

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 629 307**

51 Int. Cl.:

B05D 7/16 (2006.01)

C08K 5/12 (2006.01)

C09D 127/06 (2006.01)

C09D 5/08 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **26.11.2007 PCT/EP2007/062819**

87 Fecha y número de publicación internacional: **26.06.2008 WO08074594**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **26.11.2007 E 07847351 (9)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **22.03.2017 EP 2121202**

54 Título: **Empleo de ésteres de ácido ciclohexanpolicarboxílico para la producción de materiales de recubrimiento para el procedimiento de recubrimiento de bobinas y de bobinas recubiertas**

30 Prioridad:

19.12.2006 EP 06126530

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

08.08.2017

73 Titular/es:

**BASF SE (100.0%)
Carl-Bosch-Strasse 38
67056 Ludwigshafen am Rhein, DE**

72 Inventor/es:

**DAVIES, PAUL MICHAEL;
COOMBS, DEBORAH LOIS;
STENGEL, ULRIK y
MORGAN, CHRISTOPHER DAVID**

74 Agente/Representante:

CARVAJAL Y URQUIJO, Isabel

Observaciones :

Véase nota informativa (Remarks, Remarques o Bemerkungen) en el folleto original publicado por la Oficina Europea de Patentes

ES 2 629 307 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

Empleo de ésteres de ácido ciclohexanpolicarboxílico para la producción de materiales de recubrimiento para el procedimiento de recubrimiento de bobinas y de bobinas recubiertas.

Ámbito de la invención

5 La presente invención se relaciona con el nuevo empleo de éster diisononílico del ácido 1,2-ciclohexandicarboxílico para un procedimiento de recubrimiento de bobinas, donde se aplica un material de recubrimiento fluido, en continuo unidireccional o bidireccionalmente sobre una bobina y se post-trata(n) térmicamente la(s) capa(s) aplicada(s), caracterizado porque se emplea un material de recubrimiento, que contiene éster diisononílico del ácido 1,2-ciclohexanodicarboxílico, un PVC en pasta y un PVC extensor.

10 Estado actual de la técnica

Bajo lacado en continuo o recubrimiento de bobinas se conoce una forma especial del lacado a rodillo (Römp dictionary de lacas y tintas de impresión, Ed. Georg Thieme, Stuttgart, New York, 1998, pág. 617, "lacado a rodillo"), así como aislado del lacado por inyección y fusión de bandas metálicas con lacas líquidas. Se trata de un procedimiento continuo, es decir todos los procesos como limpieza, pretratamiento, recubrimiento y endurecimiento, etc., se realizan en una operación de trabajo en una instalación. El lacado en continuo comprende esquemáticamente los siguientes pasos: tras la limpieza y desengrasado de la banda se lleva a cabo un pretratamiento químico multietapa con posterior pasivación, aclarado y secado. Tras el enfriamiento se lleva a cabo la aplicación uni- o bilateral del material de recubrimiento líquido con dos o tres rodillos, por lo general según el procedimiento de recubrimiento a rodillo inverso. En cada caso tras un tiempo de evaporación muy corto se lleva a cabo el tratamiento posterior térmico, particularmente el endurecimiento o gelificación térmicos, de la capa aplicada a mayores temperaturas, por ejemplo, a de 140 a 260°C, durante un breve periodo, por ejemplo, durante 10 a 60 s. en la producción de un lacado multicapa se repiten la aplicación, así como en cada caso el tratamiento posterior térmico o el endurecimiento o gelificación térmicos. Las velocidades de las instalaciones de lacado en continuo pueden alcanzar hasta 250 m/min (Römp dictionary de lacas y tintas de impresión, Ed. Georg Thieme, Stuttgart, New York, 1998, pág. 55, " lacado en continuo"),

Es conocido el empleo de ésteres de ácido benceno-policarboxílico, particularmente ésteres alquílicos de ácido ftálico, para la producción de materiales de recubrimiento a base de PVC, empleados para el procedimiento de recubrimiento de bobinas. Los ésteres de ácido benceno-policarboxílico se usan además como plastificante para el PVC. En el procedimiento de recubrimiento de bobinas conocido, las velocidades de banda deberían alcanzar por lo menos 100 m/min.

Aquí y en lo sucesivo se entiende por cloruros de polivinilo o PVC los homo- y copolímeros de cloruro de vinilo (comp. por ejemplo, el registro internacional de patente WO 03/29339 A1, pág. 16, línea 6, a pág. 17, línea 27, el modelo registrado alemán DE 200 21 356 U1, pág. 44, líneas 4 a 15, o Römp Online 2006,» cloruro de polivinilo «). Generalmente la proporción de PVC de los materiales de recubrimiento conocidos consiste en PVC en pasta y resina copolimérica diluyente de pasta o PVC extensor. La diferencia entre un PVC en pasta y un PVC extensor se puede explicar mejor a través de la respectiva distribución de tamaños de partícula. Mientras que el diámetro medio de para el PVC en pasta se encuentra por lo general en el rango de 1 a 15 mm, los PVC extensores presentan valores típicos de 25 a 35 mm. La estructura de partícula de un PVC extensor debería ser lo más redonda posible y - en comparación con los polímeros de suspensión típicos para el procesamiento termoplástico - poseen una porosidad muy baja (comp. La publicación de la compañía de Vinnolit GmbH & Co. KG, Carl-Zeiss-Ring 25, D-85737 Ismaning,» Vinnolit Leadership en PVC «, noviembre 2006).

