



(19)



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

(11) Número de publicación: **2 268 049**

(51) Int. Cl.:
C09D 175/04 (2006.01)

(12)

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

(86) Número de solicitud europea: **02739226 .5**

(86) Fecha de presentación : **07.05.2002**

(87) Número de publicación de la solicitud: **1404769**

(87) Fecha de publicación de la solicitud: **07.04.2004**

(54) Título: **Composición de revestimiento acuosa y sistema para pintar con la misma que presenta una mejor resistencia al picado.**

(30) Prioridad: **03.07.2001 US 898320**

(45) Fecha de publicación de la mención BOPI:
16.03.2007

(45) Fecha de la publicación del folleto de la patente:
16.03.2007

(73) Titular/es: **BASF CORPORATION**
26701 Telegraph Road
Southfield, Michigan 48034-2442, US

(72) Inventor/es: **Doty, Robert y**
Kadow, Timothy

(74) Agente: **Gil Vega, Víctor**

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 acuosa y sistema para pintar con la misma que presenta una mejor resistencia al picado.

Campo de la invención

El objeto general de la invención se refiere a una composición de revestimiento acuosa libre de acrílicos que permite producir películas de pintura acuosas sobre un sustrato, las cuales presentan una mejor resistencia al picado. Más específicamente, la composición de revestimiento acuosa de la invención incluye una dispersión acuosa de poliuretano y un reticulante soluble en agua para producir una película acuosa de pintura sobre un sustrato que proporciona una mejora en la resistencia al picado desde un 0,05 hasta un 0,8 por ciento en una película de pintura deteriorada según la Prueba de Picado por Arenilla.

Antecedentes de la invención

En el estado actual de la técnica ya son conocidas composiciones de revestimiento acuosas. En la industria del revestimiento, ya sea de acabado final o del fabricante original de equipamiento (OEM), se aplican composiciones de revestimiento acuosas sobre sustrato tal como la carrocería de un automóvil para producir una película de pintura sobre dicho sustrato. Estas películas de pintura tienen propósitos tanto funcionales como estéticos.

Muchas de estas composiciones de revestimiento acuosas incorporan poliuretano como resina ligante primaria. Para dispersar eficazmente la resina de poliuretano en agua, las composiciones de revestimiento acuosas incorporan un agente de neutralización, por ejemplo una amina. Las aminas neutralizan ciertos grupos funcionales asociados al poliuretano para formar sales de poliuretano. Las sales de poliuretano favorecen la dispersibilidad del poliuretano en agua. Estos poliuretanos son conocidos en la técnica como aminoresinas de poliuretano dispersables. Numerosos poliuretanos del estado de la técnica anterior incluyen también un tercer componente, normalmente una resina epoxídica o acrílica. El tercer componente se utiliza típicamente para reforzar una propiedad particular de la composición de revestimiento acuosa, por ejemplo la adherencia, la dureza o el aspecto de la película de pintura.

Más específicamente, las composiciones de revestimiento acuosas del estado de la técnica anterior presentan una resina acrílica como tercer componente. La resina acrílica aumenta la dureza de la película de pintura producida con la composición de revestimiento acuosa sobre el sustrato. El inconveniente de utilizar resinas acrílicas es que la mayor dureza de la película de pintura aumenta la cantidad de película perdida debido al picado. Cuando se aplica la composición de revestimiento acuosa sobre la carrocería de un automóvil, la película de pintura está sometida a condiciones de picado ambientales extremas. La solicitud de patente europea EP 1 092 738 A2 describe un ligante diluible en agua para revestimientos suaves al tacto que comprende una dispersión acuosa de un poliésteruretano que contiene un grupo hidroxilo y una solución o dispersión acuosa de una resina de melamina, en la cual el poliésteruretano que contiene el grupo hidroxilo presenta una temperatura de transición vítrea entre -70°C y -20°C y un índice hidroxilo de 10 a 120 mg/g. El ligante diluible en agua comprende opcionalmente un aceite secante o no secante. Sin embargo, los revestimientos suaves al tacto de la técnica anterior pueden resolver los objetivos de la presente invención.

En resumen, las composiciones de revestimiento acuosas del estado de la técnica anterior se caracterizan por una o más deficiencias. Por tanto, es deseable proporcionar una nueva composición de revestimiento acuosa que no incluya resinas acrílicas y que produzca una película de pintura mejorada con una mayor resistencia al picado.

Sumario de la invención y ventajas

Se describe una composición de revestimiento acuosa libre de acrílicos. La composición de revestimiento acuosa objeto de la invención produce una película de pintura acuosa que tiene una mayor resistencia al picado sobre un sustrato. La composición de revestimiento acuosa incluye una dispersión acuosa de poliuretano en sustancia libre de codisolventes. La dispersión acuosa de poliuretano tiene grupos carboxilo y una temperatura de transición vítrea de 0°C o inferior. La composición de revestimiento acuosa incluye también reticulante soluble en agua reactivo frente a los grupos carboxilo.

La dispersión acuosa de poliuretano junto con el reticulante soluble en agua forman el componente ligante de la composición de revestimiento acuosa. El componente ligante incluye del 60 al 90% en peso de la dispersión acuosa de poliuretano, con respecto al 100% en peso del componente ligante y del 10 al 40% en peso del reticulante soluble en agua, con respecto al 100% en peso del componente ligante.

La película de pintura acuosa producida con la composición de revestimiento acuosa objeto de la invención presenta una resistencia mejorada al picado. Además, la película de pintura acuosa presenta también una mayor resistencia al picado a medida que aumenta el espesor de capa de la película. En consecuencia, la invención proporciona una nueva composición de revestimiento acuosa libre de acrílicos utilizando una dispersión acuosa de poliuretano y un reticulante soluble en agua. La invención proporciona igualmente un sistema de pintura en capas utilizando la nueva composición de revestimiento acuosa libre de acrílicos.

