

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 408 119**

51 Int. Cl.:

C08G 77/26 (2006.01)

C09D 183/08 (2006.01)

C25D 13/02 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **30.04.2010 E 10720730 (0)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **03.04.2013 EP 2424923**

54 Título: **Procedimiento para la preparación de un aglutinante para el recubrimiento de superficies conductoras**

30 Prioridad:

30.04.2009 DE 102009019329

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

18.06.2013

73 Titular/es:

**EWALD DÖRKEN AG (100.0%)
Wetterstrasse 58
58313 Herdecke, DE**

72 Inventor/es:

**KRUSE, THOMAS;
FOBBE, HELMUT y
REUSMANN, GERHARD**

74 Agente/Representante:

CARPINTERO LÓPEZ, Mario

ES 2 408 119 T3

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

DESCRIPCIÓN

Procedimiento para la preparación de un aglutinante para el recubrimiento de superficies conductoras

La invención se refiere a un procedimiento para la preparación de un aglutinante para el recubrimiento de superficies conductoras

5 Para los recubrimientos típicos para superficies conductoras, como los que se utilizan p.ej. para la producción de recubrimientos sobre piezas de trabajo para la industria del automóvil, se cuenta con agentes de recubrimiento líquidos que contienen al menos un aglutinante que es conductor en forma acuosa neutralizada. Estos agentes de recubrimiento se utilizan para el procedimiento de lacado por inmersión catódico (procedimiento KTL, kathodischen Tauchlackierung, en alemán). Las piezas de trabajo con superficies conductoras, la mayoría metálicas, se introducen en baños de inmersión con los agentes de recubrimiento líquidos conductores. Las piezas de trabajo se conectan como cátodo, separados espacialmente de ellas en el baño de inmersión están dispuestos ánodos. Se aplica una tensión, el agente de recubrimiento se deposita en el cátodo, es decir sobre la superficie de la pieza de trabajo a recubrir. Se trata en la mayoría de los casos de piezas de trabajo metálicas, pero también pueden ser piezas de trabajo no metálicas provistas de una superficie conductora. Después de que el recubrimiento esté formado, la pieza de trabajo se retira del baño de inmersión. Los recubrimientos conocidos que pueden aplicarse de este modo por el procedimiento KTL se basan en agentes de recubrimiento con carbono como componente esencial de los compuestos mediante los que se constituye la red que forma el recubrimiento. Las propiedades de los recubrimientos están pues predeterminadas por redes basadas en carbono.

20 Son igualmente conocidos los llamados procedimientos de recubrimiento sol-gel. A este respecto se hacen reaccionar compuestos organometálicos hidrolizables mayoritariamente de manera controlada con poco agua. Reacción controlada significa que el proceso no se finaliza por precipitación de productos finales insolubles (p.ej. dióxido de silicio), sino que previamente se llega a la detención. Se forma un sol, es decir una solución coloidal, que contiene los productos intermedios en forma de unidades de escala nanométrica. Como productos de partida sirven cloruros y preferentemente alcóxidos, la mayoría de los elementos silicio, titanio, zirconio, aluminio o cinc. Se recubre por aplicación del sol, es decir el compuesto de partida anteriormente descrito disuelto coloidalmente en agua o disolvente. La mayoría de las veces la pieza de trabajo se sumerge en el sol. La formación de gel y la subsiguiente reticulación, mediante la que se configura la propia capa protectora con plena capacidad funcional, se realiza eliminando el disolvente (p.ej. por evaporación o secado) y por horneado subsiguiente. La gran sensibilidad del sol frente al agua, que desencadena otra hidrólisis no deseada, limitan sin embargo la utilización de este procedimiento en la práctica.

35 El documento DE-PS 36 13 384 (Wacker) da a conocer un procedimiento para la fabricación de un aglutinante conductor. Para la fabricación del aglutinante se utilizan sin embargo compuestos que contienen cloro que son tanto problemáticos en el procesamiento de las sustancias de partida como limitados en su uso. Además solo pueden producirse recubrimientos muy gruesos. La exigencia del recubrimiento de componentes con dimensiones exactas requiere sin embargo por regla general un espesor de capa, es decir una película seca, inferior a 50 μm .