Los ésteres de ácido ciclohexanpolicarboxílico y procedimientos para su producción se conocen por ejemplo gracias a las solicitudes internacionales de patente WO 99/32427, WO 02/066412 A1, WO 03/029339 A1 o WO 2005/123821 A2, al modelo registrado alemán DE 200 21 356 U1 o al registro alemán de patente DE 101 16 812 A1.

45 Los ésteres de ácido ciclohexanpolicarboxílico conocidos se pueden emplear de las maneras más variadas.

Así, se conoce su empleo como plastificante para PVC gracias al registro internacional de patente WO 99/32427. Según la pág. 23, línea 5 a 15, de la WO 99/32427, los ésteres de ácido ciclohexanpolicarboxílico poseen, comparados con los ftalatos usados hasta ahora principalmente como plastificantes, unas menores densidad y viscosidad y conducen entre otros a una mejora de la flexibilidad en frío del plástico respecto al empleo de los correspondientes ftalatos como plastificantes, con lo que propiedades como la dureza Shore A y propiedades mecánicas de los plásticos resultantes son idénticas a aquellas, obtenidas al usar ftalatos. Además, los ésteres de ácido ciclohexanpolicarboxílico poseen un mejor comportamiento de procesamiento en mezcla seca y como consecuencia una velocidad de producción elevada, así como en procesamientos plastisol ventajas mediante una viscosidad claramente menor respecto de los correspondientes ftalatos.

El mismo empleo se deduce de modelo registrado alemán DE 200 21 356 U1. Según la pág. 48, línea 24, a la pág. 49, línea 9, de la DE 200 21 356 U1, los plastificantes se caracterizan por una baja densidad y viscosidad, lo que conlleva costes volumétricos más favorables del respectivo artículo de PVC blando. La baja viscosidad mejora además la procesabilidad en el procedimiento plastisol. Además, los plastificantes presentan una escasa fugacidad.

5 Los artículos de PVC blandos en cuestión se caracterizan sobre todo por muy buenas propiedades elásticas en frío, es decir, por baja temperatura de rotura en frío (determinación según la DIN 53372) y una baja rigidez torsional (determinación según la DIN 53447). Por otra parte, se obtiene una termoestabilidad mejorada de los artículos de PVC blandos, caracterizada por una mayor estabilidad en armario calentador (determinación según la DIN 53381, parte 2, procedimiento E) y una mayor estabilidad residual al HCl (determinación según la VDE-Norma 0472, § 614).

10 Los artículos de PVC blandos en cuestión se pueden utilizar por ejemplo en carcasas para electrodomésticos, tuberías, aparatos, cables, revestimientos de alambres, perfiles de ventanas, en interiorismo, en la construcción de vehículos y muebles, en revestimientos de suelos, artículos médicos, envasado de alimentos, juntas, láminas, láminas compuestas, discos, cuerina, juguetes, recipientes de envasado, láminas de cinta adhesiva, ropa, recubrimientos o en fibras para tejidos. Esto se deduce también del registro internacional de patente WO 02/066412, particularmente de la pág. 25, línea 7, a la pág. 26, línea 13, o del registro alemán de patente DE 101 16 812 A1, particularmente de la pág. 16, párrafos [0058] a [0064].

Según el registro internacional de patente WO 03/029339 A1 los materiales de PVC plastificados con ésteres de ácido ciclohexanpolicarboxílico pueden servir para la producción de tubos, recubrimientos de hilos y cables, pavimentos, persianas, películas, lonas, bolsas de sangre, tubos médicos, encofrados, tapicerías, mangueras de jardín, aislamientos de piscinas, camas de agua, revestimientos textiles, juguetes o suelas de zapatos. Como los ésteres de ácido ciclohexanpolicarboxílico conducen a una resistencia mejorada a los rayos UV, los materiales de PVC plastificados en cuestión entran en consideración particularmente para usos en exterior como por ejemplo cubiertas, lonas y carpas, películas como bandas adhesivas y láminas agrícolas, zapatos, interiores de automóviles o protección de bajos para carrocerías de automóviles. Los materiales de PVC plastificados conocidos se pueden procesar mediante extrusión, moldeo por inyección o calandrado. Además, los ésteres de ácido ciclohexanpolicarboxílico conocidos conducen a una reducción de la viscosidad (comp. particularmente pág. 2, línea 32, a pág. 8, línea 33, y reivindicaciones 15 a 18 de la WO 03/029339 A1).

Por otra parte, gracias al registro internacional de patente WO 2005/123821 A2 se sabe emplear diésteres de ácido 1,2-ciclohexandicarboxílico en auxiliares o como auxiliar, como

30 - composiciones de superficie activa, como auxiliares de fluencia y de formación de película, desespumantes, antiespumantes, humectantes, agentes de coalescencia y emulgentes;

- lubricantes;

- auxiliares de calandrado;

- auxiliares de reología;

35 - extintor para reacciones químicas;

- flegmatizador;

- productos farmacéuticos;

- plastificante en adhesivos;

- modificador de la resistencia al impacto y

40 - agente de ajuste;

(ver para ello en detalle en la pág. 15, línea 13, a pág. 24, línea 9, de la WO 2005/123821 A2).

El empleo de ésteres de ácido ciclohexanpolicarboxílico para la producción de materiales de recubrimiento para el procedimiento de recubrimiento de bobinas y de bobinas recubiertas es conocido.

45 Así se deducen de la patente americana US 4,208,488 materiales de recubrimiento para el procedimiento de recubrimiento de bobinas, que contienen homo- y/o copolímeros de monómeros de vinilo con hasta 2 átomos de flúor (por ejemplo, fluoretileno o 1,1-difluoretileno).