Descripción detallada de la realización preferente

Se describe una composición de revestimiento acuosa para producir una película de pintura acuosa que tiene una mayor resistencia al picado sobre un sustrato. De forma más específica, la composición de revestimiento acuosa objeto de la invención está libre de acrílicos y, por tanto, no incluye resinas acrílicas entre los componentes de la composición de revestimiento acuosa. Sin embargo, pueden estar incluidas resinas acrílicas en otras capas aplicadas al sustrato antes o después de la aplicación de la composición de revestimiento acuosa. La composición de revestimiento acuosa incluye una dispersión acuosa de poliuretano y un reticulante soluble en agua.

La dispersión acuosa de poliuretano está sustancialmente libre de codisolventes. En el contexto de la invención, se debe entender que el término “sustancialmente libre de codisolventes” indica que la dispersión acuosa de poliuretano tiene menos de aproximadamente un 5% en peso de disolventes orgánicos volátiles, con respecto al 100% en peso de la dispersión acuosa de poliuretano. Preferentemente, la dispersión acuosa de poliuretano tiene menos de aproximadamente un 2,5% en peso de disolventes orgánicos volátiles, con respecto al 100% en peso de la dispersión acuosa de poliuretano. La composición de revestimiento acuosa también está libre de poliésteres de acuerdo con la descripción anterior de los acrílicos.

La dispersión acuosa de poliuretano tiene al menos un grupo carboxilo. El reticulante soluble en agua tiene al menos un grupo amina reactivo frente al grupo carboxilo. Tal como se entiende por los especialistas en la materia, el grupo carboxilo de la dispersión acuosa de poliuretano se reticula con el grupo amina formando la película de pintura acuosa.

La dispersión acuosa de poliuretano se prepara mediante la reacción de al menos un poliisocianato con al menos un poliol. Los reactivos utilizados para preparar la dispersión acuosa de poliuretano se escogen y destinan a obtener la temperatura de transición vítrea deseada. Entre los poliisocianatos adecuados se incluyen, pero no se limitan a, poliisocianatos alifáticos, poliisocianatos alicíclicos y combinaciones de los mismos. Debido a su buena resistencia a la luz ultravioleta, los poliisocianatos alifáticos y alicíclicos producen películas de pintura que tienen poca tendencia al amarilleo. Esta baja tendencia es muy deseable, especialmente para su utilización en revestimientos para automóviles. Sin embargo, aún se pueden utilizar poliisocianatos aromáticos para conseguir los resultados deseados de la presente invención.

Como ejemplos ilustrativos de poliisocianatos se incluyen, sin limitación, isoforona diamina diisocianato, diisocianato de etileno, 1,2-diisocianatopropano, 1,3-diisocianatopropano, 1,4-butilendiisocianato, diisocianato de lisina, 1,4-metilen-bis(ciclohexil isocianato), diisocianatos de tolueno (por ejemplo, 2,4-toluendiisocianato y 2,6-toluendiisocianato), 4,4'-diisocianato de difenilmetano, metilenbis-4,4'-isocianatociclohexano, diisocianato de 1,6-hexametileno, diisocianato de *p*-fenileno, diisocianato de tetrametilxileno, diisocianato de metaxileno, diisocianato de 2,2,4-trimetil-1,6-hexametileno, diisocianato de 1,12-dodecametileno, ciclohexano-1,3- y -1,4-diisocianato, 1-isocianato-2-isocianatometilciclopentano, diisocianato de bisfenileno, diisocianato de naftileno, diisocianato de difenilmetano, diisocianato de ciclobutano, diisocianato de ciclopentileno, diisocianato de ciclohexileno, diisocianato de pentametileno, diisocianato de propileno y combinaciones de los mismos. Como poliisocianatos se pueden utilizar también biurets, alofanatos, isocianuratos, carbodiimidas y demás modificaciones de estos isocianatos.

Se pueden utilizar también poliisocianatos de mayor funcionalidad para formar el poliisocianato siempre que no se provoque ninguna gelificación de la dispersión acuosa de poliuretano y en último término de la composición de revestimiento acuosa. Ejemplos de poliisocianatos de mayor funcionalidad son los triisocianatos, que son productos formados por trimerización u oligomerización de diisocianatos o por reacción de diisocianatos con compuestos OH o NH polifuncionales. El poliisocianato tiene una funcionalidad, que puede reducirse mediante la adición de monoisocianatos.

El poliol o los polioles utilizados para preparar la dispersión acuosa de poliuretano pueden seleccionarse de entre cualesquiera de aquellos conocidos por ser útiles en la preparación de dispersiones acuosas de poliuretano, incluidos, pero sin limitarse a, 1,6-hexanodiol, ciclopentanona, 1-hexen-6-ol, 1-dodecanol, isopropilacetona, 1,4-butanodiol, 1,3-butanodiol, 2,3-butanodiol, neopentilglicol, 1,3-propanodiol, 1,5-pentanodiol, 1,9-nonanodiol, etilenglicol, dietilenglicol, trietilenglicol y tetraetilenglicol, propilenglicol, dipropilenglicol, glicerol, ciclohexanodimetanol, 2-etil-2-metil-1,3-propanodiol, 2-etil-1,3-hexanodiol, tiodiglicol, 2,2,4-trimetil-1,3-pentanodiol, ciclohexanodioles, trimetilolpropano, 1-hexen-6-ol, 1-dodecanol, trimetiloletano y glicerina.

Las dispersiones acuosas de poliuretano adecuadas pueden prepararse mediante cualquiera de los métodos conocidos. En un método para preparar dispersiones acuosas de poliuretano, el componente poliisocianato puede ser sometido a reacción con un exceso de equivalentes del componente poliol. Como alternativa, un exceso de equivalentes del componente poliisocianato puede ser sometido a reacción con el componente poliol para formar un prepolímero isocianato funcional. El prepolímero puede reaccionar entonces de distintas formas. En primer lugar, el prepolímero puede reaccionar con un alcohol monofuncional o con una amina para proporcionar una dispersión acuosa de poliuretano no funcional. Ejemplos de alcoholes monofuncionales y de aminas que se pueden utilizar incluyen compuestos de óxido de polietileno con un grupo hidroxilo terminal, alcoholes monofuncionales inferiores de hasta 12 átomos de carbono, aminoalcoholes como dimetiletanolamina y aminas secundarias como dietilamina y dimetilamina. En segundo lugar, el prepolímero puede reaccionar con un compuesto poliol polifuncional, poliamina o aminoalcohol para proporcionar la funcionalidad hidrógeno reactiva. Como ejemplos de compuestos polifuncionales se incluyen, pero no

se limitan, los polioles ya mencionados anteriormente, incluidos los trioles como trimetilolpropano; poliaminas como etilendiamina, butilamina y propilamina; y aminoalcoholes como dietanolamina. Finalmente, el prepolímero puede ser sometido a una extensión de cadena con agua durante la emulsificación o dispersión del prepolímero en el medio acuoso. El prepolímero se mezcla con agua después o durante la neutralización.

