

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 397 490**

51 Int. Cl.:

C08G 18/08 (2006.01)

C08G 18/32 (2006.01)

C08G 18/62 (2006.01)

C08G 18/79 (2006.01)

C09D 175/04 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **05.09.2008 E 08799209 (5)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **24.10.2012 EP 2188318**

54 Título: **Composición de revestimiento de base acuosa de dos componentes**

30 Prioridad:

13.09.2007 US 993621 P

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

07.03.2013

73 Titular/es:

**E. I. DU PONT DE NEMOURS AND COMPANY
(100.0%)
1007 MARKET STREET
WILMINGTON, DE 19898, US**

72 Inventor/es:

SCHAEFFER, HERMANN

74 Agente/Representante:

DE ELZABURU MÁRQUEZ, Alberto

ES 2 397 490 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

Composición de revestimiento de base acuosa de dos componentes

La invención se refiere a composiciones pigmentadas, de base acuosa, endurecidas con isocianato, pigmentadas, que se pueden usar como composiciones de revestimiento en pintura industrial y de vehículos.

5 El uso de composiciones de revestimiento de base acuosa, de dos componentes, basadas, por ejemplo, en un componente de pintura base pigmentada y un componente endurecedor, como pinturas de revestimiento en pintura industrial o de vehículos está generalizado. El componente de pintura base generalmente contiene en este caso agua, pigmentos, aglomerantes y opcionalmente disolventes orgánicos y aditivos.

10 Con el fin de obtener el color deseado usando una pintura pigmentada, normalmente se deben usar varios pigmentos diferentes. En el caso de lo que se conoce como FacPac o productos premezclados (pinturas que se preparan en el momento), los pigmentos están contenidos en la relación adecuada en el componente de pintura base, mientras que en las formulaciones de pinturas mixtas, el componente de pintura base está compuesto por componentes homólogos, conteniendo cada uno de ellos solo un pigmento según una fórmula de mezcla predeterminada para obtener el color deseado. Cada componente homólogo tiene una composición individual que permitiría usarlo también individualmente como pintura base. Cada componente homólogo que comprende un pigmento se denomina también pintura mixta.

15 En composiciones de revestimiento endurecidas con isocianato se usan, en el componente de pintura base, aglomerantes con grupos funcionales que son capaces de reaccionar con los isocianatos. Estos grupos funcionales contienen hidrógeno activo. Los grupos son, en la mayoría de los casos, grupos alcohólicos -OH que se pretende que reaccionen con el agente de reticulación de poliisocianato. Los aglomerantes de este tipo también se denominan por lo tanto polioles.

20 El componente de poliisocianato o endurecedor generalmente consiste en un isocianato multifuncional o en una mezcla de isocianatos multifuncionales y, si es necesario, también en uno o más disolventes orgánicos y opcionalmente aditivos.

25 Se sabe que los poliisocianatos reaccionan no solo con los aglomerantes poliólicos sino también con el agua. La reacción isocianato/agua (reacción de expansión) produce amina y dióxido de carbono gaseoso. En las pinturas acuosas, la reacción isocianato/agua es, por lo tanto, una reacción secundaria no deseable. Sin embargo, para otros objetivos, por ejemplo para la preparación de espumas, es hasta cierto punto deseable. Por lo tanto, existen métodos conocidos que permiten que la relación entre la reacción isocianato/poliol y la reacción isocianato/agua esté controlada.

30 Por lo tanto, es una práctica habitual, por ejemplo, catalizar la reacción isocianato/poliol usando compuestos de estaño. Además, también es conocido el uso, por ejemplo, de complejos de zirconio o maleinatos de acetilacetato de manganeso para catalizar esta reacción.

35 Además se conoce, por ejemplo a partir del documento US 6512033, como acelerar la reacción isocianato/agua, en formulaciones de isocianato diluibles con agua, por ejemplo en compuestos para sellar, usando catalizadores específicos de estaño.

Los documentos US-A-2006/0252856 y US-B-6180714 describen revestimientos de poliuretano, de dos componentes, con base disolvente, que comprenden un catalizador organometálico en combinación con un agente quelante.

40 En las composiciones de revestimiento de dos componentes, de base acuosa, mencionadas anteriormente, el componente de pintura base y el componente endurecedor se mezclan inmediatamente antes del procesamiento. Esto produce la pintura lista para usarse. Tan pronto como se inicia la mezcla, el isocianato comienza a reaccionar, en primer lugar de forma imperceptible, con los constituyentes del componente de pintura base. Si la reacción del componente de isocianato con los integrantes del componente de la pintura base ha avanzado demasiado, ya no es posible procesar de forma adecuada la composición de revestimiento. Dependiendo del uso previsto de la composición de revestimiento es necesario, por lo tanto, un tiempo de procesamiento mínimo específico. Por ejemplo, el tiempo de procesamiento en un producto para el repintado de vehículos, debería ser como mínimo de una hora.

45 El uso de composiciones de revestimiento de base acuosa endurecidas con isocianato ha mostrado que el uso de pigmentos específicos, especialmente pigmentos basados en óxidos de hierro rojo o amarillo, produce un acortamiento inaceptable del tiempo de procesamiento. Por ejemplo, si se usan pigmentos de recubrimiento de óxido de hierro rojo del Grupo de Índice de Color del Pigmento Rojo 101, la viscosidad cae solo 20 minutos después de la mezcla del componente de pintura base y del componente de isocianato, e inmediatamente después se puede observar que la reacción isocianato/agua comienza y finalmente produce en la pintura, que ya está inicialmente preparada para ser usada, una espuma sólida en un tiempo pequeño.

5 Como el Pigmento Rojo 101 y los pigmentos de óxido de hierro similares son pigmentos convencionales y necesarios para casi todos los colores de recubrimiento rojos en las pinturas industriales y para vehículos, y casi no existen colores alternativos para ellos, el comportamiento descrito anteriormente puede producir un único pigmento que compromete desde el principio la introducción de una formulación de pintura totalmente mezclada y la preparación de un gran número de colores importantes.