Gracias al registro internacional de patente WO 2004/022606 A1 se conocen materiales de recubrimiento para el procedimiento de recubrimiento de bobinas, que contienen de manera totalmente general PVC y copolímeros de cloruro de vinilo. Las mezclas de PVC en pasta y PVC extensor no se citan

5 En la WO 2004/06547 A2 se describe PVC estabilizado, que podría utilizarse también en procedimientos de recubrimiento de bobinas y puede contener entre otros como plastificante DINCH. De este documento no se deduce sin embargo el empleo de un PVC bimodal en un determinado tamaño de partícula en un procedimiento de recubrimiento de bobinas.

10 Gracias al registro internacional de patente WO 2004/081127 A1 se conocen únicamente tintas de impresión para láminas metálicas. Las tintas de impresión contienen de manera totalmente general copolímeros de PVC. Las mezclas de PVC en pasta y PVC extensor en cambio no se citan.

Objeto

La presente invención toma como principio el objeto de encontrar un nuevo empleo para los ésteres de ácido ciclohexanopolicarboxílico.

15 La presente invención se basa particularmente en el objeto de, unas velocidades de banda en el procedimiento de recubrimiento de bobinas, a las que los materiales de recubrimiento se aplican en base a PVC reblandecido continuamente sobre bandas, particularmente bandas metálicas, tras lo cual las capas aplicadas se endurecen o gelifican térmicamente, para elevar significativamente, y para mejorar así adicionalmente la rentabilidad del procedimiento de recubrimiento de bobinas.

20 No en último lugar, la presente invención se basa en el objeto de proporcionar bobinas recubiertas, fabricadas por el procedimiento de recubrimiento de bobinas y cuyos recubrimientos al menos igualen, cuando no superen, en sus propiedades mecánicas, químicas y físicas, particularmente en sus propiedades elásticas en frío, su termoestabilidad y su adhesión a las bobinas y/o a las capas de fondo o recubrimientos de imprimación dispuesto/as encima, a los recubrimientos elaborados con empleo de diésteres de ácido ftálico. Además, las bobinas recubiertas, y/o sus recubrimientos deberían tener una mejor resistencia a la intemperie, particularmente resistencia a UV, que
25 las bobinas recubiertas y/o sus recubrimientos elaborado/as con empleo de diésteres de ácido ftálico.

Por otra parte, las bobinas recubiertas deberían procesarse fácilmente, particularmente también poderse deformar fácilmente a bajas temperaturas, sin que aparezcan grietas o delaminación, de forma que sea posible la producción de piezas moldeadas tridimensionales especialmente muy conformadas y de estructura compleja.

30 Las piezas moldeadas tridimensionales en cuestión deberían servir excelentemente para empleos variados en los sectores de interior y exterior, como por ejemplo en la construcción automovilística para la producción de piezas de carrocerías y carrocerías, superestructuras de vehículos industriales y revestimientos de caravanas; en el ámbito de los electrodomésticos, por ejemplo para la producción de lavadoras, lavavajillas, secadoras, neveras, congeladores o cocinas; en el sector de la luminotecnia para la producción de lámparas para interior y exterior o en el sector de la construcción en interiores y exteriores, por ejemplo para la producción de elementos de techos y de paredes,
35 puertas, portales, aislamientos de tubos, persianas o perfiles de ventanas.

Solución conforme a la invención

40 Conforme a lo mencionado se encontró el nuevo empleo de éster diisononílico del ácido 1,2-ciclohexanodicarboxílico en un procedimiento de recubrimiento de bobinas, en el que se aplica un material de recubrimiento fluido, en continuo unidireccional o bidireccionalmente sobre una bobina y se post-trata(n) térmicamente la(s) capa(s) aplicada(s), caracterizado porque se emplea un material de recubrimiento, que contiene éster diisononílico del ácido 1,2-ciclohexanodicarboxílico, un PVC en pasta de un diámetro medio de partícula de 1 a 15 mm y un PVC extensor de un diámetro medio de partícula de 25 a 35 mm y por lo menos un aditivo, seleccionado del grupo consistente en estabilizadores, lubricantes, materiales de relleno, pigmentos, inhibidores de llama, fotoestabilizadores, propelentes, auxiliares poliméricos de procesamiento, mejoradores de la resistencia al impacto, blanqueadores ópticos,
45 antiestáticos, bioestabilizadores y plásticos diferentes del PVC, designado en lo sucesivo como »empleo conforme a la invención«.

Además se descubrió el nuevo procedimiento de recubrimiento de bobinas, en el que se aplica un material de recubrimiento fluido, en continuo unidireccional o bidireccionalmente sobre una bobina y se post-trata(n) térmicamente la(s) capa(s) aplicada(s), caracterizado porque se emplea un material de recubrimiento, que contiene éster diisononílico del ácido 1,2-ciclohexanodicarboxílico, un PVC en pasta de un diámetro medio de partícula de 1 a 15 mm y un PVC extensor de un diámetro medio de partícula de 25 a 35 mm y por lo menos un aditivo, seleccionado del grupo consistente en estabilizadores, lubricantes, materiales de relleno, pigmentos, inhibidores de llama, fotoestabilizadores, propelentes, auxiliares poliméricos de procesamiento, mejoradores de la resistencia al impacto,
50

blanqueadores ópticos, antiestáticos, bioestabilizadores y plásticos diferentes del PVC, y designado en lo sucesivo como »procedimiento conforme a la invención«.

Además se describen bobinas recubiertas, que pueden producirse con ayuda del procedimiento conforme a la invención y que se designan en lo sucesivo como bobinas aquí descritas o reveladas.

- 5 No en último lugar se describen piezas moldeadas, fabricadas a partir de las bobinas aquí mostradas y designadas en lo sucesivo como piezas moldeadas aquí descritas o reveladas.