La dispersión acuosa de poliuretano puede ser polimerizada sin disolventes. Sin embargo, se puede incluir un disolvente, si es necesario, cuando la dispersión acuosa de poliuretano o el producto prepolimérico tiene una gran viscosidad. Si se utilizan disolventes, éstos se pueden eliminar parcial o completamente mediante destilación, preferentemente después de que la dispersión acuosa de poliuretano haya sido dispersada en agua. La dispersión acuosa de poliuretano puede tener grupos hidrofílicos no iónicos tales como grupos óxido de polietileno, que sirven para estabilizar la dispersión acuosa de poliuretano. La dispersión acuosa de poliuretano se prepara con grupos ácido laterales tal como se ha descrito anteriormente, y los grupos ácido se salifican parcial o totalmente con un metal alcalino, por ejemplo con sodio o potasio, o con una base, por ejemplo con una amina, antes o durante la dispersión de la dispersión acuosa de poliuretano o del prepolímero en agua.

La dispersión acuosa de poliuretano y el reticulante soluble en agua forman el componente ligante de la composición de revestimiento acuosa. El componente ligante incluye del 60 al 90% en peso de la dispersión acuosa de poliuretano, con respecto al 100% en peso del componente ligante. El componente ligante también incluye del 10 al 40% en peso del reticulante soluble en agua, con respecto al 100% en peso del componente ligante. Preferentemente, el componente ligante comprende del 65 al 85% en peso de la dispersión acuosa de poliuretano, con respecto al 100% en peso del componente ligante y del 15 al 35% en peso del reticulante soluble en agua, con respecto al 100% en peso del componente ligante.

La dispersión acuosa de poliuretano tiene una temperatura de transición vítrea de 0°C o inferior. Preferentemente, la temperatura de transición vítrea es de -80°C a -20°C, en particular de -60°C a -40°C. La dispersión acuosa de poliuretano con una temperatura de transición vítrea situada dentro de estos rangos es adecuada para proporcionar la resistencia mejorada al picado descrita posteriormente. A medida que aumenta la temperatura de transición vítrea de la dispersión acuosa de poliuretano, aumenta también la pérdida de película debido al picado de la película de pintura acuosa.

La dispersión acuosa de poliuretano tiene un peso molecular promedio en número de 1.000 a 40.000. Preferentemente, peso molecular promedio en número es de 15.000 a 30.000, en particular de 19.000 a 28.000. La dispersión acuosa de poliuretano tiene un índice de acidez de 5 a 25 mg de KOH/g. Preferentemente, el índice de acidez es de 6 a 24 mg de KOH/g, en particular de 9 a 19 mg de KOH/g. El poliuretano acuoso tiene un punto de ablandamiento de 275°C a 345°C según ASTM D6090-99. Preferentemente, el punto de ablandamiento es de 290°C a 330°C, en particular de 305°C a 315°C.

La dispersión acuosa de poliuretano presenta una carga de rotura por tracción máxima superior a 41.368 kPa (6.000 PSI). Se alcanza la carga de rotura por tracción máxima cuando la muestra se rompe en dos trozos. Para medir la carga de rotura por tracción se prepara una muestra de la dispersión acuosa de poliuretano con un espesor de capa de película de 254 µm (10 milipulgadas). A continuación se somete la muestra a un endurecimiento a 80°C durante treinta minutos, seguidamente de 150°C durante veinte minutos. Se corta la muestra en tiras rectas de una pulgada y se colocan en una máquina de pruebas. La máquina de pruebas aplica una velocidad constante de movimiento en cada extremo de la muestra de 50,8 cm (20 pulgadas) por minuto. El poliuretano acuoso preferente es un poliuretano acuoso comercialmente disponible de C.L. Hawthaway & Sons Corporation, por ejemplo Hawthane HD-4664.

Tal como se ha descrito anteriormente, la composición de revestimiento acuosa incluye un reticulante soluble en agua. Preferentemente, este reticulante soluble en agua es una resina aminoplástica reactiva frente a los grupos carboxilo de la dispersión acuosa de poliuretano. La resina aminoplástica es el producto de reacción de un formaldehído y de una amina seleccionada de entre el grupo formado por ureas, melaminas y combinaciones de las mismas. La melamina y la urea son las aminas preferentes, pero se pueden utilizar otras aminas, incluyendo, pero no limitarse a, triazinas, triazoles, diazinas, guanidinas o guanaminas. Preferentemente, las resinas aminoplásticas son condensados amina/formaldehído, aunque se pueden utilizar otros aldehídos tales como acetaldehído, crotonaldehído y benzaldehído. Como ejemplos no limitativos de resinas aminoplásticas preferentes se incluyen las resinas monoméricas o poliméricas de formaldehído-melamina, incluidas aquellas resinas de melamina parcial o totalmente alquiladas mediante la utilización de alcoholes de uno a seis átomos de carbono, por ejemplo melamina hexametoximetilada; las resinas urea-formaldehído incluyen metilolureas y siloxiureas, por ejemplo resina de urea-formaldehído butilada, benzoguanaminas alquiladas, guanilureas, guanidinas, biguanidinas, poliguanidinas y similares. El reticulante soluble en agua preferente es uno comercialmente disponible de Cytec Industries tal como Cymel® 327.

El reticulante soluble en agua adecuado tiene un porcentaje en peso de no volátiles dentro del rango del 85 al 95 por ciento y una viscosidad de 1.000 a 7.500 centipoise. Un reticulante soluble en agua que tiene estas características mejora la facilidad de pulverización de la composición de revestimiento acuosa. Si la composición de revestimiento acuosa tiene una viscosidad demasiado alta, ésta no podrá aplicarse mediante dispositivos de aplicación estándar.