10 El objetivo de la presente invención es, por lo tanto, proporcionar composiciones de base acuosa, con dos componentes, endurecidas con isocianato, especialmente para usarlas como composiciones de revestimiento, que, independientemente del contenido de pigmento, tienen un tiempo de procesamiento aceptable y pueden ser procesadas durante un periodo de tiempo suficientemente largo, especialmente si se usan pigmentos de recubrimiento específicos de óxido de hierro, tal como pigmentos de óxido de hierro rojo del Grupo de Índice de Color de Pigmento Rojo 101. En productos para el repintado de vehículos, en particular, son necesarios componentes de pintura en mezcla pigmentados adecuadamente y pinturas de acabado que tengan un tiempo de procesamiento largo, por ejemplo, al menos una hora.

15 Sorprendentemente, se ha encontrado que el tiempo de procesamiento de las composiciones de base acuosa, con dos componentes, endurecidas con isocianato, especialmente las composiciones pigmentadas con pigmentos de óxido de hierro tales como, por ejemplo, composiciones o composiciones de revestimiento pigmentadas con pigmentos de recubrimiento de óxido de hierro rojo del Grupo de Índice de Color del Pigmento Rojo 101, se pueden mejorar de forma significativa añadiendo agentes complejantes a las composiciones, sin afectar adversamente con ello otras características significativas del revestimiento, tal como el brillo y la dureza, o sin tener que dejar tiempos de endurecimiento prolongados.

La presente invención se refiere, por lo tanto, a composiciones de base acuosa que comprenden:

A) un componente de poliisocianato que comprende al menos un compuesto de poliisocianato con grupos isocianato libres,

25 B) un componente aglomerante que comprende al menos un aglomerante diluible con agua con grupos funcionales que son capaces de participar en una reacción de reticulación con los grupos isocianato del compuesto de isocianato,

C) al menos un pigmento, y

D) al menos un agente complejante.

30 La composición de base acuosa contiene preferiblemente de 0,001 a 1% en peso, particularmente de forma preferida 0,01 a 0,5% en peso, del al menos un agente complejante, con respecto a la cantidad total de la composición de base acuosa. Según la invención, el agente complejante también se puede usar en forma de sus sales.

En la parte siguiente de la presente memoria, se describe la invención más detalladamente.

35 El término (met)acrílico como se usa aquí y en la parte siguiente de la presente memoria, se debe entender que significa metacrílico y/o acrílico.

A menos que se indique de otra forma, todos los pesos moleculares (tanto el peso molecular medio en número como en peso) indicados en la presente memoria se determinan por GPC (cromatografía de permeación de gel) usando poliestireno como patrón.

40 Las composiciones de base acuosa, en particular las composiciones de revestimiento de base acuosa, son composiciones en las que el agua se usa como disolvente o diluyente cuando se prepara y/o se aplica la composición. Generalmente, las composiciones de revestimiento de base acuosa contienen 20-80% en peso de agua, con respecto a la cantidad total de composición de revestimiento y opcionalmente, hasta 20% en peso, preferiblemente menos de 15% en peso de disolventes orgánicos, con respecto a la cantidad total de la composición de revestimiento.

45 El término "tiempo de procesamiento de una pintura" se refiere al tiempo en el que la pintura, después de la mezcla de los componentes que son generalmente reactivos entre ellos, todavía puede ser procesada suficientemente de una forma eficaz que permita obtener un resultado de pintura apropiado. El final del tiempo de procesamiento viene dado, por una parte por la viscosidad alterada y generación de gas (y esto puede evitar el procesamiento suave) y, por otra parte, por propiedades inadecuadas de la película de pintura terminada, tal como, por ejemplo, poca dureza, pegajosidad o poco brillo.

50 Las composiciones de base acuosa según la invención, en particular las composiciones de revestimiento de base acuosa, comprenden los componentes A), B) y C).

El componente A) es un componente de poliisocianato que comprende al menos un compuesto de poliisocianato con grupos isocianato libres que actúan en la composición como un agente de reticulación.

Los ejemplos de poliisocianatos son una serie de poliisocianatos orgánicos con grupos isocianato libres enlazados de forma alifática, cicloalifática, arilalifática y/o aromática. Los poliisocianatos son líquidos a temperatura ambiente o se hacen líquidos mediante la adición de disolventes orgánicos. A 23°C, los poliisocianatos tienen generalmente una viscosidad de 1 a 6.000 mPas, preferiblemente por encima de 5 y por debajo de 3.000 mPas.

- 5 Los poliisocianatos preferidos son poliisocianatos o mezclas de poliisocianatos con grupos isocianato enlazados exclusivamente de forma alifática y/o cicloalifática, con una funcionalidad NCO media de 1,5 a 5, preferiblemente de 2 a 4.

10 Los ejemplos de poliisocianatos particularmente aceptables son los que se conocen como "poliisocianatos para pintura" basados en el diisocianato de hexametileno (HDI), 1-isocianato-3,3,5-trimetil-5-isocianatometil-ciclohexano (IPID) y/o bis(isocianatociclohexil)-metano y los derivados conocidos por sí mismos, que contienen grupos biuret, afofanato, uretano y/o isocianurato de estos diisocianatos los cuales, después de su producción, están libres a partir de un exceso del diisocianato precursor, preferiblemente por destilación, con solo un contenido de residuo de menos de 05% en peso. También pueden usarse triisocianatos, tal como triisocianatononano.

15 También son adecuados los poliisocianatos impedidos estéricamente. Los ejemplos de estos son el diisocianato de 1,1,6,6-tetrametil-hexametileno, diisocianato de 1,5-dibutil-pentametileno, diisocianato de p- o m-tetrametilxilileno y los homólogos hidratados adecuados.

