6, revestidas con las pinturas 5.1 a 5.6, se secaron al aire y se trataron en estufa a 160°C y a 180°C, respectivamente. Composiciones de sellado basadas en PVC ("PVC-N", obtenidas de Gurit-Essex AG, Suiza) se aplicaron a las láminas revestidas y tratadas en estufa para dar un espesor de capa de 2 mm utilizando un marco de 20 mm x 40 mm y se curaron a 140°C y 160°C, respectivamente. La adherencia se sometió a ensayo después de enfriamiento de la siguiente manera:

Una tira de 5 mm de un borde de la capa de PVC se retiró del sustrato utilizando una cuchilla. La parte suelta se levantó con dos dedos y se trató de desgarrar la capa completa. Se realizó la siguiente verificación para la adherencia de PVC:

0 ninguna adherencia

1 adherencia mala

2 adherencia deficiente

3 adherencia suficiente

4 adherencia buena

5 adherencia muy buena

Los resultados se recopilan en la Tabla 2

Tabla 2 Test del comportamiento de los aditivos

Aditivo	Calidad de la superficie		Adherencia de PVC			
	solo	Test de la gota de aceite	Curado por CED a 160°C		Curado por CED a 180°C	
			Curado de PVC a		Curado de PVC a	
B1	OK	OK	3	4	3	5
B2	OK	OK	3	4	2	4
B3	OK	SENCILLO	3	4	3	5
B4	OK	OK	3	4	3	4
V1	OK	OK	1	2	2	3
V2	OK	SENCILLO	2	3	3	3
En blanco	ALGO	FRACASO	3	4	3	4

- 5 Como se puede observar, incluso con un curado a baja temperatura del revestimiento CED, se observa una excelente adherencia de PVC en los ejemplos de acuerdo con la invención. Se observa una menor influencia, si el CED se cura a altas temperaturas, y el PVC se cura a bajas temperaturas. Dado que la disminución de las temperaturas de curado del revestimiento es económicamente ventajosa, los resultados para el curado del revestimiento CED a 160°C son los más importantes.

REIVINDICACIONES

- 1.- Un procedimiento para reducir o suprimir la formación de defectos en superficie en películas de pintura, que comprende añadir a una composición de pintura acuosa al menos uno de homopolímeros **B** de acrilato de butilo y copolímeros **BA** de acrilato de butilo y monómeros **A** copolimerizables, caracterizado porque la fracción en masa de restos que proceden de los comonómeros **A** en el copolímero no excede de 20%, y en el que los comonómeros se seleccionan del grupo que consiste en (met)acrilatos de alquilo **A1** distintos de acrilato de butilo que tienen de 1 a 18 átomos de carbono en el grupo alquilo y (met)acrilatos de hidroxialquilo **A2** que tienen de 2 a 6 átomos de carbono en el grupo hidroxialquilo, y en el que la fracción en masa que procede de restos de comonómeros que contienen un grupo hidroxilo no es mayor que 5%.
 - 2.- El procedimiento de la reivindicación 1, en el que la fracción en masa de restos que proceden de comonómeros **A** que tienen grupos hidroxilo en el copolímero no excede de 3%.
 - 3.- El procedimiento de la reivindicación 1, en el que la composición de pintura acuosa comprende aductos de amina epoxídica.
 - 4.- El procedimiento de la reivindicación 1, en el que la fracción en masa de homopolímeros **B** o copolímeros **BA**, basada en la masa de la porción resinosa de la pintura acuosa es de 0,5% a 5%.
 - 5.- El procedimiento de la reivindicación 1, en el que la composición de pintura acuosa se aplica a un sustrato eléctricamente conductor mediante electrodeposición catódica.
- 6.- Una composición de pintura acuosa que comprende al menos uno de homopolímeros **B** de acrilato de butilo y copolímeros **BA** de acrilato de butilo y monómeros **A** copolimerizables, caracterizada porque la fracción en masa de restos que proceden de los comonómeros **A** en el copolímero no excede de 20%, y en donde los comonómeros se seleccionan del grupo que consiste en (met)acrilatos de alquilo **A1** distintos de acrilato de butilo que tienen de 1 a 18 átomos de carbono en el grupo alquilo y (met)acrilatos de hidroxialquilo **A2** que tienen de 2 a 6 átomos de carbono en el grupo hidroxialquilo, y en donde la fracción en masa que procede de restos de comonómeros que contienen un grupo hidroxilo no es mayor que 5%.
 - 7.- La composición de pintura acuosa de la reivindicación 6, en donde la fracción en masa de los homopolímeros **B** o de los copolímeros **BA**, basada en la suma de las masas de dichos polímeros y la porción resinosa de la pintura acuosa es de 0,5% a 5%.
 - 8.- La composición de pintura acuosa de la reivindicación 6, en donde la composición de pintura comprende un aducto de amina epoxídica.
 - 9.- Un sustrato revestido con la composición de pintura acuosa de la reivindicación 6.