La composición de revestimiento acuosa puede incluir también al menos un aditivo. El aditivo se selecciona de entre el grupo formado por agentes tensioactivos, agentes de control de fluencia y de aspecto, agentes antiespumantes y pigmentos. Por supuesto, también las combinaciones de los aditivos anteriormente mencionados son adecuadas para

la composición de revestimiento acuosa. Los agentes tensioactivos reducen la tensión superficial de la composición de revestimiento acuosa. Ejemplos de agentes tensioactivos adecuados incluyen BYK 345, de Chemie, y Disparlon EXQ 200P. Los agentes de control de fluencia aumentan la facilidad de pulverización de la composición de revestimiento acuosa, mientras que los agentes de control de aspecto mejoran el aspecto final de la composición de revestimiento acuosa. Los agentes antiespumantes mejoran el aspecto de la composición de revestimiento acuosa mediante la desestabilización de las burbujas de la película superficial. El agente antiespumante puede pulverizarse sobre la superficie de estas películas a medida que se forman burbujas, rompiendo así tales burbujas. Un agente antiespumante adecuado es Surfynol DF-37 disponible de Air Products Chemical. También se pueden utilizar agentes de control de reología para controlar la fluencia de la composición de revestimiento acuosa. Se puede obtener un producto adecuado de KIA Inc. con el nombre comercial Acrysol RM-12W.

La composición de revestimiento acuosa puede comprender también al menos un pigmento. Preferentemente, el pigmento no reacciona con agua y/o no se disuelve en agua. El pigmento puede consistir en un compuesto orgánico o inorgánico y puede impartir un efecto especial y/o color a la película de la composición de revestimiento acuosa. Los pigmentos de efectos especiales que se pueden utilizar incluyen pigmentos metálicos lamelares tales como bronces de aluminio comerciales, y también pigmentos de efecto no metálico, por ejemplo pigmentos perlescentes o de interferencia.

La mayoría de los sistemas de pintura utilizan una combinación de pigmentos blancos y de color. El pigmento blanco más utilizado es la forma cristalina del dióxido de titanio (TiO_2). Otros pigmentos blancos son óxido de cinc (ZnO), sulfuro de cinc (ZnS), sulfato de bario (BaSO_4) y la litopona. Algunos pigmentos de color comúnmente empleados son los verdes y azules basados en ftalocianina, rojo quinacridona, rojo óxido de hierro, amarillo óxido de hierro, amarillo diarilida, naranja perinona, azul indantreno, rojo cromofal, naranja irgazin y verde heliogen.

La composición de revestimiento acuosa incluye una proporción pigmento/ligante (P/L) basada en la cantidad de pigmento sólido con respecto a la cantidad del componente ligante. Se debe entender que la cantidad de pigmento presente en la composición de revestimiento acuosa varía dependiendo de numerosos factores composicionales incluidos, pero no limitados a, una familia particular de colores. La composición de revestimiento acuosa tiene una proporción P/L de 0 a 0,7. Preferentemente, la proporción P/L es de 0 a 0,5 y, en particular, de 0 a 0,4. La composición de revestimiento acuosa muestra una mayor resistencia al picado a medida que la proporción P/L disminuye.

La composición de revestimiento acuosa se aplica preferentemente para formar películas de pintura acuosas sobre sustrato metálicos tales como carrocerías de automóviles. Sin embargo, la composición de revestimiento acuosa puede ser aplicada sobre otros sustratos sin cambiar el alcance de la presente invención. Como ejemplo, la composición de revestimiento acuosa de la presente invención puede ser aplicada sobre un sustrato de plástico tal como un parachoques, un espejo o el salpicadero interior de un automóvil. La composición de revestimiento acuosa puede aplicarse también sobre aluminio o acero galvanizado y sobre cualquiera de los materiales anteriormente mencionados después de haber sido éstos electrorrevestidos. El sustrato tiene su uso en aplicaciones automotrices porque los automóviles poseen ciertas zonas tales como los paneles del balancín y los bordes frontales que están más expuestas al picado y se beneficiarían de la composición de revestimiento acuosa de mayor resistencia al picado.

La composición de revestimiento acuosa de la presente invención se utiliza como capa de imprimación aplicada sobre una capa galvánica y se utiliza también como capa de imprimación antipicado si se aplica entre la capa de imprimación y la capa galvánica. El sistema de pintura que emplea la composición de revestimiento acuosa de la presente invención produce una película de pintura acuosa. La película de pintura acuosa es producida a partir de haberse aplicado la capa galvánica, la composición de revestimiento acuosa como capa de imprimación y/o como capa de imprimación antipicado y una capa de acabado. La siguiente descripción ilustra la presente invención donde se utiliza como capa de imprimación aplicada sobre una capa galvánica. La misma descripción se aplica a una composición de revestimiento acuosa empleada como capa de imprimación antipicado, con una composición diferente, como capa de imprimación. La composición de revestimiento acuosa se endurece para formar la película de pintura acuosa. Preferentemente, la capa galvánica se endurece antes de ser aplicada la composición de revestimiento acuosa. Sin embargo, la capa galvánica puede endurecerse al mismo tiempo que la capa de imprimación de la invención en un proceso conocido como revestimiento "húmedo en húmedo". La composición de revestimiento acuosa se aplica sobre un sustrato con un espesor de película de 12,7 a 127 μm (0,5 a 5 milipulgadas). Preferentemente, el espesor de película es de 20,32 a 101,6 μm (0,8 a 4 milipulgadas), en particular de 25,4 a 76,2 μm (1 a 3 milipulgadas). El sustrato se somete a flash durante diez minutos bajo condiciones ambientales y luego durante diez minutos a 82,22°C (180°F). Luego éste se hornea durante treinta minutos en una estufa a 148,88°C (300°F).