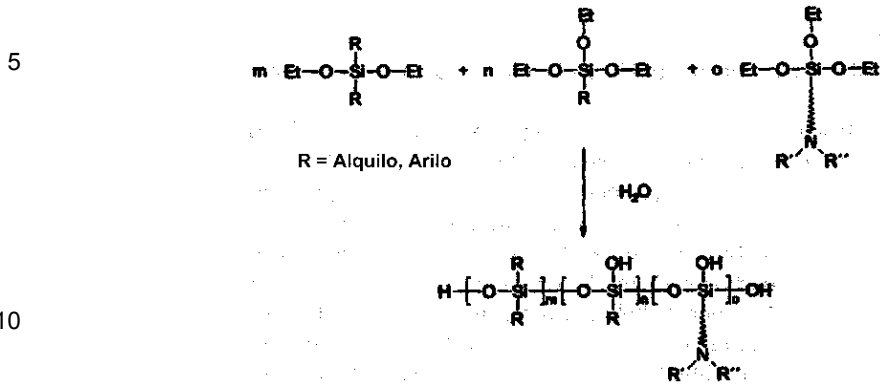
El documento WO 2008/088492 da a conocer un procedimiento para la fabricación de un aglutinante a partir de metilsilanos, incluyendo un aminometilsilano.

40 Existe por consiguiente la necesidad de recubrimientos que puedan depositarse sobre superficies conductoras y de agentes de recubrimiento cuyas propiedades no estén limitadas porque su átomo de enlace más importante o central sea carbono. Es por consiguiente objetivo de la invención proporcionar un agente de recubrimiento y proponer un recubrimiento que pueda depositarse electrolíticamente sobre superficies conductoras a partir de baños de inmersión con un espesor de película seca inferior a 50 μm y cuyo átomo de enlace más importante o central no sea carbono.

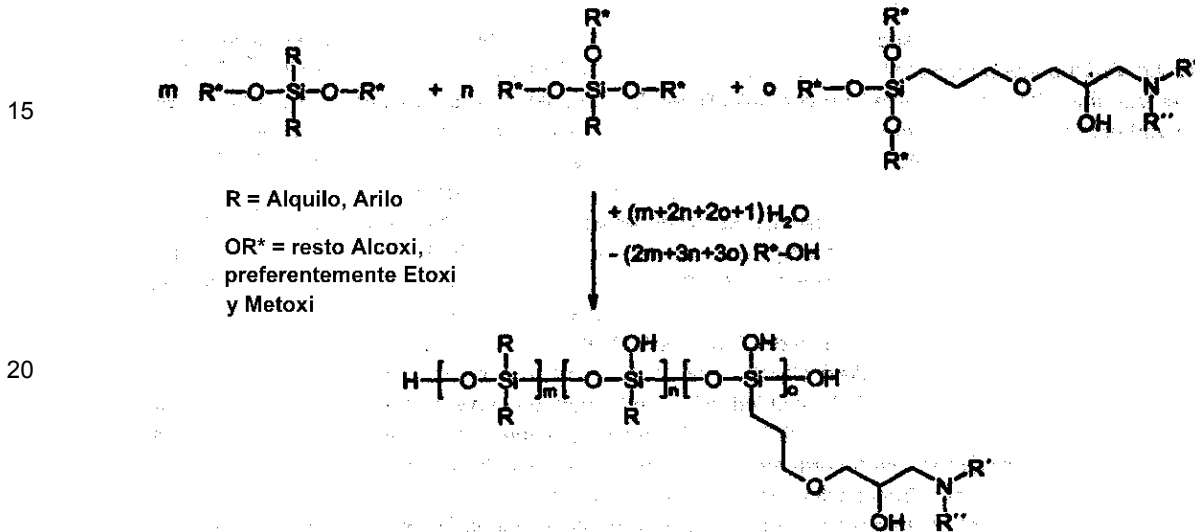
45 Este objetivo se alcanza con un procedimiento conforme a la reivindicación 1 y con un aglutinante conforme a la reivindicación 9. Conforme a la invención se propone un compuesto de siloxano que contiene un grupo amino. El compuesto de siloxano carece de cloro. Mediante el grupo amino se forma en el compuesto de siloxano tras neutralización en solución acuosa suficiente carga, de modo que el aglutinante puede depositarse sin más sobre superficies metálicas, por ejemplo en un baño de inmersión catódico. Un caso de aplicación típico para el aglutinante conforme a la invención es la deposición de un sellado (de un topcoat) sobre una superficie conductora o metálica de una pieza de trabajo. El enlace, que es decisivo para la construcción de la red polimérica, es conforme a la invención un enlace basado en un átomo de silicio, mayormente un enlace Si-O. Este tipo de enlace o la red que se forma con el mismo presenta propiedades diferentes a las de una red basada en enlaces de carbono. Los recubrimientos elaborados con el agente de recubrimiento conforme a la invención tienen

correspondientemente distintas propiedades.