20 En principio, los diisocianatos pueden ser convertidos mediante el método habitual en compuestos con grupos funcionales superiores, por ejemplo, por trimerización o mediante la reacción con agua o con polioles, tal como, por ejemplo, trimetilolpropano o glicerina. Los poliisocianatos también pueden ser usados en forma de resinas modificadas con isocianatos.

Los poliisocianatos pueden ser usados individualmente o mezclados.

Los poliisocianatos son los usados generalmente en la industria de las pinturas como agentes de reticulación y están descritos detalladamente en la bibliografía y también se pueden obtener comercialmente.

25 Los grupos isocianato del agente de reticulación de poliisocianato B) pueden estar parcialmente bloqueados. Se conocen compuestos de bajo peso molecular que contienen hidrógeno activo para bloquear los grupos NCO. Los ejemplos de estos son los alcoholes alifáticos o cicloalifáticos, dialquilaminoalcoholes, oximas, lactamas, imidas, hidroxialquil ésteres, ésteres de ácido malónico o de ácido acetoacético.

Aunque no es lo preferido, el agente de reticulación de poliisocianato B) puede ser usado en combinación con co-reticulantes, por ejemplo, en combinación con resinas de melanina y/o poliisocianatos totalmente bloqueados.

30 El componente B) es un componente aglomerante que comprende al menos un aglomerante diluible con agua con grupos funcionales que son capaces de participar en una reacción de reticulación con los grupos isocianatos del compuesto de poliisocianato.

35 El al menos un aglomerante contiene grupos funcionales que contienen hidrógeno activo. Los aglomerantes diluibles con agua son compuestos oligoméricos y/o poliméricos con un peso molecular medio en número (Mn) de, por ejemplo, 500 a 500.000 g/mol, preferiblemente de 1.100 a 300.000 g/mol. Los grupos funcionales con hidrógeno activo en particular comprenden los grupos hidroxilo y grupos amina primaria y/o secundaria. Los aglomerantes con grupos hidroxilo se usan preferiblemente como componente B).

40 Los aglomerantes con grupos hidroxilo son, por ejemplo, los poliuretanos, copolímeros (meta)acrílicos, poliésteres y poliéteres, conocidos a partir de la química del poliuretano por los expertos en la técnica, que se usan en la formulación de composiciones acuosas y composiciones de revestimiento. Cada uno de ellos pueden ser usados individualmente o en combinaciones entre ellos.

45 Con el fin de asegurar una tasa de dilución en agua suficiente de los aglomerantes B), estos aglomerantes se modifican de forma adecuada para hacerlos hidrofílicos. Los aglomerantes B) pueden modificarse de forma iónica (aniónicamente y/o catiónicamente) y/o de forma no iónica. Se prefiere una modificación aniónica y/o no iónica. Una modificación aniónica puede ser obtenida, por ejemplo, incorporando grupos carboxilo que estén al menos parcialmente neutralizados. Una modificación no iónica se puede obtener, por ejemplo, incorporando unidades de óxido de polietileno. Alternativamente, o en adición a ello, es posible obtener una buena tasa de dilución en agua mediante emulsionantes externos. Preferiblemente, los aglomerantes A) diluibles con agua no contienen grupos de ácido sulfónico y/o fosfórico.

50 Los ejemplos de resinas de poliuretano diluibles con agua son aquellas, por ejemplo, con un peso molecular medio en número Mn de 500 a 500.000 g/mol, preferiblemente de 1.100 a 300.000 g/mol, y lo más preferiblemente de 5.000 a 300.000 g/mol, un índice de acidez de 10 a 100 mg de KOH/g, preferiblemente de 20 a 80 mg de KOH/g, y un índice de hidroxilo de 40 a 400 mg de KOH/g, preferiblemente, de 80 a 250 mg de KOH/g. Las resinas de poliuretano adecuadas que se pueden usar se preparan, por ejemplo, haciendo reaccionar compuestos que son

reactivos con respecto a los grupos isocianato y los poliisocianatos que tienen al menos 2 grupos isocianato libres por molécula.

5 Los polioles de peso molecular elevado se pueden usar como compuestos que son reactivos con respecto a los grupos isocianato, preferiblemente, polioles de poliéster, polioles de poliéter y/o polioles de policarbonato con un peso molecular de, por ejemplo, 500-6.000 g/mol. También se pueden usar conjuntamente polioles de bajo peso molecular con un peso molecular de 60-400 g/mol. Como poliisocianatos se pueden usar preferiblemente diisocianatos alifáticos y/o cicloalifáticos. Ejemplos de poliisocianatos útiles son diisocianato de fenileno, diisocianato de xilileno, diisocianato de difenilmetano, diisocianato de isoforona, diisocianato de dicitlohexilmetano, diisocianato de tetrametileno y diisocianato de hexametileno. Con el fin de obtener una tasa de dilución en agua suficiente, se pueden modificar las resinas de poliuretano, por ejemplo, con grupos aniónicos como se ha descrito anteriormente. Los grupos aniónicos se pueden introducir mediante compuestos que tienen al menos un grupo reactivo con respecto a los grupos isocianato y al menos un grupo capaz de producir aniones. Los compuestos preferidos de este tipo son los ácidos dihidroxicarboxílicos, con preferencia particular para el ácido dimetilolpropiónico.

15 Las resinas de poliuretano así obtenidas se pueden someter además a una extensión de la cadena para aumentar el peso molecular. Por ejemplo, los prepolímeros de poliuretano con grupos funcionales NCO se pueden hacer reaccionar con compuestos que son reactivos con respecto a los grupos isocianato. Los compuestos que son reactivos con respecto a los grupos isocianato son particularmente compuestos con grupos hidroxilo y/o grupos amina primaria y/o secundaria. Por ejemplo, los prepolímeros de poliuretano con grupos funcionales -OH se pueden someter a una extensión de cadena, por ejemplo, con poliisocianatos.