Sobre la capa de imprimación se aplica una capa de acabado. La capa de acabado incluye una capa base y una capa transparente. La capa de acabado sirve para propósitos tanto estéticos como funcionales, por ejemplo para aumentar el brillo y la resistencia a la corrosión por ácidos, respectivamente. La capa de acabado se aplica sobre la capa de imprimación y se endurece. La capa base puede contener cualquiera de los pigmentos citados anteriormente. La capa transparente es un revestimiento transparente que proporciona al sustrato un acabado liso y lustroso y atractivo y se aplica sobre la capa base. La capa base y la capa transparente se aplican normalmente húmedo sobre húmedo. Las capas se aplican en revestimientos separados por un tiempo flash tal como se describe más abajo, también con un flash entre la última capa de la composición de color y la primera capa de revestimiento transparente. Luego se endurecen simultáneamente ambas capas de revestimiento. Preferentemente, el espesor de película de la capa base endurecida es de 15,24 a 40,64 μm (0,6 a 1,6 milipulgadas), en especial de 20,32 a 35,56 μm (0,8 a 1,4 milipulgadas) de espesor,

y el espesor de película de la capa transparente endurecida es de 25,4 a 76,2 μm (1 a 3 milipulgadas), en especial de 35,56 a 60,96 μm (1,4 a 2,4 milipulgadas).

La capa de imprimación de la presente invención así como la capa de acabado pueden aplicarse húmedo sobre húmedo. Por ejemplo, se puede aplicar la composición de revestimiento acuosa, luego se somete a flash la capa, a continuación se aplica y somete a flash la capa de acabado, por último se pueden endurecer al mismo tiempo la imprimación y la capa final. De nuevo, la capa de acabado puede incluir la capa base y la capa transparente aplicadas húmedo sobre húmedo.

Se debe entender también que con la composición de revestimiento acuosa de la presente invención son compatibles distintos tipos de capas de acabado. Entre estos distintos tipos se incluyen, pero no se limitan a, capas transparentes de un componente basadas en disolventes, capas transparentes de un componente acuosas, capas transparentes de dos componentes basadas en disolventes y capas transparentes de dos componentes acuosas. En la realización preferente, la capa final es una composición reticulante. Los polímeros conocidos en la técnica por ser útiles en las composiciones de capa base y capa transparente incluyen, sin limitación, acrílicos, vinilos, poliuretanos, policarbonatos, poliésteres, alquidas y polisiloxanos. Son preferentes los acrílicos y poliuretanos. También son preferentes las composiciones de capa base y capa transparente termoendurecibles y, con este fin, los polímeros preferentes comprenden uno o más tipos de grupos funcionales reticulantes tales como carbamato, hidroxilo, isocianato, amina, epoxi, acrilato, vinilo, silano, acetoacetato y similares. El polímero puede ser autorreticulable o, preferentemente, la composición puede incluir un reticulante tal como un poliisocianato o una resina aminoplástica del tipo descrito anteriormente.

La aplicación de las capas sobre el sustrato puede llevarse a cabo según diversas técnicas bien conocidas en la técnica. Éstas incluyen, por ejemplo, el revestimiento por pulverización, por inmersión, a rodillo, por cortina y similares. La capa galvánica se aplica preferentemente mediante electrodeposición. Para las aplicaciones automotrices, la composición de revestimiento acuosa de la invención y la capa o capas finales se aplican preferentemente mediante pulverización, en particular por métodos de pulverización electrostática. Las capas de revestimiento de una o más milipulgadas normalmente se aplican en dos o más capas, separadas por un tiempo suficiente para permitir que se evapore algún medio acuoso o con disolvente, o "flash", de la capa aplicada. El flash puede tener lugar a temperatura ambiente o elevada, por ejemplo puede utilizarse calor radiante. Las capas descritas se endurecen preferentemente con calor. Las temperaturas de endurecimiento son preferentemente de entre 70°C y 180°C, en particular de 170°C a 200°C, para una composición que incluye un catalizador ácido desbloqueado, o de 240°C a 325°C para una composición que incluye un catalizador ácido bloqueado. Los tiempos típicos de endurecimiento a estas temperaturas oscilan entre 15 y 60 minutos, y preferentemente se elige la temperatura que permita un tiempo de endurecimiento de 15 a 30 minutos. En una realización preferente, el sustrato revestido es una carrocería o parte de la misma. Las capas tal como se aplican pueden tener de 0,5 milipulgadas (12,7 μm) a 3 milipulgadas (76,2 μm) secas, y se aplica un número suficiente de capas para producir el espesor del revestimiento final deseado.

Después de haber preparado el sustrato tal como se describe anteriormente, éste se somete a una Prueba de Picado por Arenilla. De acuerdo con la Prueba de Picado por Arenilla, el sustrato se enfría a -20°C durante al menos una hora antes de la prueba. Entonces se coloca en una máquina de pruebas en posición vertical, a 90 grados del paso de arenilla. A continuación se soplan tres pintas de arenilla sobre el sustrato con una presión de aire de 482 kPa (70 PSI). La arenilla es preferentemente gravilla para carreteras desgastada, no piedra caliza o roca molida, que pasaría por un tamiz de paso de 5/8" al molerla, pero que quedaría retenida en un tamiz de 3/8". Se emplea preferentemente un granulómetro de Q-Panel Lab Products. Se analiza entonces el sustrato utilizando un software de imágenes y un escáner. Se escanea el sustrato y el software de imágenes mide el porcentaje de pérdida de película de pintura de la superficie del sustrato. En la realización preferente, el porcentaje de pérdida película de pintura descrito posteriormente se obtuvo mediante el escaneo del sustrato como dibujo en blanco y negro en una HP Scanjet 4c a una resolución de 75 dpi y un contraste de 125 (en una escala del 0 al 250). La HP Scanjet 4c empleó un software HP DeskScan II V2.4 para realizar el escaneo. La imagen escaneada del sustrato se analizó entonces con el software Visilog 5.1 disponible de Noesis Vision, Inc. El análisis se realizó en un área de 12,5 por 6,8 cm de sustrato. Se calculó el porcentaje de pérdida de película de pintura mediante la rutina "Area" del software. El software calcula el porcentaje de pérdida de película de pintura basándose en el número de píxeles oscuros contra el número total de píxeles (aprox. 74.000). Como alternativa, el sustrato puede ser evaluado visualmente y medido en una escala. Por supuesto, un especialista en la materia puede cambiar el equipo o la arenilla para producir un porcentaje distinto de película de pintura dañada con la composición de revestimiento acuosa de la presente invención.