La síntesis de los aglutinantes conforme a la invención se realiza análogamente a la siguiente ecuación de reacción:



Típicamente también puede elegirse la síntesis siguiente:



siendo aquí

- 25 R restos alquilo o arilo, p.ej. un grupo metilo o fenilo
R' y R'' restos alquilo
Et resto etilo
O-R* resto alcoxi, preferentemente resto etoxi o metoxi
m un valor de 3 a 6, preferentemente un valor de 4 a 5
30 n un valor de 3 a 6, preferentemente un valor de 4 a 5
o un valor de 1 a 3, preferentemente un valor de 1 a 2

Para un compuesto de siloxano conforme a la invención preferido con un peso molecular de aprox. 1300 g/mol pueden adoptarse valores que ascienden para m = 4,7, n = 4,5 y o = 1,2.

35 El compuesto de siloxano conforme a la invención para el recubrimiento de superficies conductoras se prepara con los pasos de: preparar una mezcla de al menos cinco alcoxisilanos, de ellos al menos dos metilalcoxisilanos, al menos dos fenilalcoxisilanos y al menos un aminoalcoxisilano, utilizándose metilalcoxisilanos y fenilalcoxisilanos en una relación molar de 1,5 : 1 a 2 : 1 y utilizándose fenilalcoxisilanos y aminoalcoxisilano en una relación molar de 1 : 0,20 a 1 : 0,50, y realizándose la hidrólisis de los silanos por adición de agua en una relación molar de agua a fenilalcoxisilano de 1 : 0,075 a 1 : 0,15.

40 La relación molar de metilalcoxisilanos a fenilalcoxisilanos se ajusta preferiblemente en un intervalo de 1,5 : 1 a 1,7 : 1, preferentemente en un intervalo de 1,55 : 1 a 1,65 : 1. La relación molar de metilalcoxisilanos a

fenilalcoxisilanos determina, junto con el agua añadida, esencialmente el peso molecular del compuesto de siloxano conforme a la invención.

Son adecuados alcoxisilanos de la forma general $R_2Si(OR')_2$ y $RSi(OR')_3$ con R = resto metilo o fenilo así como R' = resto metilo o etilo. Estos pueden mezclarse en primer lugar discrecionalmente entre sí, pues por regla general son solubles entre sí.

La relación molar de fenilalcoxisilano a aminoalcoxisilano se ajusta en un intervalo de 1 : 0,20 a 1 : 0,50, preferentemente de 1 : 0,30 a 1 : 0,40. El aminoalcoxisilano es esencial para la invención. Mediante el aminoalcoxisilano se establece (tras neutralización con ácido en solución acuosa) la carga necesaria en la molécula de siloxano para la deposición catódica. El aminoalcoxisilano es un aducto de una amina que se hace reaccionar con un alcoxisilano que contiene grupos alcoxi. Aminas que junto con un alcoxisilano que contiene grupos epoxi pueden formar un aducto (aminoalcoxisilano) adecuadas son entre otras: una cetimina de dietilentriamina y metilisobutilcetona, N-metiletanolamina, una mezcla de la cetimina antes indicada (25%) y de la N-metiletanolamina (75%), morfolina, di-n-propilamina, diisopropilamina, N-etiletanolamina y N-butiletanolamina. Como alcoxisilano puede utilizarse p.ej. conforme a la fórmula estructural 3 precedente glicidiloxipropiltrióxisilano (nombre comercial p.ej.: GLYEO), pero también 3 glicidiloxipropiltrimetoxisilano.

El agua se ajusta conforme a la invención en una relación molar de 1 : 0,075 a 1 : 0,15 de agua a fenilalcoxisilano. Preferentemente se ajusta una relación molar de 1 : 0,105 a 1 : 0,125, con especial preferencia de 1 : 0,110 a 1 : 0,120, para preparar un aglutinante líquido, reactivo y provisto de suficiente carga. Para la preparación del siloxano conforme a la invención es ventajoso en primer lugar mezclar los silanos y añadir entonces el agua distribuida homogéneamente durante un periodo de p.ej. 5 minutos a 60 minutos. El procedimiento conforme a la invención se caracteriza porque, en comparación con el estado de la técnica, se trabaja con muy poca utilización de agua. Los componentes así mezclados, agua y silanos, se hierven tras la adición del agua durante al menos 60 minutos, preferentemente al menos 120 minutos, con especial preferencia al menos 150 minutos, ventajosamente al menos 180 minutos.