20 Las resinas de poliuretano diluibles con agua incluyen aquellas resinas que están en forma modificada, por ejemplo, como resinas de poliuretano modificadas con silicio o con (met)acrilato. Ejemplos de resinas de poliuretano diluibles con agua que pueden usarse se describen en los documentos U.S. 5.492.961, U.S. 5.141.987, U.S. 5.556.912, DE-A-41 15.042, U.S. 5.635.559, U.S. 5.691.425, DE-A-42 28.510, U.S. 5.654.337 y U.S. 4.489.135. Los poliuretanos pueden prepararse en fase orgánica y convertirse posteriormente en fase acuosa, pero también pueden prepararse directamente en fase acuosa para formar emulsiones de poliuretano. Estas emulsiones de poliuretanos pueden estar reticuladas internamente y pueden definirse como microgeles. Preferiblemente, estas emulsiones de poliuretano reticuladas internamente pueden usarse en pinturas de base acuosa.

30 Los ejemplos de resinas de poli(met)acrilato diluibles con agua incluyen todas las resinas de poli(met)acrilato solubles en agua o dispersables en agua que son adecuadas para revestimientos de base acuosa y que son conocidas por los expertos en la técnica. Por ejemplo, pueden ser aquellas con un peso molecular medio en número Mn de 1.000-2.000 g/mol, preferiblemente de 1.110-15.000 g/mol, con un índice de acidez de 10-100 mg de KOH/g, preferiblemente, y con un índice de hidroxilo de 40-400 mg de KOH/g, preferiblemente de 60-200 mg de KOH/g. Las resinas de poli(met)acrilato diluibles con agua también se pueden preparar en presencia de varios aglomerantes, por ejemplo en presencia de poliésteres oligoméricos o poliméricos y/o de resinas de poliuretano.

35 El copolímero de poli(met)acrilato se puede preparar mediante una polimerización por radicales libres de monómeros polimerizables, insaturados olefinicamente, opcionalmente, en presencia de un poliéster oligomérico o polimérico y/o de resinas de poliuretano. Los monómeros insaturados olefinicamente, polimerizables por radicales libres que pueden usarse son monómeros que, además de contener al menos un doble enlace olefínico, también contienen grupos funcionales adicionales, y monómeros que, aparte de al menos un doble enlace olefínico, no contienen grupos funcionales adicionales. Grupos funcionales adicionales pueden ser, por ejemplo, los grupos urea, hidroxilo, carboxilo, ácido sulfónico, silano, amina, amida, acetoacetato o epoxi. Debe quedar claro que solo aquellos grupos funcionales que no tienden a autorreticularse pueden combinarse con el copolímero de poli(met)acrilato.

45 Los monómeros olefinicamente insaturados con grupos funcionales hidroxilo se usan para introducir grupos hidroxilo en los copolímeros (met)acrílicos. Monómeros insaturados con grupos funcionales hidroxilo adecuados son, por ejemplo, hidroxialquilo ésteres de ácidos monocarboxílicos alfa, beta-olefinicamente insaturados con grupos hidroxilo primarios o secundarios. Estos pueden comprender, por ejemplo, los hidroxialquilo ésteres de ácido acrílico, ácido metacrílico, ácido crotónico y/o ácido isocrotónico. Se prefieren los hidroxialquilo ésteres del ácido (met)acrílico. Los restos hidroxialquilo pueden contener, por ejemplo, 2-10 átomos de carbono, preferiblemente 2-6 átomos de carbono. Ejemplo de hidroxialquilo ésteres de ácidos monocarboxílicos alfa, beta-olefinicamente insaturados con grupos hidroxilo primarios son (met)acrilato de hidroxietilo, (met)acrilato de hidroxipropilo, (met)acrilato de hidroxibutilo, (met)acrilato de hidroxiamilo y (met)acrilato de hidroxihexilo. Ejemplos de hidroxialquilo ésteres con grupos hidroxilo secundarios son (met)acrilato de 2-hidroxipropilo, (met)acrilato de 2-hidroxibutilo y (met)acrilato de 3-hidroxibutilo. Por supuesto, también se pueden usar otros monómeros olefinicamente insaturados con grupos hidroxilo.

55 Los monómeros olefinicamente insaturados con grupos funcionales carboxilo se usan para introducir grupos carboxilo en los copolímeros (met)acrílicos. Los ejemplos de ácidos carboxílicos olefinicamente insaturados adecuados incluyen el ácido acrílico, ácido metacrílico, ácido crotónico y ácido isocrotónico, ácido itacónico, ácido maleico, ácido fumárico y los semiésteres de los ácidos difuncionales. Se prefieren el ácido acrílico y el metacrílico.

Ejemplos de otros monómeros insaturados adecuados adicionales, que contienen, aparte de un doble enlace olefínico, otros grupos funcionales, son etil (met)acrilato de etilenurea, (met)acrilato de dimetilaminoetilo, (met)acrilato de acetoacetoxietilo, (met)acrilamida, (met)acrilamida, alcoximetil-(met)acrilamidas, vinilsilano, metacriloxietiltrialcoxisilanos, acrilamido-2-metilpropano y vinilimidazol.

- 5 Otros monómeros que pueden ser usados son, por ejemplo, monómeros que, aparte de al menos un doble enlace olefínico no contienen otro grupo funcional, por ejemplo monómeros vinilaromáticos y ésteres alifáticos de ácidos carboxílicos olefínicamente insaturados.

Además de los aglomerantes diluibles con agua con grupos funcionales que contienen hidrógeno activo, se pueden usar diluyentes reactivos.