Después de haberse preparado tal como se menciona anteriormente, el sustrato tiene una pérdida película de pintura del 0,05 al 0,8 por ciento según la Prueba de Picado por Arenilla. La película de pintura perdida tiene relación con el espesor de película de la composición de revestimiento acuosa. A medida que aumenta el espesor de película de la composición de revestimiento acuosa, disminuye la película de pintura perdida en el sustrato. De forma más específica, la película de pintura perdida se reduce de aproximadamente la mitad cuando se dobla el espesor de película de la composición de revestimiento acuosa. Por tanto, la composición de revestimiento acuosa proporciona una resistencia mejorada al picado si se compara con las imprimaciones anteriormente conocidas, al mismo tiempo que conserva otras propiedades deseables tales como el brillo, adherencia y la DOI.

Los siguientes ejemplos, que ilustran la formación de la composición de revestimiento acuosa según la presente invención y que ilustran algunas propiedades de la composición de revestimiento acuosa y de la película de pintura

ES 2 268 049 T3

producida por la composición de revestimiento acuosa tal como se aplica sobre el sustrato, y tal como se presenta aquí, pretenden ilustrar y no limitar la invención.

Ejemplos 1 y 2

La composición de revestimiento acuosa se prepara preferentemente en dos pasos. El primer paso consiste en preparar una pasta que tiene la composición indicada en la Tabla 1. La formación de la pasta permite que los pigmentos se dispersen de igual forma dentro de la composición de revestimiento acuosa. La pasta se prepara mezclando la dispersión acuosa de poliuretano con agua desionizada. Luego se añade antiespumante a la mezcla, seguido de los pigmentos blancos, inertes, rojos, negros y amarillos. Se mezcla entonces la pasta durante treinta minutos a 3.000 RPM y se muele hasta un brillo de pintura de aproximadamente 50.

TABLA 1

Componente	peso (g)
Dispersión Acuosa de Poliuretano (HD-4664)	1.298,99
Aditivos:	---
Agua Desionizada	239,42
Antiespumante	51,96
Pigmento Blanco	320,27
Pigmento Inerte	320,27
Pigmento Rojo	6,27
Pigmento Negro	1,79
Pigmento Amarillo	0,67
Total	940,65

El segundo paso consiste en preparar la composición de revestimiento acuosa de la siguiente manera. Bajo agitación, se mezcla la pasta con la dispersión acuosa adicional de poliuretano y el reticulante soluble en agua. Luego se añade el agente tensioactivo, el espesante y el agua desionizada. Se añade suficiente agua desionizada para obtener el porcentaje de sólidos deseado para la mezcla. En la Tabla 2 se muestran las cantidades relativas añadidas.

TABLA 2

Componente	peso (g)
Dispersión Acuosa de Poliuretano (HD-4664)	2.858,00
Reticulante Soluble en Agua (CYMEL 327)	593,75
Pasta (Según la Tabla 1, incluido HD-4664)	2.239,64
Aditivos:	
Agua Desionizada	1.141,75
Agente Tensioactivo	88,10
Espesante Asociativo	69,22
Total	6.990,46

ES 2 268 049 T3

La dispersión acuosa de poliuretano tiene un 50% (+/- 1%) de sólidos en peso y el reticulante soluble en agua tiene un 90% (+/- 2%) de sólidos en peso. El componente ligante representa el peso total de sólidos de la dispersión acuosa de poliuretano y del reticulante soluble en agua. Utilizando la composición mencionada en las Tablas 1 y 2 resultan 2.078,5 gramos de sólidos en la dispersión acuosa de poliuretano y 534,38 gramos de sólidos en el reticulante soluble en agua. Esto implica un 79,55% en peso para la dispersión acuosa de poliuretano y un 20,45% en peso para el reticulante soluble en agua. La composición de revestimiento acuosa tiene también 649,27 gramos en peso de pigmento, lo que produce una P/L de 0,248.

Se preparó un sustrato aplicando una capa galvánica y pulverizando el sustrato con la composición de revestimiento acuosa de la presente invención. El sustrato fue sometido a flash durante diez minutos bajo condiciones ambientales y luego durante diez minutos a 180°F (82,22°C). Luego se horneó el sustrato durante treinta minutos en una estufa a 300°F (148,88°C). Luego se revistió el sustrato con una capa base, performance white BASF Basecoat, y una capa transparente, Ureclear K BASF clearcoat.

Para el Ejemplo 1, se pulverizó 1 milipulgada de la composición de revestimiento acuosa sobre el sustrato, se sometió a flash y se endureció tal como se ha descrito anteriormente. Luego se revistió el sustrato con una capa base y una capa transparente y se sometió a flash tal como se ha descrito anteriormente. Se realizó entonces sobre el sustrato la Prueba de Picado por Arenilla y resultó en una pérdida de película de pintura del 0,38%.

Para el Ejemplo 2, se pulverizaron dos milipulgadas de la composición de revestimiento acuosa sobre el sustrato, se sometió a flash y se endureció tal como se ha descrito anteriormente. Luego se revistió el sustrato con una capa base y una capa transparente y luego se sometió a flash tal como se ha descrito anteriormente. Se realizó entonces sobre el sustrato la Prueba de Picado por Arenilla y resultó en una pérdida de película de pintura del 0,20%.

Ejemplos Comparativos 3 y 4

Se prepara una composición comparativa de imprimación acrílica preferentemente en dos pasos. El primer paso consiste en preparar una pasta que tenga la composición indicada en la Tabla 3. La formación de la pasta permite que los pigmentos se dispersen de igual forma dentro de la composición.

TABLA 3

Componente	peso (g)
Poliuretano	530,28
Agua Desionizada	1.257,61
Reticulante	255,10
Agente Tensioactivo / Antiespumante	59,40
Pigmento	822,58
Total	2.924,97

En el segundo paso se combina la pasta con el poliuretano adicional, el agua desionizada, el reticulante soluble en agua y los aditivos tal como se muestra en la Tabla 4.