La relación anteriormente indicada de metilalcoxisilanos y fenilalcoxisilanos garantiza después de la hidrólisis el ajuste de un peso molecular que da lugar a un aglutinante líquido. Preferentemente el peso molecular se encuentra en aprox. 1.000 g/mol a aprox. 2.000 g/mol, preferentemente en aprox. 1.100 g/mol a aprox. 1.600 g/mol, ventajosamente en aprox. 1.200 g/mol a aprox. 1.400 g/mol. A este peso molecular se ajusta una viscosidad del aglutinante que ofrece buenas propiedades de procesamiento (comportamiento de fluencia y aplicación, formación de película) para un agente de recubrimiento preparado con el mismo.

Después de la hidrólisis, conforme a una realización preferida de la invención, el alcohol formado durante la hidrólisis, la mayoría de las veces etanol o metanol, se elimina al menos ampliamente. De este modo puede procesarse el aglutinante conforme a la invención sin que en el entorno del baño de inmersión se liberen cantidades significativas de disolvente. El aglutinante conforme a la invención puede contener sin más hasta 20% en peso de alcohol, preferentemente hasta 10% en peso, conteniendo preferentemente 5% o menos (hasta el límite de detección).

Para establecer la conductividad o carga eléctrica en el siloxano conforme a la invención necesaria para el aglutinante y un agente de recubrimiento fabricado con el mismo, es necesario que el siloxano se neutralice después de la hidrólisis. Con este fin se añade a la solución o dispersión ácido. Son adecuados ácidos orgánicos e inorgánicos, por ejemplo ácido clorhídrico, ácido sulfúrico o ácido acético. Un aglutinante neutralizado presenta además una mejor estabilidad en el almacenamiento.

Un compuesto de siloxano conforme a la invención, es decir el aglutinante, es, en el estado de uso líquido, estable en el almacenamiento e incoloro. Este no muestra tendencia al amarilleamiento. Como no se presenta amarilleamiento alguno pueden producirse también recubrimientos blancos o claros. El compuesto de siloxano transparente de por sí puede colorearse sin más con colorantes y/o pigmentos conocidos.

El compuesto de siloxano conforme a la invención es filmógeno y puede depositarse bien desde un baño de inmersión catódico sobre superficies conductoras.

A partir del aglutinante anteriormente descrito puede prepararse un agente de recubrimiento. Por regla general esto se efectúa preparando una solución o dispersión acuosa del aglutinante, ascendiendo la proporción del aglutinante hasta el 40% en peso, preferiblemente hasta el 30% en peso, preferentemente hasta el 20% en peso. La proporción del agua asciende correspondientemente a entre 60% en peso y 80% en peso. Como alternativa también pueden prepararse agentes de recubrimiento que contengan disolvente. Es también preferida la adición de 0,1% en peso a 10% en peso de un disolvente a un agente de recubrimiento acuoso de por sí para mejorar p.ej. las

propiedades de formación de película.

Al agente de recubrimiento conforme a la invención que contiene el compuesto de siloxano anteriormente descrito se le añaden para la mayoría de aplicaciones aditivos conocidos habituales como humectantes y dispersantes, adhesivos, espesantes, antiespumantes y/o estabilizadores. Además frecuentemente al agente de recubrimiento se le añaden pigmentos o colorantes orgánicos y/o inorgánicos. Si es necesario pueden añadirse lubricantes o ceras para ajustar p.ej. propiedades superficiales del recubrimiento. Pueden añadirse también partículas metálicas como partículas de cinc o aluminio que favorecen la deposición catódica del aglutinante o agente de recubrimiento; sin embargo no son precisas tales partículas metálicas. Pero pueden actuar anticorrosivamente.

La invención comprende además un procedimiento para el recubrimiento catódico de piezas de trabajo con superficie conductora con los siguientes pasos: preparar un baño que contenga el aglutinante o agente de recubrimiento líquido en forma diluida con agua, neutralizada, así como electrodos, aquí ánodos, que permitan una deposición electroquímica del aglutinante o agente de recubrimiento sobre la superficie de la pieza de trabajo, introducir en el baño piezas de trabajo que se van a recubrir, conectar las piezas de trabajo como cátodo, aplicar una tensión y retirar las piezas de trabajo del baño de inmersión después de la deposición del recubrimiento. Después del recubrimiento se endurece el recubrimiento de siloxano conforme a la invención a temperatura elevada.