- 10 Los aglomerantes con grupos funcionales que contienen hidrógeno activo B) y los agentes de reticulación de poliisocianato A) se usan en una proporción tal que la relación equivalente entre los grupos funcionales que contienen hidrógeno activo, preferiblemente grupos hidroxilo, de los aglomerantes B) y los grupos isocianato del componente de reticulación A) puede ser de 5:1 a 1:5, por ejemplo preferiblemente de 3:1 a 1:3, y particularmente preferible de 1,5:1 a 1:1,5. Si se usan diluyentes reactivos, sus funciones reactivas deben tenerse en cuenta cuando se calcula la relación equivalente.
- 15

Las composiciones de revestimiento de la presente invención contienen al menos un pigmento C). Todos los colores, y/o pigmentos para dar un efecto especial, de tipo orgánico o inorgánico son adecuados como pigmentos C). Ejemplos de pigmentos de color orgánicos o inorgánicos son dióxido de titanio, dióxido de titanio micronizado, pigmentos de óxido de hierro, negro de carbono, azopigmentos, pigmentos de ftalocianina y pigmentos de quinacridona o de pirrolopirrol. Los ejemplos de pigmentos para efectos especiales son pigmentos metálicos, por ejemplo, de aluminio o de cobre, pigmentos de interferencia tal como, por ejemplo, aluminio revestido con dióxido de titanio, mica revestida y pigmentos para efectos de grafito.

20

- 25 En particular, las composiciones según la presente invención contienen como pigmento al menos un óxido o sulfuro de al menos un metal de transición o de al menos un lantánido, o al menos un titanato o vanadato de Cr^{3+} , Ni^{2+} o Bi^{3+} . Particularmente se usan pigmentos de óxido de hierro rojo o amarillo. Estos pueden ser, por ejemplo, pigmentos de óxido de hierro del Grupo de Índice de Color del Pigmento Rojo 101.

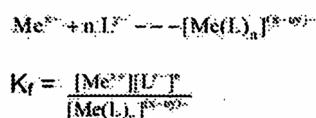
Ejemplos de pigmentos de óxido de hierro son Bayferrox 110M, Bayferrox 140M, Bayferrox 130M, Bayferrox 130BM, Bayferrox 160M, Bayferrox Colortherm Red 520 y Ferroxide Rosso 224M.

- 30 Estos pigmentos pueden usarse solos o combinados entre ellos y/o con otros pigmentos de color inorgánicos y/o orgánicos y/o con pigmentos para efectos especiales.

El componente D) es al menos un agente complejante. Un agente complejante es un compuesto capaz de formar un complejo, es decir, en particular, capaz de participar en enlaces de coordinación con un metal o un ión metálico, produciendo de este modo un complejo. El al menos un agente complejante puede ser un compuesto polimérico que tiene una distribución de peso molecular o un compuesto de peso molecular bajo definido por su fórmula estructural y su fórmula de suma.

35

La constante de equilibrio K_f de la reacción de formación de complejos:



- 40 es una medida de la estabilidad termodinámica del complejo. Me^{x+} representa en este caso un ion metálico, siendo x igual a 2 ó 3, y L representa el ligando complejante o el agente complejante.

Según la invención, preferiblemente se usan en particular agentes complejantes que tienen una constante de equilibrio $K_f \geq 10^4$. Me^{x+} es, en particular, Mg^{2+} , Ca^{2+} , Ba^{2+} , Al^{3+} , Cr^{3+} , Mn^{2+} , Fe^{2+} , Fe^{3+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Zn^{2+} , Cd^{2+} , Bi^{3+} , Y^{3+} , La^{3+} o un lantánido que tenga un número atómico de 58 a 71.

- 45 Los agentes quelantes preferidos se usan como componente D). Un agente quelante es un tipo específico de agente complejante capaz de formar un quelato. Los expertos en la técnica entienden por quelato un compuesto cíclico en el que metales, grupos con electrones no enlazantes y átomos de hidrógeno participan en la formación del ciclo. El agente quelante (un ion o molécula) es consecuentemente un compuesto con al menos dos pares de electrones no enlazantes (electrones donantes) que es capaz de participar en enlaces de coordinación con un metal o un ion metálico, produciendo de esta forma un quelato. El agente quelante o ligando quelante puede reaccionar con más de un centro reactivo de un átomo central, en particular de un átomo o ion metálico.
- 50

En principio, los agentes quelantes también pueden usarse en forma de sales. Esto puede facilitar la incorporación de los agentes quelantes en las composiciones de revestimiento.

Los agentes quelantes y sus sales que pueden usarse fácilmente incluyen, por ejemplo, ácido etilendiaminotetraacético, etilendiaminotetraacetato (etilendiaminotetraacetato de tetraamonio), ácido dietilentriaminopentaacético, dietilentriaminopentaacetato, N-(2-hidroxiethyl)triaminatriacetato, nitrilotriacetato, etilendiaminodisuccinato, oxalatos, tartratos, citratos, aminas tales como dietilendiamina y etilendiamina, fosfonatos tales como 1-hidroxietano(1,1-difosfonato), 1,2-diaminoetanotetra(metilenfosfonato), nitrilotris(metilenfosfonato), dietilenaminopenta(metilenfosfonato) y pirofosfato.

Los agentes quelantes que pueden usarse preferentemente tienen como elemento estructural dos grupos amina terciarios separados por al menos un grupo etileno. Los agentes quelantes particularmente preferidos o sus sales incluyen, por ejemplo, el ácido etilendiaminotetraacético, el etilendiaminotetraacetato, el ácido dietilentriaminopentaacético y el dietilentriaminopentaacetato.

El agente quelante D) usado es preferiblemente de forma particular el ácido etilendiaminotetraacético o su sal, por ejemplo etilendiaminotetraacetato de tetraamonio. Según la invención, los agentes quelantes que tienen como elemento estructural dos grupos amino terciarios separados por al menos un grupo etileno, en particular el ácido etilendiaminotetraacético (EDTA) o sus sales, presenta propiedades sobresalientes en lo que respecta a la extensión del tiempo de procesamiento de las composiciones de revestimiento de dos componentes.

Los agentes quelantes están disponibles comercialmente, por ejemplo como Versene® EDTA, Versene® DTPA y Versene® HEDTA (Dow).

Como se ha indicado en la parte anterior de la presente memoria, los agentes complejantes, en particular los agentes quelantes, se usan preferiblemente en cantidades de 0,001 a 1,0% en peso, preferiblemente de forma particular de 0,01 a 0,5% en peso, con respecto a la composición de base acuosa total.