CUADRO 4

Componente	peso (g)
Poliuretano	1.076,63
Polímero Acrílico	688,68
Agua Desionizada	1.461,01
Espesante / Antiespumante Asociativo	75,57
Pasta	2.924,97
Total	6.226,86

ES 2 268 049 T3

Se preparó un sustrato aplicando una capa galvánica y la composición de imprimación acrílica descrita en la Tabla 4. El sustrato fue sometido a flash durante diez minutos en condiciones ambientales y luego durante diez minutos a 82,22°C (180°F). Se horneó luego el sustrato durante treinta minutos en una estufa a 148,88°C (300°F).

5 El poliuretano presenta un 40% (+/- 1%) de sólidos en peso, el polímero acrílico el 41% (+/- 1%) de sólidos en peso y el reticulante el 98% (+/- 2%) de sólidos en peso. El componente ligante representa el peso total de sólidos del poliuretano, polímero acrílico y reticulante. Utilizando la composición mencionada en las Tablas 3 y 4, resultan 642,76 gramos de sólidos del poliuretano, 282,36 gramos de sólidos del polímero acrílico y 249,99 gramos de sólidos del reticulante. Esto implica un 63,0% en peso del poliuretano, el 27,0% en peso del polímero acrílico y el 10,0%
10 en peso del reticulante. La composición de revestimiento tiene también 822,58 gramos en peso de pigmento, lo que produce una P/L de 0,70.

Para el Ejemplo 3, se pulverizó una milipulgada de la composición de imprimación acrílica sobre el sustrato, se sometió a flash y se endureció tal como se ha descrito anteriormente. Luego se revistió el sustrato con una capa base y
15 una capa transparente y se sometió a flash tal como se ha descrito anteriormente. Se realizó entonces sobre el sustrato la Prueba de Picado por Arenilla y resultó en una pérdida de película de pintura del 0,54%.

Para el Ejemplo 4, se pulverizaron 50,8 μm (dos milipulgadas) de la composición de imprimación acrílica sobre el sustrato, se sometió a flash y se endureció tal como se ha descrito anteriormente. Luego se revistió el sustrato con una
20 capa base y una capa transparente y luego se sometió a flash tal como se ha descrito anteriormente. Se realizó entonces sobre el sustrato la Prueba de Picado por Arenilla y resultó en una pérdida de película de pintura del 0,36%.

A medida que aumentaba el espesor de película en cada uno de los ejemplos, disminuía la cantidad perdida de pintura. Sin embargo, la dispersión acuosa de poliuretano en los Ejemplos 1 y 2 reducía la cantidad de pintura perdida
25 al 47% por un incremento del espesor de película de una milipulgada. Mientras que la composición de imprimación acrílica en los Ejemplos 3 y 4 disminuía la cantidad de pintura perdida en un 33% por un incremento del espesor de película de una milipulgada. La composición de revestimiento acuosa de la presente invención, cuando se pulveriza en 2 milipulgadas, reduce el porcentaje de pérdida de película de pintura en los Ejemplos 2 y 4 en un 44%.

30 Ejemplos Comparativos 5 y 6

Se obtiene de BASF Corporation una composición de imprimación acrílica/poliéster comparativa como Smoke U28AW031. La imprimación Smoke contiene melamina-formaldehído, poliéster y acrílico. Se aplicó la imprimación
35 Smoke al sustrato y luego se revistió con una capa base, la performance white BASF Basecoat, y una capa transparente, la Ureclear K BASF clearcoat.

Se aplicó la imprimación Smoke con un espesor de 50,8 μm (2 milipulgadas) y se produjo una pérdida película de pintura del 0,50%. En comparación con el Ejemplo 2, al utilizar la composición de revestimiento acuosa de la presente
40 invención, el porcentaje de pintura perdida se redujo en un 60%.

45

50

55

60

65

REIVINDICACIONES

5 1. Composición de revestimiento acuosa libre de acrílicos para producir una película de pintura acuosa que tiene una resistencia mejorada al picado sobre un sustrato, comprendiendo dicha composición de revestimiento acuosa:

(a) una dispersión acuosa de poliuretano sustancialmente libre de codisolventes y que tiene al menos un grupo carboxilo, teniendo dicha dispersión acuosa de poliuretano una temperatura de transición vítrea de 0°C o inferior; y

10 (b) un reticulante soluble en agua reactivo frente a dichos grupos carboxilo;

en la cual dicha dispersión acuosa de poliuretano y dicho reticulante soluble en agua forman un componente ligante para dicha composición de revestimiento acuosa, comprendiendo dicho componente ligante del 60 al 90% en peso de dicha dispersión acuosa de poliuretano, con respecto al 100% en peso de dicho componente ligante, y del 10 al 40% en peso de dicho reticulante soluble en agua, con respecto al 100% en peso de dicho componente ligante.

2. Composición de revestimiento acuosa libre de acrílicos según la reivindicación 1, **caracterizada** porque dicha temperatura de transición vítrea es de -80°C a -20°C.

20 3. Composición de revestimiento acuosa libre de acrílicos según la reivindicación 1 o la reivindicación 2, **caracterizada** porque dicha dispersión acuosa de poliuretano es un producto de reacción de un poliol y un poliisocianato seleccionado de entre el grupo compuesto por poliisocianatos alifáticos, poliisocianatos alicíclicos y combinaciones de los mismos.

25 4. Composición de revestimiento acuosa libre de acrílicos según la reivindicación 3, **caracterizada** porque dicho poliol se selecciona de entre el grupo compuesto por 1,6-hexanodiol, 1-hexen-6-ol, 1-dodecanol y combinaciones de los mismos.

30 5. Composición de revestimiento acuosa libre de acrílicos según una de las reivindicaciones 1 a 4, **caracterizada** porque dicha dispersión acuosa de poliuretano tiene un peso molecular promedio en número de 1.000 a 40.000.

6. Composición de revestimiento acuosa libre de acrílicos según una de las reivindicaciones 1 a 5, **caracterizada** porque dicha dispersión acuosa de poliuretano tiene un índice de acidez de 5 a 25 mg KOH/g.

35 7. Composición de revestimiento acuosa libre de acrílicos según una de las reivindicaciones 1 a 6, **caracterizada** porque dicha dispersión acuosa de poliuretano tiene un punto de ablandamiento de 275°C a 345°C.