Ventajas de la invención

- 10 En vista del estado actual de la técnica resultó sorprendente y no predecible para el experto, que el objeto en que se basa la presente invención pudiera resolverse con ayuda del empleo conforme a la invención, del procedimiento conforme a la invención, de las bobinas y piezas moldeadas aquí descritas.

- 15 Particularmente resultó sorprendente, que debido al empleo conforme a la invención se pudieran elevar significativamente las velocidades de banda en el procedimiento conforme a la invención respecto de las velocidades de banda en procedimientos de recubrimiento de bobinas del estado de la técnica, de forma que la rentabilidad del procedimiento conforme a la invención superara a la de los procedimientos de recubrimiento de bobinas del estado de la técnica.

- 20 No en último lugar, las bobinas aquí mostradas y los recubrimientos situados encima se parecían en sus propiedades mecánicas, químicas y físicas, particularmente en sus propiedades elásticas en frío, su termoestabilidad y su adhesión a las bobinas y/o a las capas de fondo situadas encima, al menos a los recubrimientos y bobinas elaborados con empleo de diésteres de ácido ftálico, cuando no las superaban. Además, las bobinas, y/o sus recubrimientos, presentaban también una mejor resistencia a la intemperie, particularmente resistencia a UV, que las bobinas recubiertas elaboradas con empleo de diésteres de ácido ftálico y/o sus recubrimientos.

- 25 Por otra parte, las bobinas aquí descritas se dejaban procesar de manera especialmente fácil, particularmente también formar fácilmente a bajas temperaturas, sin que aparecieran grietas o delaminación, de forma que fuera posible la producción de piezas moldeadas tridimensionales especialmente muy moldeadas y de estructura compleja.

- 30 Las piezas moldeadas tridimensionales en cuestión eran excelentemente apropiadas para empleos variados en los sectores de interior y exterior, como por ejemplo en la construcción automovilística para la producción de piezas de carrocerías y carrocerías, superestructuras de vehículos industriales y revestimientos de caravanas; en el ámbito de los electrodomésticos, por ejemplo para la producción de lavadoras, lavavajillas, secadoras, neveras, congeladores o cocinas; en el sector de la luminotecnica para la producción de lámparas para interior y exterior o en el sector de la construcción en interiores y exteriores, por ejemplo para la producción de elementos de techos y de paredes, puertas, portales, aislamientos de tubos, persianas o perfiles de ventanas.

Descripción detallada de la invención

- 35 La presente invención se relaciona con un procedimiento de recubrimiento de bobinas, en el que se aplica un material de recubrimiento fluido, en continuo unidireccional o bidireccionalmente sobre una bobina y se post-trata(n) térmicamente la(s) capa(s) aplicada(s), caracterizado porque se emplea un material de recubrimiento, que contiene éster diisononílico del ácido 1,2-ciclohexanodicarboxílico, un PVC en pasta de un diámetro medio de partícula de 1 a 40 15 mm y un PVC extensor de un diámetro medio de partícula de 25 a 35 mm y por lo menos un aditivo, seleccionado del grupo consistente en estabilizadores, lubricantes, materiales de relleno, pigmentos, inhibidores de llama, fotoestabilizadores, propelentes, auxiliares poliméricos de procesamiento, mejoradores de la resistencia al impacto, blanqueadores ópticos, antiestáticos, bioestabilizadores y plásticos diferentes del PVC.

- 45 Los materiales de recubrimiento para el procedimiento conforme a la invención son fluidos. Es decir, pueden encontrarse a su temperatura de procesamiento, particularmente a de 0 a 150°C, en forma de fino polvo fluido o de líquidos o masas fundidas. Los líquidos o masas fundidas pueden ser materiales homogéneos o heterogéneos como dispersiones. los materiales de recubrimiento son preferentemente dispersiones líquidas a temperatura ambiente.

Los materiales de recubrimiento a emplear conforme a la invención pueden servir para la producción de capas de fondo o recubrimientos de imprimación, lacados de la parte posterior o coberturas finales. Preferentemente sirven para la producción de coberturas finales.

5 En el procedimiento conforme a la invención, los materiales de recubrimiento se aplican en continuo unidireccional o bidireccionalmente sobre las bobinas. Los métodos de aplicación dependen del estado de agregación de los materiales de recubrimiento. Así, los materiales de recubrimiento pulverulentos se aplican habitualmente mediante procedimientos de atomizado de polvo en cada caso respaldados electrostáticamente. Los materiales de recubrimiento líquidos o fundidos se aplican habitualmente mediante recubrimiento de cortina o aplicación a rodillo, particularmente aplicación a rodillo.

Las bobinas son bandas de metales. Particularmente se usan bobinas de acero, acero galvanizado y aluminio. El ancho de banda máximo de las bobinas metálicas se encuentra generalmente a 2000 mm. El grosor de las bobinas metálicas asciende generalmente a de 0,2 a 2 mm.

10 Antes de la aplicación de los materiales de recubrimiento se limpian y desengrasan las bobinas. A continuación, se lleva a cabo un pretratamiento químico multietapa con posterior aclarado, pasivación y secado. Después del enfriamiento se lleva a cabo la aplicación uni- o bilateral del material de recubrimiento preferentemente líquido. En el empleo preferido del material de recubrimiento para la producción de una cobertura final, las bobinas se equipan anteriormente con una capa de fondo o recubrimiento de imprimación, así como en cada caso con un lacado de la parte posterior.