En el caso de agentes complejantes sólidos, en particular agentes quelantes sólidos, tales como el EDTA, los agentes se incorporan preferiblemente en las composiciones de revestimiento como una disolución acuosa. Por lo tanto, los agentes complejantes o los agentes quelantes se usan, como se ha indicado anteriormente en la presente memoria, en forma de sal. Esto es para hacer que sea más fácil incorporar los agentes a las composiciones de revestimiento finales en un tiempo aceptable. Los compuestos básicos usados para la formación de la sal de los agentes quelantes con grupos funcionales ácidos son, por ejemplo, agentes de neutralización básicos usados generalmente en la industria de pinturas para la neutralización de aglomerantes con grupos funcionales ácidos. Los ejemplos de agentes de neutralización básicos son hidróxido de sodio, hidróxido de potasio, hidróxido de magnesio, así como amoníaco y aminas terciarias, tales como dimetiletanolamina, dietiletanolamina, trimetilamina, trietilamina, dimetiletilamina, dimetilbutilamina y N-metilmorfolina.

Las composiciones acuosas que contienen el agente quelante en forma de sal pueden ser introducidas como un aditivo separado en la formulación de las composiciones de base acuosa finales, en particular las composiciones de revestimiento de base acuosa finales. Por ejemplo, los agentes quelantes pueden ser incorporados como disoluciones acuosas que contiene de 1 a 15% en peso del agente quelante sólido. Esto corresponde a cantidades de aproximadamente 0,03 a 0,5 moles de agente quelante por kg de disolución acuosa. La cantidad de agente de neutralización básico, por ejemplo la amina terciaria, se puede elegir de forma que, por ejemplo, al menos 50% de los grupos ácidos del agente quelante estén neutralizados.

Las composiciones acuosas, en particular las composiciones acuosas de revestimiento, según la invención contienen además agua, por ejemplo, 20-80% en peso, en particular 30-60% en peso, y posiblemente pequeñas cantidades de disolventes orgánicos, por ejemplo hasta 20% en peso, preferiblemente menos de 15% en peso con respecto a la composición de revestimiento completa. Los disolventes orgánicos son disolventes usados convencionalmente en las técnicas de revestimiento. Estos se pueden originar durante la preparación de los aglomerantes o pueden ser añadidos separadamente. Ejemplos de disolventes adecuados son los alcoholes monohídricos o polihídricos, por ejemplo propanol, butanol o hexanol; éteres o ésteres de glicol, por ejemplo, dietilenglicol dialquil éter, dipropilenglicol dialquil éter, cada uno de ellos con grupos alquilo de C₁ a C₆, etoxipropanol o butilglicol; glicoles, por ejemplo etilenglicol, propilenglicol, N-metilpirrolidona y cetona, por ejemplo metil etil cetona, acetona o ciclohexanona; o hidrocarburos aromáticos o alifáticos, por ejemplo tolueno, xileno, o hidrocarburos de C₆-C₁₂ alifáticos de cadena lineal o ramificados. Si hay presentes disolventes orgánicos, se prefieren disolventes orgánicos miscibles con el agua.

Las composiciones, en particular las composiciones de revestimiento, según la invención pueden contener aglomerantes y/o aditivos de revestimiento habituales. Ejemplos de aglomerantes son el dióxido de silicio, sulfato de bario, talco, silicato de aluminio y silicato de magnesio.

Los aditivos son aditivos usados generalmente en la industria de pintura. Ejemplos de dichos aditivos son estabilizantes frente a la luz, por ejemplo compuestos basados en benzotriazoles y HALS (estabilizantes frente a la luz de amina impedida estéricamente), agentes de control del flujo basados en homopolímeros (met)acrílicos o aceites de silicona, agentes que modifican la reología tales como ácido silícico de elevada dispersión o compuestos poliméricos de urea, espesantes tales como ácido policarboxílico reticulado o poliuretanos, agentes antiespumantes, agentes humectantes, aceleradores del endurecimiento para la reacción de reticulación, por ejemplo sales metálicas

orgánicas tales como dilaurato de dibutil-estaño, naftenato de zinc y compuestos que contienen grupos amina terciaria, tal como trietilamina, para la reacción de reticulación de los aglomerantes con grupos funcionales hidroxilo con los poliisocianatos. Los aditivos se añaden en la cantidad habitual familiar para los expertos en la técnica.

5 Las composiciones de base acuosa de la presente invención pueden ser usadas ventajosamente como composiciones de revestimiento en pinturas de vehículos e industriales, por ejemplo como composiciones de revestimiento en capas de imprimación, agentes de relleno, pintura base o capas de acabado pigmentadas. Especialmente pueden ser usadas de forma eficaz como composiciones para pintura base o para capas de acabado pigmentadas. Se pueden usar directamente como composiciones de revestimiento o en combinación con otros componentes pigmentados o no pigmentados de un sistema mixto de pintura. Las composiciones de
10 revestimiento se aplican y se endurecen de la forma convencional conocida por los expertos en la técnica.

Las composiciones de revestimiento acuosas pueden ser utilizadas para la producción de una capa de acabado en una etapa que proporciona color y/o un efecto especial en un revestimiento en una o varias capas o para la producción de una capa de revestimiento que proporciona color y/o un efecto especial a un revestimiento en dos
15 capas de pintura base/capa transparente. Las composiciones de revestimiento de base acuosa o las composiciones de acabado de una sola etapa pueden ser aplicadas mediante métodos convencionales. Preferiblemente se aplican por pulverización hasta obtener un grosor de película seca de, por ejemplo, 8 a 40 μm . En el caso de un revestimiento de dos capas de pintura base/capa transparente, la aplicación se realiza preferiblemente mediante un procedimiento de tipo húmedo sobre húmedo, es decir después de una fase de evaporación, por ejemplo a 20 a 80°C, las capas de revestimiento de base acuosas se recubren con una capa transparente hasta obtener un grosor
20 de película seca preferiblemente de 30 a 60 μm y se seca o se reticula junto con esta última. Generalmente se pueden usar temperaturas de endurecimiento de, por ejemplo, 20 a 150°C. Las condiciones de endurecimiento se determinan según el uso industrial de las composiciones de revestimiento de la presente invención.