40 8. Composición de revestimiento acuosa libre de acrílicos según una de las reivindicaciones 1 a 7, **caracterizada** porque dicha dispersión acuosa de poliuretano tiene una carga de rotura por tracción superior a 41.368 kPa (6.000 PSI).

9. Composición de revestimiento acuosa libre de acrílicos según una de las reivindicaciones 1 a 8, **caracterizada** porque el citado reticulante soluble en agua es una resina aminoplástica.

45 10. Composición de revestimiento acuosa libre de acrílicos según la reivindicación 9, **caracterizada** porque dicha resina aminoplástica es el producto de reacción de un formaldehído y un amina seleccionada de entre el grupo compuesto por ureas, melaminas y combinaciones de las mismas.

50 11. Composición de revestimiento acuosa libre de acrílicos según una de las reivindicaciones 1 a 10, **caracterizada** porque dicho reticulante soluble en agua tiene un porcentaje en peso de no volátiles dentro del rango del 85 al 95 por ciento.

55 12. Composición de revestimiento acuosa libre de acrílicos según una de las reivindicaciones 1 a 11, **caracterizada** porque dicho reticulante soluble en agua tiene una viscosidad de 1.000 a 7.500 centipoise.

13. Composición de revestimiento acuosa libre de acrílicos según una de las reivindicaciones 1 a 12 que comprende además al menos un pigmento y dicha composición de revestimiento acuosa incluye una proporción pigmento:ligante de 0 a 0,7.

60 14. Composición de revestimiento acuosa libre de acrílicos según la reivindicación 1 que comprende además al menos un aditivo seleccionado de entre el grupo compuesto por pigmentos, agentes tensioactivos, agentes de control de fluencia y de aspecto, agentes antiespumantes y combinaciones de los mismos.

65 15. Composición de revestimiento acuosa libre de acrílicos según la reivindicación 1 que tiene un espesor de película de 12,7 a 127 μm (0,5 a 5,0 milipulgadas) de la película de pintura acuosa.

ES 2 268 049 T3

16. Composición de revestimiento acuosa libre de acrílicos según la reivindicación 1, **caracterizada** porque dicha composición de revestimiento acuosa produce una película de pintura acuosa para obtener una pérdida de película de pintura del 0,05 al 0,8 por ciento según la Prueba de Picado por Arenilla.

17. Composición de revestimiento acuosa libre de acrílicos según la reivindicación 1 que tiene un espesor de película de 12,7 a 127 μm (0,5 a 5,0 milipulgadas) de la película de pintura acuosa y una pérdida de película de pintura del 0,05 al 0,8 por ciento según la Prueba de Picado por Arenilla.

18. Composición de revestimiento acuosa libre de acrílicos según la reivindicación 17, **caracterizada** porque dicha pérdida de película de pintura disminuye a medida que el espesor de película aumenta.

19. Sustrato que incluye una película de pintura acuosa que tiene una resistencia mejorada al picado, **caracterizado** porque la película de pintura acuosa es producida por una composición de revestimiento acuosa libre de acrílicos según una de las reivindicaciones 1 a 18.

20. Sistema de pintura en capas que comprende:

un vehículo;

una capa de imprimación acuosa libre de acrílicos para su aplicación sobre dicho vehículo, comprendiendo dicha capa de imprimación libre de acrílicos;

(a) una dispersión acuosa de poliuretano sustancialmente libre de codisolventes, teniendo dicha dispersión acuosa de poliuretano una temperatura de transición vítrea de 0°C o inferior y teniendo grupos carboxilo; y

(b) un reticulante soluble en agua reactivo frente a dichos grupos carboxilo;

en la cual dicha dispersión acuosa de poliuretano y dicho reticulante soluble en agua forman un componente ligante para dicha capa de imprimación acuosa, comprendiendo dicha composición ligante del 60 al 90% en peso de dicha dispersión acuosa de poliuretano y del 10 al 40% en peso de dicho reticulante soluble en agua.

21. Sistema de pintura en capas según la reivindicación 20 que comprende además una capa de imprimación antipicado acuosa libre de acrílicos aplicada entre dicho vehículo y dicha capa de imprimación acuosa libre de acrílicos en zonas predeterminadas de dicho vehículo; comprendiendo dicha capa de imprimación antipicado acuosa libre de acrílicos:

(a) una dispersión acuosa de poliuretano sustancialmente libre de codisolventes, teniendo dicha dispersión acuosa de poliuretano una temperatura de transición vítrea de 0°C o inferior y teniendo grupos carboxilo; y

(b) un reticulante soluble en agua reactivo frente a dichos grupos carboxilo;

en el cual dicha dispersión acuosa de poliuretano y dicho reticulante soluble en agua forman un componente ligante para dicha capa de imprimación antipicado acuosa, comprendiendo dicha composición ligante del 60 al 90% en peso de dicha dispersión acuosa de poliuretano y del 10 al 40% en peso de dicho reticulante soluble en agua.

22. Sistema de pintura en capas según la reivindicación 20 ó 21, **caracterizado** porque dicha capa de imprimación antipicado acuosa tiene un espesor de película de 12,7 a 127 μm (0,5 a 5,0 milipulgadas).

23. Sistema de pintura en capas según una de las reivindicaciones 20 a 22 que comprende además una capa de acabado aplicada a dicha capa de imprimación acuosa.

24. Sistema de pintura en capas según la reivindicación 23, **caracterizado** porque dicha capa de acabado comprende además una capa base que tiene un espesor de película de 15,24 a 40,64 μm (0,6 a 1,6 milipulgadas).

25. Sistema de pintura en capas según la reivindicación 23 ó 24, **caracterizado** porque dicha capa de acabado comprende además una capa transparente que tiene un espesor de película de 35,56 a 60,96 μm (1,4 a 2,4 milipulgadas).

26. Sistema de pintura en capas según una de las reivindicaciones 20 a 25, **caracterizado** porque dicha capa de imprimación acuosa tiene un espesor de película de 12,7 a 127 μm (0,5 a 5,0 milipulgadas).

27. Sistema de pintura en capas según una de las reivindicaciones 20 a 26 que presenta una pérdida de película de pintura del 0,05 al 0,8 por ciento según la Prueba de Picado por Arenilla.