15 Tras su aplicación, los recubrimientos aplicados se tratan posteriormente térmicamente en cada caso tras un tiempo muy corto de ventilación, preferentemente de 3 a 10 s. Además, se alcanzan temperaturas metálicas máximas (peak metal temperatures; PMT) de 140 a 260°C. la duración del tratamiento posterior térmico se encuentra generalmente a de 20 a 120 s. Mediante el tratamiento posterior térmico se obtiene un endurecimiento o gelificación térmico/a del recubrimiento. Las velocidades de banda alcanzan hasta 200 m/min.

20 La estructura del recubrimiento de las bobinas resultantes conforme a la invención puede variar ampliamente. El recubrimiento consiste preferentemente en un lacado de la parte posterior, así como una capa de fondo o recubrimiento de imprimación, situada por la cara opuesta a la cara posterior, y una cobertura final situada sobre la capa de fondo. Las capas de fondo tienen preferentemente un grosor de capa de 5 a 8 mm. Las coberturas finales tienen preferentemente un grosor de capa de 50 a 350 mm, particularmente de 100 a 300 mm. Los lacados de la parte posterior tienen preferentemente un grosor de capa de 8 a 10 mm.

25 Las coberturas finales de las bobinas aquí mostradas pueden estar provistas de estampaciones de la superficie. Se pueden aplicar laminados. No en último lugar se pueden aplicar láminas protectoras extraíbles, que protejan las bobinas durante el almacenamiento, el transporte y el montaje. Las bobinas se envuelven en papel y de esta forma se almacenan y transportan.

30 Para la producción de las piezas moldeadas aquí mostradas se arrollan los rollos de nuevo, y las bobinas conformes a la invención se cortan en placas de las dimensiones precisas. Las placas se moldean después de manera apropiada, particularmente mediante troquelado, remodelado, perfilado, recanteado y embutición, para dar las piezas moldeadas deseadas.

35 Para otros detalles respecto al procedimiento de recubrimiento de bobinas se remite a A. Goldschmidt y H.-J. Streitberger, BASF-Manual técnica de lacado, Editorial Vincentz, Hannover, 2002, »7.4 Recubrimiento de bobinas«, págs. 751 a 756, así como a Römpp Online 2006,» Recubrimiento de banda «.

40 Los ésteres ciclohexanpolicarboxílicos a emplear conforme a la invención son diésteres de ácido 1,2-ciclohexandicarboxílico. Los sustituyentes son radicales isononilo. Particularmente se derivan los radicales isononilo de isononanoles con un índice iso, calculado a partir del grado de ramificación de los alcoholes C₉ contenidos en el isononanol y su respectiva proporción medida por cromatografía de gases, de preferentemente 0,1 a 4, más preferentemente de 0,5 a 3, de manera especialmente preferente de 0,8 a 2 y particularmente de 1 a 1,5. Para los detalles se remite al registro internacional de patente WO 2005/123821 A2, pág. 10, línea 15, a pág. 14, línea 10.

45 Los isononanoles precisos para la producción de tales ésteres diisononílicos de ácido ciclohexandicarboxílico se pueden obtener además favorablemente mediante la dimerización de butenos, como 1-buteno, 2-buteno y/o isobuteno, preferentemente 1-buteno y/o 2-buteno o mezclas de butenos, como pueden encontrarse en flujos de refinado II, posterior hidroformilación de las mezclas de octenos contenidas por medio de catalizadores complejos de cobalto- o rodio-carbonilo homogéneos no-modificados o modificados con ligandos que contengan fósforo y posterior hidrogenación de la mezcla además obtenida de nonanales isoméricos para dar la mezcla de isononanol. Se entienden por refinado II los flujos de hidrocarburos C₄ de craqueadores, por ejemplo, vapocraqueadores, de los cuales se extrae de forma completa o, prácticamente completa, el butadieno contenido en ellas mediante extracción o hidrogenación parcial o se transforma en buteno y en un siguiente paso es extraído considerablemente el isobuteno allí contenido. El refinado II contiene correspondientemente como componentes principales 1- y 2-buteno, así como butanos junto a poco isobuteno.

5 La dimerización de los butenos puede realizarse según procedimientos conocidos por medio de catalizadores homogéneos (proceso IFP) o heterogéneos que contengan níquel o mediante catálisis por medio de ácidos de Brønsted gaseosos, líquidos o sólidos. Además de mezclas de octenos isoméricos, en la dimerización de los butenos surgen mezclas de dodecenos y hexadecenos isoméricos. Estos últimos se pueden tratar posteriormente de manera análoga a la vía descrita para los isononanos para dar los correspondientes tridecanos y/o heptadecanos, que pueden utilizarse asimismo para la producción de diésteres de ácido ciclohexandicarboxílico que se pueden emplear conforme a la invención.

10 Catalizadores de níquel heterogéneos y procedimientos para la di- y/o oligomerización de butenos se describen por ejemplo en el registro internacional de patente WO 95/14647, las solicitudes europeas de patente EP 272 970 A1 y EP 1 244 518 A1 y por Nierlich et al. en Procesamiento de Hidrocarburos, Edición de febrero de 1986, pág. 31.

15 La hidroformilación de las mezclas de octenos para dar nonanos isoméricos por medio de catalizadores complejos de cobalto- o rodio-carbonilo homogéneos no-modificados o modificados, puede realizarse de manera conocida, por ejemplo, como se describe en las solicitudes europeas de patente EP 1 204 624 A1, EP 1 171 413 A1 y EP 835 234 A1, el registro internacional de patente WO 93/23566, y la patente americana US 7 138 552. De manera análoga se pueden elaborar mezclas de tridecanol y/o heptadecanol a partir de los respectivos productos secundarios de oligomerización de la dimerización de buteno, o sea dodeceno y/o hexadeceno.

Una fuente alternativa favorable de olefina para la producción de tales mezclas de nonanol mediante la hidroformilación e hidrogenación la representan las olefinas Fischer-Tropsch.