Las composiciones de revestimiento de la presente invención se pueden aplicar sobre varios tipos de sustratos. Los sustratos son generalmente de metal o plásticos. Estos a menudo han sido revestidos previamente, por ejemplo los
25 sustratos plásticos pueden ser proporcionados, por ejemplo, con una capa de imprimación plástica, los sustratos metálicos pueden tener una capa de imprimación o una imprimación aplicada electroforéticamente y, de forma opcional, adicionalmente una o más capas de revestimiento adicionales, tales como por ejemplo una capa de pintura de fondo de colmataje (capa de tapaporos). Estas capas están generalmente endurecidas.

Las composiciones de revestimiento de base acuosa según la invención son adecuadas para revestimientos industriales y para automóviles. En el sector de revestimientos para automóviles las composiciones de revestimiento pueden ser utilizadas tanto para revestimiento de automoción para fabricantes de equipo original (abreviado generalmente como OEM por sus iniciales en inglés: original equipment manufacture) y para automóviles y repintado de partes del automóvil (repintado de la carrocería y sus partes). Para revestimientos de piezas originales de automoción se usan temperaturas de secado en horno o en estufa de 80°C a 140°C, por ejemplo, preferiblemente de
30 110°C a 130°C. Para el repintado en automoción se usan, por ejemplo, temperaturas de endurecimiento de 20°C a 80°C, particularmente de 40°C a 60°C. Las composiciones de revestimiento también pueden ser utilizadas para el revestimiento de vehículos grandes, tales como camiones, autobuses y vagones de tren. En este último caso, se usan preferentemente temperaturas de endurecimiento de 20°C a 100°C.

Las composiciones de base acuosa, con dos componentes, reticuladas con isocianato, en particular las composiciones de revestimiento, de la presente invención se distinguen por un tiempo de procesado largo de al menos 60 minutos. En particular, es posible preparar pinturas acuosas mixtas de dos componentes y pinturas listas para ser usadas (FacPacs) que contienen pigmentos de recubrimiento de óxido de hierro rojo o amarillo, especialmente del Grupo de Índice de Color del Pigmento Rojo 101, que tienen un tiempo de procesamiento adecuado. Se pueden obtener, por ejemplo, tiempos de procesamiento de hasta 90 minutos. También se ha
45 encontrado, sorprendentemente, que la adición de los agentes quelantes a las composiciones de revestimiento, de base acuosa, con dos componentes, no afecta de forma adversa a las propiedades mecánicas y visuales de los revestimientos obtenidos. La reactividad del sistema de reticulación OH/NCO no se ve deteriorada. Las propiedades mecánicas y visuales requeridas para los revestimientos, tales como por ejemplo brillo, liberación rápida de la adherencia y dureza, pueden ser obtenidas con tiempos de endurecimiento convencionales de, por ejemplo, 30-40 minutos a 60-80°C.
50

La invención se describirá adicionalmente con referencia a los siguientes ejemplos. Todas las partes y porcentajes son en peso a menos que se indique de otra forma. Todos los pesos moleculares descritos en la presente memoria se determinan por GPC (cromatografía por permeación en gel) usando un patrón de poliestireno.

Ejemplos

55 Ejemplo 1:

Preparación de componentes de pintura roja mixta de óxido de hierro con un agente quelante

En primer lugar se dispersaron los siguientes componentes en un molino de vidrio (componente base):

4,2% en peso de agua desmineralizada

20% en peso de un aglomerante con grupos funcionales –OH, diluible con agua, comercial, convencional (Bayhydrol A145, 44% en agua, Bayer)

14% en peso de Pigmento Rojo 101 (Bayferrox® 130 BM)

5 1,9% en peso de Byk 331 (aditivo de control del flujo de Byk)

0,5% en peso de Surfynol 104 (50% disuelto en butilglicol, agente desespumante de Air Products)

0,5% en peso de DMEA (N,N-dimetiletanolamina).

Después de la dispersión, se añadieron 40% en peso de Bayhydrol A145 y 1,9% en peso de agua desmineralizada.

Con los componentes anteriores se prepararon tres pinturas (produciendo los ejemplos 1.1, 1.2 y 1.3).

10 A continuación, se incorporó en cada pintura 1,0% en peso de una disolución acuosa del agente quelante ácido etilendiaminatetraacético (EDTTA) en forma de sal, teniendo cada una un contenido diferente de agente quelante. Las disoluciones acuosas se prepararon a partir de los siguientes componentes (los porcentajes en peso se refieren a la disolución acuosa total):

Ejemplo	% en peso de EDTA sólido	Moles de EDTA por kg*	% en peso de amina	Moles de amina por kg*	Agua desmineralizada
1.1	2,5	0,0813	5,0	0,2665	92,5
1.2	6,0	0,1950	12,0	0,6395	82,0
1.3	12,0	0,3901	24,0	1,2790	64,0

* por kg de disolución acuosa
 Amina: AMP-95 (aminometilpropanol)
 Se usó 16% en peso de Desmodur N3600 (100%, trímero de HDI, Bayer) como agente de reticulación de poliisocianato (componente endurecedor).

15 A menos que se indique lo contrario, los porcentajes en peso indicados para los componentes individuales en los ejemplos 1.1, 1.2 y 1.3 se refieren cada uno de ellos a la cantidad total de la composición de revestimiento (incluyendo el componente endurecedor).

Ejemplo 2 (ejemplo comparativo)

Preparación de un componente de pintura mixta de óxido de hierro sin agente quelante

20 El procedimiento fue como en el ejemplo 1 aparte del hecho de que se añadió agente quelante (EDTA). EL 1% en peso de la disolución acuosa del agente quelante del ejemplo 1 se compensó añadiendo Bayhydrol A145 y 2,9% en peso de agua desmineralizada después de la dispersión.