Las condiciones habituales para el recubrimiento por el procedimiento conforme a la invención presuponen una tensión aplicada en los electrodos de 100 V a 200 V. La deposición de la capa sobre la pieza de trabajo dura solo pocos minutos, solo raramente son precisos 30 minutos o más; en la mayoría de los casos alcanza una duración de recubrimiento de 1 minuto. La temperatura del baño se encuentra en general a temperatura ambiente o poco por encima, siendo habituales temperaturas de 25°C a 30°C. No es pues preciso por regla general calentar o enfriar; la temperatura del baño, que se ajusta en espacios a temperatura normal durante el recubrimiento, es adecuada para el recubrimiento. La capa así depositada se endurece a temperatura elevada. Condiciones habituales para el endurecimiento en un horno de convección o recirculación de aire: 30 minutos a temperatura de permanencia de 150°C. El tiempo de recubrimiento y las temperaturas de recubrimiento se rigen por el espesor de capa a producir y, entre otras cosas, por el agente de recubrimiento y la tensión aplicada.

Una pieza de trabajo recubierta conforme a la invención puede presentar además del recubrimiento anteriormente descrito otros recubrimientos, por ejemplo una capa de imprimación que contiene un alto contenido de partículas metálicas que actúa anticorrosivamente o un recubrimiento con el que se configura conductoramente la superficie de una pieza de trabajo no metálica y sobre el que se deposita entonces el recubrimiento conforme a la invención y se endurece dando una película seca.

Se explican a continuación con más aproximación detalles esenciales de la invención en un ejemplo de realización:

0,14 mol de metiletoxisilano
 0,05 mol de feniltrietoxisilano
 0,10 mol de dimetildietoxisilano y
 0,10 mol de difenildietoxisilano así como
 0,05 mol de un aducto de 3 glicidiloxipropiltrialcoxisilano (nombre comercial p.ej.: GLYEO) y N-metiletanolamina

se añaden sucesivamente a un reactor de vidrio que está provisto de un refrigerante de reflujo. Durante un periodo de 30 minutos se añaden distribuidos homogéneamente 1,3 mol de agua. Esto corresponde a una relación molar de agua a alcoxifenilsilano de 1 : 0,12. La mezcla de reacción se hierve a temperatura de ebullición (74°C) durante 180 minutos. Se forma primeramente un sólido que se redisuelve más tarde. Se presenta finalmente una solución ligeramente amarilla.

Esta solución ligeramente amarilla se destila a vacío ligero (160 hPa) en un baño de aceite templado a 40°C a 45°C. El vapor liberado presenta una temperatura de aprox. 32°C. Se elimina por destilación aprox. 1 mol de etanol. Se forma una sustancia turbia, amarilla, de tipo miel.

Esta sustancia se enfría a temperatura ambiente y se neutraliza con 0,05 mol de ácido acético. Se forma de nuevo un líquido claro amarillento; este es el aglutinante conforme a la invención.

Este líquido es estable en almacenamiento durante al menos 3 meses sin aumento de la viscosidad y con comportamiento de aplicación inalterado. Este líquido (el aglutinante conforme a la invención) puede diluirse con agua para obtener el agente de recubrimiento conforme a la invención, que se compone, p.ej., de 30% en peso de aglutinante y 70% en peso de agua.

A partir del aglutinante conforme a la invención se prepara con adición de agua en un recipiente adecuado un

ES 2 408 119 T3

agente de recubrimiento líquido para un baño de inmersión. Se recubren radiadores que se sumergen en el baño de inmersión. Los radiadores se conectan como cátodo que se ponen bajo tensión con ánodos dispuestos en el baño de inmersión. La tensión asciende a 110V. El baño de inmersión presenta una temperatura de 28°C. Después de depositado el agente de recubrimiento sobre la superficie del radiador durante 1 minuto se retira el radiador del baño de inmersión. El agente de recubrimiento en exceso escurre. El recubrimiento así aplicado se seca en un horno de convección. De este modo se forma una película seca sobre la pieza de trabajo. La duración del secado asciende a 30 minutos. El horno de convección se ajusta a una temperatura de 150°C. El espesor de la película seca asciende a 15 μm . El espesor de la película seca puede variar según los aditivos, pigmentos o partículas metálicas añadidos. Este se encuentra por debajo de 30 μm , preferentemente el espesor de la película seca asciende a 5 μm a 25 μm , ventajosamente a 10 μm a 20 μm .