20 Conforme a lo mencionado, en el caso de los ésteres ciclohexanopolicarboxílicos empleados conforme a la invención, se trata de ésteres diisononílicos de ácido 1,2-ciclohexandicarboxílico. Estos son productos de uso comercial, comercializados por ejemplo por la empresa BASF Aktiengesellschaft bajo la marca Hexamoll® DINCH.

25 En su empleo conforme a la invención para el procedimiento de recubrimiento de bobinas se aplican preferentemente en una proporción del 5 al 40 % en peso, preferentemente del 5 al 35 % en peso, de manera especialmente preferente del 5 al 30 % en peso y particularmente del 5 al 25 % en peso, en cada caso relativo a la cantidad total del material de recubrimiento.

El material de recubrimiento para el procedimiento de recubrimiento de bobinas contiene por lo menos un PVC en pasta y al menos un PVC extensor, como se ha definido inicialmente.

30 El contenido del material de recubrimiento en PVC en pasta puede variar ampliamente y depende de las necesidades del caso individual. El material de recubrimiento contiene preferentemente del 10 al 60 % en peso, preferentemente del 15 al 55 % en peso y particularmente del 15 al 50 % en peso, en cada caso relativo a la cantidad total del material de recubrimiento, de PVC en pasta. El material de recubrimiento contiene preferentemente del 10 al 55 % en peso, preferentemente del 15 al 50 % en peso y particularmente del 15 al 45 % en cada caso relativo a la cantidad total del material de recubrimiento, de PVC extensor.

35 Por otra parte, el material de recubrimiento puede contener aún por lo menos un aditivo, seleccionado del grupo consistente en estabilizadores, lubricantes, materiales de relleno, pigmentos, inhibidores de llama, fotoestabilizadores, propelentes, auxiliares poliméricos de procesamiento, mejoradores de la resistencia al impacto, blanqueadores ópticos, antiestáticos, bioestabilizadores y plásticos diferentes del PVC. Particularmente se emplean aditivos, como los usados habitualmente para materiales que contengan PVC.

40 Ejemplos de aditivos de PVC especialmente apropiados y las concentraciones en que se usan, se conocen gracias al registro de patente internacional WO 03/029339 A1, pág. 22, línea 22, a pág. 24, línea 21, o al Registro de patente alemán DE 101 16 812 A1, pág. 15, párrafo [0036], a pág. 16, párrafo [0056].

La producción de los materiales de recubrimiento no ofrece ninguna peculiaridad metódica, sino que se pueden utilizar los procedimientos y dispositivos habituales y conocidos para la producción de mezclas de PVC y plastificantes.

45 Debido al empleo conforme a la invención se pueden elevar significativamente las velocidades de banda en el procedimiento conforme a la invención respecto de las velocidades de banda en procedimientos de recubrimiento de bobinas del estado de la técnica, de forma que la rentabilidad del procedimiento conforme a la invención supera a la de los procedimientos de recubrimiento de bobinas del estado de la técnica.

50 Las bobinas aquí mostradas y los recubrimientos situados encima se parecen en sus propiedades mecánicas, químicas y físicas, particularmente en sus propiedades elásticas en frío, su termoestabilidad y su adhesión a las bobinas y/o a las capas de fondo situadas encima, al menos a los recubrimientos y bobinas elaborados con empleo de diésteres de ácido ftálico y pueden hasta superarlo/as en su flexibilidad en frío. Además, las bobinas, y/o sus

recubrimientos, presentan también aún una mejor resistencia a la intemperie, particularmente resistencia a UV, que las bobinas recubiertas y/o sus recubrimientos elaborado/as con empleo de diésteres de ácido ftálico.

5 Por otra parte, las bobinas aquí descritas pueden procesarse de manera especialmente fácil, particularmente también formarse fácilmente a bajas temperaturas, sin que aparezcan grietas o delaminación, de forma que sea posible la producción de piezas moldeadas especialmente muy moldeadas y de estructura compleja.

10 Las piezas moldeadas en cuestión sirven excelentemente para empleos variados en los sectores de interior y exterior, como por ejemplo en la construcción automovilística para la producción de piezas de carrocerías y carrocerías, superestructuras de vehículos industriales y revestimientos de caravanas; en el ámbito de los electrodomésticos, por ejemplo para la producción de lavadoras, lavavajillas, secadoras, neveras, congeladores o cocinas; en el sector de la luminotecnia para la producción de lámparas para interior y exterior o en el sector de la construcción en interiores y exteriores, por ejemplo para la producción de elementos de techos y de paredes, puertas, portales, aislamientos de tubos, persianas o perfiles de ventanas.

Ejemplos y ensayos comparativos

Ejemplos 1 a 4 y ensayos comparativos V1 a V4

15 La producción de materiales de recubrimiento para el procedimiento de recubrimiento de bobinas con empleo de éster diisononílico del ácido 1,2-ciclohexandicarboxílico (DINCH) (ejemplos 1 a 4) y sin el empleo de DINCH (ensayos comparativos V1 a V4)

20 Los materiales de recubrimiento de los ejemplos 1 a 4 y de los ensayos comparativos V1 a V4 se elaboraron mezclando los componentes indicados en la Tabla 1 en las concentraciones indicadas y homogenizando las mezclas resultantes.