Como agente de reticulación de poliisocianato se usó de nuevo 16% en peso de Desmodur N3600 (100%, trímero de HDI, Bayer).

25 Después de mezclar las bases respectivas y el componente endurecedor, se obtuvieron los resultados recogidos en la siguiente tabla para los ejemplos 1.1 a 1.3 según la invención y el ejemplo comparativo.

Ejemplo	% en peso de EDTA sólido*	Tiempo de procesamiento/min	Formación de CO ₂ después de /min
1.1	0,025	90	270
1.2	0,06	90	No
1.3	0,12	90	No
comparativo	0	30	60

* Con respecto a la composición de revestimiento total

Los resultados presentados muestran claramente que los ejemplos según la invención usando el agente quelante tienen un tiempo de procesamiento mucho mayor que el ejemplo comparativo. Un tiempo de procesamiento de solo 30 minutos, como se ha obtenido en el ejemplo comparativo, es inaceptable en condiciones reales, por ejemplo

durante la pintura en un taller de repintado de carrocerías. Después de estos 30 minutos, no se pudo volver a medir la viscosidad en el vaso de flujo. En el ejemplo 1.1, el CO₂ se formó solo después de 4,5 horas, mientras que en los ejemplos 1.2 y 1.3 no hubo formación de CO₂ en absoluto. En el ejemplo comparativo el volumen del material se había multiplicado por dos después de solo 1 hora.

5 Aplicación de las composiciones de revestimiento

Las composiciones de revestimiento de los ejemplos 1.1 a 1.3 han sido aplicadas 60 minutos después de mezclar las bases respectivas y el componente endurecedor, la composición de revestimiento comparativa ha sido aplicada directamente después de mezclar la base respectiva y el componente endurecedor como capa de acabado y se ha pulverizado hasta obtener un grosor de película seca de aproximadamente 52 µm (revestido previamente con un revestimiento por electrodeposición y una capa de tapaporos) y endurecido durante 30 minutos a 80°C.

10

Los revestimientos resultantes mostraron una apariencia y dureza excelentes.

Los resultados de la apariencia (brillo y turbidez) se muestran a continuación:

Ejemplo	Brillo	Turbidez (20°)
1.1	8	87
1.2	9	87
1.3	8	87
Comparativo	9	87

Los resultados muestran claramente que los ejemplos según la invención usando el agente quelante presentan excelentes valores de turbidez y brillo. Los valores de turbidez y brillo son comparables con los valores de turbidez y brillo del ejemplo comparativo y no han sido deteriorados por la adición del agente quelante.

15

Métodos de ensayo:

Los valores de Brillo y Turbidez han sido medidos mediante un dispositivo Micro-Haze Plus (Byk-Bardner) según las normas DIN 67530 (Brillo) y DIN EN ISO 13803 (Turbidez).

REIVINDICACIONES

- 1.- Composición de base acuosa, que comprende:
- A) un componente de poliisocianato que comprende al menos un compuesto de poliisocianato con grupos isocianato libres,
 - 5 B) un componente aglomerante que comprende al menos un aglomerante diluible con agua, con grupos funcionales que son capaces de participar en una reacción de reticulación con los grupos isocianato del compuesto de isocianato,
 - C) al menos un pigmento, y
 - D) al menos un agente complejante.
- 10 2.- Composición de base acuosa según la reivindicación 1, que comprende un agente complejante que tiene una constante de equilibrio de la reacción de formación de complejos $K_f \geq 10^4$.
- 3.- Composición de base acuosa según las reivindicaciones 1 ó 2, que comprende de 0,001 a 1,0% en peso del al menos un agente complejante, con respecto al peso total de la composición de base acuosa.
- 15 4.- Composición de base acuosa según la reivindicación 3, que comprende de 0,01 a 0,5% en peso del al menos un agente complejante, con respecto al peso total de la composición de base acuosa.
- 5.- Composición de base acuosa según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, en la que el al menos un agente complejante se usa en forma de sal.
- 6.- Composición de base acuosa según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, en la que el al menos un agente complejante D) es un agente quelante.
- 20 7.- Composición de base acuosa según la reivindicación 6, en la que el agente quelante tiene como elemento estructural dos grupos amina terciaria separados por al menos un grupo etileno.
- 8.- Composición de base acuosa según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, en la que el al menos un agente complejante es ácido etilendiaminotetraacético, etilendiaminotetraacetato, ácido dietilentriaminopentaacético y/o dietilentriaminopentaacetato.
- 25 9.- Composición de base acuosa según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8, en la que el al menos un pigmento C) comprende el óxido o sulfuro de al menos un metal de transición o de al menos un lantánido o el titanato o vanadato de Cr^{3+} , Ni^{2+} o Bi^{3+} , respectivamente solos o en combinación.
- 10.- Composición de base acuosa según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9, en la que el al menos un pigmento C) comprende al menos un pigmento de óxido de hierro.
- 30 11.- Composición de base acuosa según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 10, en la que el al menos un pigmento C) comprende al menos un pigmento de óxido de hierro rojo del Grupo de Índice de Color del Pigmento Rojo 101.
- 12.- Composición de base acuosa según la reivindicación 11, en la que el al menos un pigmento de hierro rojo es Bayferrox 110M, Bayferrox 140M, Bayferrox 130M, Bayferrox 130BM, Bayferrox 160M, Bayferrox Colortherm Red 520 y/o Ferroxide Rosso 224M.
- 35 13.- Uso de la composición de base acuosa según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 12 como una composición de revestimiento en una pintura industrial o de vehículos.
- 14.- Uso de la composición de base acuosa según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 12 como una composición de revestimiento para una pintura base o una composición de revestimiento para una capa de acabado pigmentada en pinturas de automóviles.
- 40