REIVINDICACIONES

1. Procedimiento para la preparación de un aglutinante con los pasos de:
 - preparar una mezcla de al menos dos metilalcoxisilanos, al menos dos fenilalcoxisilanos y al menos un aminosilano, utilizándose metilalcoxisilanos y fenilalcoxisilanos en una relación molar de 1,5 : 1 a 2 : 1 y utilizándose fenilalcoxisilanos y aminosilano en una relación molar de 1 : 0,20 a 1 : 0,50, e
 - hidrólisis de los silanos por adición de agua en una relación de agua a fenilalcoxisilano de 1 : 0,075 a 1 : 0,15.
2. Procedimiento conforme a la reivindicación 1, caracterizado porque después de la hidrólisis se elimina el alcohol formado por la hidrólisis, en especial por destilación.
3. Procedimiento conforme a la reivindicación 1 ó 2, caracterizado porque los silanos hidrolizados se neutralizan, en especial por adición de ácido.
4. Procedimiento conforme a al menos una de las reivindicaciones precedentes 1 a 3, caracterizado porque la relación molar de metilalcoxisilanos a fenilalcoxisilanos se ajusta en un intervalo de 1,5 : 1 a 1,7 : 1, preferentemente en un intervalo de 1,55 : 1 a 1,65 : 1.
5. Procedimiento conforme a al menos una de las reivindicaciones precedentes 1 a 4, caracterizado porque la relación molar de fenilalcoxisilano a aminosilano se ajusta en un intervalo de 1 : 0,30 a 1 : 0,40.
6. Procedimiento conforme a al menos una de las reivindicaciones precedentes 1 a 5, caracterizado porque la relación molar de agua a fenilalcoxisilano se ajusta en un intervalo de 1 : 0,105 a 1 : 0,125, preferentemente de 1 : 0,110 a 1 : 0,120.
7. Procedimiento conforme a al menos una de las reivindicaciones precedentes 1 a 6, caracterizado porque el agua se añade a los silanos mezclados distribuida homogéneamente durante un periodo de 5 minutos a 60 minutos.
8. Procedimiento conforme a al menos una de las reivindicaciones precedentes 1 a 7, caracterizado porque silanos y agua se hierven tras la adición del agua durante al menos 60 minutos, preferentemente al menos 120 minutos, con especial preferencia al menos 150 minutos, ventajosamente al menos 180 minutos.
9. Aglutinante formado por una mezcla hidrolizada de al menos dos metilalcoxisilanos, al menos dos fenilalcoxisilanos y al menos un aminosilano, utilizándose metilalcoxisilanos y fenilalcoxisilanos en una relación molar de 1,5 : 1 a 2 : 1 y utilizándose fenilalcoxisilanos y aminosilano en una relación molar de 1 : 0,20 a 1 : 0,50.
10. Agente de recubrimiento preparado a partir de un aglutinante conforme a la reivindicación 9, caracterizado porque la proporción del aglutinante asciende hasta el 40% en peso, preferiblemente hasta el 30% en peso, preferentemente hasta el 20% en peso, y porque el aglutinante está presente en solución acuosa u orgánica.
11. Agente de recubrimiento conforme a la reivindicación 10, caracterizado porque se han utilizado aditivos como humectantes, dispersantes, adhesivos, espesantes, antiespumantes y/o estabilizadores o porque se han añadido al aglutinante pigmentos, colorantes, ceras o lubricantes orgánicos y/o inorgánicos.
12. Procedimiento para el recubrimiento de una pieza de trabajo con superficie conductora con un aglutinante conforme a al menos una de las reivindicaciones 1 a 3 o con un agente de recubrimiento conforme a al menos una de las reivindicaciones 10 u 11 con los pasos de:
 - preparar un baño que contenga el aglutinante o agente de recubrimiento así como electrodos que permitan una deposición electroquímica del aglutinante o agente de recubrimiento sobre la superficie de la pieza de trabajo,
 - aplicar una tensión de 100 V a 200 V y
 - retirar las piezas de trabajo del baño de inmersión después de la deposición del recubrimiento.
13. Pieza de trabajo recubierta con una película seca de un aglutinante conforme a la reivindicación 9 o un agente de recubrimiento conforme a una de las reivindicaciones 10 a 11.
14. Pieza de trabajo conforme a la reivindicación 13, caracterizada porque la película seca presenta un espesor de < 30 µm, preferentemente de 5 µm - 25 µm, ventajosamente de 10 µm a 20 µm.