Tabla 1: Composición de los materiales de recubrimiento de los ejemplos 1 a 4 y de los ensayos comparativos V1 y V4 en % en peso, relativo a la cantidad total de un material de recubrimiento

| Componente | Ejemplos (% en peso): | | | | Ensayos comparativos (% en peso) | | | |
|---------------------------------|-----------------------|------|------|------|----------------------------------|------|------|------|
| | 1 | 2 | 3 | 4 | V1 | V2 | V3 | V4 |
| PVC: | | | | | | | | |
| PVC en pasta | 32,9 | 30,4 | 33,3 | 29,5 | 32,1 | 39,2 | 40,7 | 30 |
| PVC extensor | 26,9 | 24,9 | 27,2 | 27,2 | 26,2 | 16,8 | 17,4 | 27,7 |
| Plastificante: | | | | | | | | |
| DIDP a) | - | - | - | - | 20,5 | 15,7 | 16,3 | - |
| DINA b) | 3,8 | 3,6 | 3,9 | 4,5 | 2,8 | 4,5 | 4,7 | 5,2 |
| TXIB c) | 3,8 | 3,6 | 3,9 | 7,9 | 2,8 | 4,5 | 4,7 | 10,4 |
| DINCH | 16,7 | 15,5 | 16,9 | 14,7 | - | - | - | - |
| Adipato polimérico | - | - | - | - | - | - | - | 2,3 |
| Mesamoll® d) ----- | - | - | - | - | - | - | - | 6,9 |
| Estabilizadores: | | | | | | | | |
| Co-estabilizador epoxídico | 1,2 | 1,1 | 1,2 | 1,7 | 1,2 | 1,1 | 1,7 | 1,7 |
| Estabilizador térmico de Sn | - | - | - | - | 0,9 | 0,8 | 0,9 | - |
| Estabilizador térmico de Ba-Zn- | 1,5 | 1,4 | 1,5 | - | - | - | - | - |

ES 2 629 307 T3

| | | | | | | | | |
|----------------------------------|--------|------|-----|-------|--------|------|-----|-----|
| Estabilizador térmico de Ca-Zn- | - | - | - | 1,7 | - | - | - | 1,7 |
| Estabilizador de UV | - | - | - | - 0,2 | - | - | - | 0,2 |
| Inhibidores de llama: | | | | | | | | |
| Trióxido de antimonio | - | - | - | 2,3 | 0,9 | 1,7 | 2,3 | 2,3 |
| metaborato bórico | 1,6 | 1,5 | 1,6 | - | 0,9 | 0,8 | 1,6 | - |
| Disolvente: | | | | | | | | |
| Gasolina desaromatizada | 2,6 | 4,6 | 3,2 | - | 2,3 | 2,0 | 2,6 | - |
| Diacetato de butilglicol | 1,3 | 2,3 | 2,2 | 5,7 | 2,0 | 1,7 | 2,3 | 6,9 |
| Pigmentos: | | | | | | | | |
| Dióxido de titanio | 7,4 | 11,1 | - | - | 7,2 | 11,2 | - | - |
| hollín | (0,02) | - | 0,2 | - | (0,02) | - | 0,2 | - |
| Pigmento amarillo inorgánico | 0,3 | - | 0,2 | - | 0,3 | - | 3,6 | - |
| Pigmento marrón orgánico - - - - | - | - | 0,9 | - | - | - | 0,9 | - |
| Pigmento de aluminio - - - - - | - | - | - | 4,5 | - | - | - | 4,6 |

a) ftalato de diisodécilo;

b) adipato de diisononilo;

c) diisobutirato de 1-isopropil-2,2-dimetiltrimetileno (diisobutirato de Texanol);

d) plastificante de la empresa Lanxess;

Los materiales de recubrimiento se pueden comparar juntos directamente del siguiente modo:

| Ejemplo | Ensayo comparativo |
|---------|--------------------|
| 1 | V1 |
| 2 | V2 |
| 3 | V3 |
| 4 | V4 |

5 Los materiales de recubrimiento 1 a 4 y los materiales de recubrimiento V1 a V4 fueron excelentemente apropiados para el procedimiento de recubrimiento de bobinas.

Ejemplos 5 a 8 y ensayos comparativos V5 a V8

La producción de bobinas recubiertas con recubrimientos conteniendo DINCH (ejemplos 5 bis 8) y de bobinas recubiertas con recubrimientos libres de DINCH (ensayos comparativos V5 a V8) con ayuda del procedimiento de recubrimiento de bobinas

ES 2 629 307 T3

Los materiales de recubrimiento de los ejemplos 1 a 4 y de los ensayos comparativos V5 a V8 se emplearon del siguiente modo para la producción de las bobinas recubiertas de los ejemplos 5 a 8 y de los ensayos comparativos V5 a V8:

| Material de recubrimiento: Ejemplo o Ensayo comparativo | Bobina recubierta: Ejemplo o Ensayo comparativo |
|---|---|
| 1 | 5 |
| 2 | 6 |
| 3 | 7 |
| 4 | 8 |
| V1 | V5 |
| V2 | V6 |
| V3 | V7 |
| V4 | V8 |

5 Los materiales de recubrimiento se aplicaron sobre bobinas de acero HDG (galvalume de inmersión en caliente), provistas de una base de poliácrlato de 3 a 5 mm de grosor y se endurecieron o gelificaron a una temperatura metálica máxima (PMT) de 205 a 215°C. se obtuvieron bobinas recubiertas con coberturas finales de un grosor de capa de 200 mm.

10 Se demostró que al emplear los materiales de recubrimiento conteniendo DINCH de los ejemplos 1 a 4 las velocidades de banda podrían elevarse significativamente respecto de las velocidades de banda al usar los materiales de recubrimiento libres de DINCH de los ensayos comparativos V1 a V4. Se obtuvo la siguiente secuencia de las velocidades de banda:

material de recubrimiento V4 (que contiene Mesamoll®) < materiales de recubrimiento V1 a V3 (que contienen DIDP) < materiales de recubrimiento 1 a 4 (que contienen DINCH),

15 donde las velocidades de banda dentro de la serie podrían elevarse en cada caso en torno a 20 m/min. La producción de las bobinas recubiertas de los ejemplos 5 a 8 fue por tanto considerablemente más económica que la producción de las bobinas recubiertas de los ensayos comparativos V5 a V8.

20 Sorprendentemente, las bobinas recubiertas de los ejemplos 5 a 8 eran evidentemente superiores a las bobinas recubiertas de los ensayos comparativos V5 a V7 en la flexibilidad en frío. Esto se corroboró en base al ensayo de doblado en T a baja temperatura. A tal efecto se cortó de una bobina recubierta a examinar una banda de ensayo de las dimensiones 10,16 cm x 5,08 cm (4" x 2"). La banda de ensayo se flexionó a mano alrededor de 180° en torno a un punzón de un diámetro de 6 a 7 mm, de forma que resultara una superficie curvada de 5,08 cm de ancho. La banda de ensayo curvada se conectó con un termoelemento y se ajustó junto con un dispositivo de sujeción en hielo seco, hasta que se hubo obtenido una temperatura de -60°C. toda la instalación se extrajo y calentó posteriormente, hasta que se alcanzó la temperatura de ensayo deseada. Posteriormente se prensó la banda de ensayo inmediatamente en un tornillo de banco plano durante 1 a 5 s, de forma que resultara el menor radio de doblado posible. El canto doblado resultante se examinó inmediatamente tras el doblado con un aumento de 10x. Si con el menor radio de doblado posible no apareció ninguna grieta, esto se calificó con T0 (comp. para esto también la DIN EN 13523-7:2001 y A. Goldschmidt y H.-J. Streitberger, BASF-Manual técnica de lacado, Editorial Vincentz, Hannover, 2002, pág. 754).

Los resultados se encuentran en la Tabla 2. En cada caso se indica si aparecieron fuertes grietas (Nota ++), sólo ligeras grietas (Nota +) o ninguna grieta (Nota T0).

ES 2 629 307 T3

Tabla 2: los resultados del ensayo de doblado en T a baja temperatura

| Ejemplos y ensayos comparativos | Temperatura de ensayo: | | | | |
|---------------------------------|------------------------|-----|-----|------|-------|
| | 10°C | 5°C | 0°C | -5°C | -10°C |
| 5 a 8 | T0 | T0 | T0 | + | ++ |
| V5 a V7 | T0 | T0 | ++ | ++ | ++ |

5 Además, las bobinas recubiertas de los ejemplos 5 y 8 eran evidentemente superiores a las bobinas recubiertas de los ensayos comparativos V5 y V8 en la resistencia a la intemperie, lo que se determinó en base al ensayo de UV-B según la ASTM G53-88 (Lámpara: longitud de onda 313 nm; ciclo: 8 horas de iluminación a 60°C; 4 horas de carga de agua condensada a 50°C): Durante el recubrimiento de la bobina recubierta V5 ya tras una duración de la iluminación de 2000 horas estaba completamente delaminada (Nota 3), el recubrimiento de la bobina recubierta 5 tras 2000 horas no lo estaba (Nota 0) e incluso tras 3000 horas sólo estaba ligeramente delaminado (Nota 1).

10 Mientras que el recubrimiento de las bobinas recubiertas V8 estaba ya completamente delaminado tras 1000 horas (Nota 3), el recubrimiento de las bobinas recubiertas 8 estaba tras este periodo sólo un poco delaminado (Nota 2).

En caso contrario, mostraron todas las bobinas recubiertas de los ejemplos 5 a 8 y de los ensayos comparativos V5 a V8 las mismas propiedades técnicas sobresalientes de aplicación, como por ejemplo una resistencia sobresaliente a los productos químicos.

REIVINDICACIONES

- 5 1. Procedimiento de recubrimiento de bobinas, en el que se aplica un material de recubrimiento fluido, en continuo unidireccional o bidireccionalmente sobre una bobina y se post-trata(n) térmicamente la(s) capa(s) aplicada(s), caracterizado porque se emplea un material de recubrimiento, que contiene éster diisononílico del ácido 1,2-ciclohexanodicarboxílico, un PVC de un diámetro medio de partícula de 1 a 15 mm y un PVC extensor de un diámetro medio de partícula de 25 a 35 mm y por lo menos un aditivo, seleccionado del grupo consistente en estabilizadores, lubricantes, materiales de relleno, pigmentos, inhibidores de llama, fotoestabilizadores, propelentes, auxiliares poliméricos de procesamiento, mejoradores de la resistencia al impacto, blanqueadores ópticos, antiestáticos, bioestabilizadores y plásticos diferentes del PVC.
- 10 2. Procedimiento de recubrimiento de bobinas según la reivindicación 1, caracterizado porque los radicales isononilo derivan de isononanoles con un índice iso, calculado a partir del grado de ramificación de los alcoholes C₉ contenidos en el isononanol y de su respectiva proporción medida por cromatografía de gases, de 0,1 a 4.
3. Procedimiento de recubrimiento de bobinas según una de las reivindicaciones 1 ó 2, caracterizado porque la bobina se ha pretratado unidireccional o bidireccionalmente.
- 15 4. Procedimiento de recubrimiento de bobinas según una de las reivindicaciones 1 a 3, caracterizado porque una de las capas aplicadas sirve tras su tratamiento posterior térmico como cobertura final.
5. Procedimiento de recubrimiento de bobinas según la reivindicación 4, caracterizado porque la cobertura final tiene un grosor de capa seca de 50 a 350 mm.