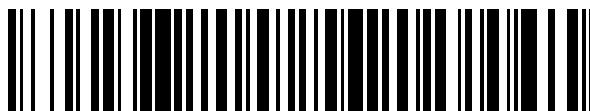


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 826 202**

51 Int. Cl.:

B05D 7/00

(2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **25.02.2014 PCT/US2014/018333**

87 Fecha y número de publicación internacional: **04.09.2014 WO14134045**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **25.02.2014 E 14708774 (6)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **14.10.2020 EP 2961538**

54 Título: **Métodos y composiciones para el recubrimiento de sustratos**

30 Prioridad:

28.02.2013 US 201313780628

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

17.05.2021

73 Titular/es:

**PPG INDUSTRIES OHIO, INC. (100.0%)
3800 West 143rd Street
Cleveland, OH 44111, US**

72 Inventor/es:

**SWARUP, SHANTI;
XU, XIANGLING;
SADVARY, RICHARD J. y
CHASSER, ANTHONY M.**

74 Agente/Representante:

FERNÁNDEZ POU, Felipe

ES 2 826 202 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

Métodos y composiciones para el recubrimiento de sustratos

5 Campo de la invención

La presente invención se refiere a los métodos para el recubrimiento de sustratos en automóviles y a las composiciones de recubrimiento usadas en los métodos. Más particularmente, la invención se refiere a (1) el recubrimiento de sustratos de automóviles con un número reducido de etapas, mientras se producen recubrimientos que cumplen con los estándares comerciales de apariencia y propiedades físicas y químicas y (2) las composiciones del recubrimiento que hacen esto posible.

Antecedentes de la invención

15 Los recubrimientos de automóviles comerciales, es decir, los recubrimientos para camiones y coches de pasajeros, requieren muchas etapas de aplicación y procesamiento. Típicamente, una capa de imprimación para proporcionar resistencia a la corrosión, se aplica al cuerpo del automóvil mediante electrodeposición y luego se cura calentándola en un horno. El cuerpo del automóvil se pasa luego a una estación de recubrimiento donde se aplica una superficie de imprimación para proporcionar un recubrimiento pigmentado, grueso y pesado que proporciona protección contra el daño de las piedras de la carretera y también protege a la capa de imprimación electrodepositada de la luz ultravioleta que puede deteriorar a la capa de imprimación. La capa superficial de imprimación se cura con calor separadamente. A continuación, se aplica una capa base colorante a la capa superficial de imprimación curada. La capa base se deriva típicamente de una composición a base de agua que comprende un polímero, típicamente un poliol (meta)acrílico y un agente de curado de melamina. La capa base se deshidrata típicamente a 80-85 °C aproximadamente, pero no se cura. Una capa transparente no pigmentada, llamada barniz, se aplica a la capa base deshidratada. El barniz tiene una composición curable y el color compuesto más el recubrimiento transparente se curan en una sola etapa a 140-150 °C aproximadamente. Este es el caso incluso, si el barniz es curable a temperaturas más bajas, como las capas transparentes que se basan en el curado con hidroxil-isocianato, porque la composición de la capa base con el agente de curado de melamina requiere temperaturas más altas para el curado.

Ha habido intentos de reducir las etapas de recubrimiento y curación requeridas en una línea de recubrimiento de automóviles. En consecuencia, la formación de las capas base ha mejorado de manera que proporcionan resistencia a las astillas de piedra y las propiedades de protección ultravioleta, permitiendo la eliminación de la capa superficial de imprimación y al mismo tiempo proporcionando la estética de color necesaria para la capa colorante de acabado del automóvil. La solicitud de patente del Reino Unido GB 2 401 563 A describe un método para aplicar un recubrimiento multicapa a un sustrato que comprende una capa base y un barniz, en donde el barniz comprende un látex acrílico de poliuretano disperso en agua.

Sin embargo, existe un problema ya que la capa de la capa base solo se deshidrata, pero no se cura antes de la aplicación del barniz. La capa base no curada o parcialmente curada no tiene suficientes propiedades de "retención", es decir, los solventes del barniz pueden migrar a la capa base afectando negativamente la orientación del pigmento en la capa base. Además, la falta de cura puede afectar negativamente la adhesión entre las capas. La capa base podría curarse antes de la aplicación del barniz, pero esto añadiría otra etapa consumidora de energía en el proceso de recubrimiento.

La presente invención proporciona una solución a estos problemas, proporcionando una composición de la capa base que se cura a través de la etapa de deshidratación dando como resultado un alto grado de curado antes de que se aplique el barniz. Dado que la capa base tiene un alto grado de curado, esto permite que el barniz se cure a una temperatura más baja.

50 Resumen de la invención

La presente invención proporciona una composición de recubrimiento termoestable acuosa que comprende:

55 (a) una fase continua que comprende agua, y

(b) una fase dispersa que comprende:

60 (i) pigmentos;

(ii) partículas poliméricas que contienen funcionalidad de ácido carboxílico preparadas a partir de la polimerización de una mezcla de compuestos etilénicamente insaturados que incluye

-un poliuretano etilénicamente insaturado y

65 -monómeros etilénicamente insaturados que comprenden de:

(A) 2 a 30 por ciento en peso de un monómero multietilénicamente insaturado, el porcentaje en peso se basa en el peso total de los monómeros etilénicamente insaturados; y

(iii) una policarbodiimida.

La invención también proporciona un método para aplicar un recubrimiento multicapa a un sustrato que comprende:

(a) aplicar, sin la aplicación de un recubrimiento superficial de imprimación intermedio, una composición de capa base que contiene un pigmento colorante directamente al recubrimiento de imprimación electrodepositado curado que se adhiere al sustrato para formar una capa de capa base colorante curable, y

(b) aplicar una composición de un recubrimiento no pigmentado curable a la capa de capa base para formar una capa de recubrimiento clara o transparente sobre la capa de capa base, en donde la capa de capa base se forma depositando una composición acuosa curable como se definió anteriormente.

Breve descripción de los dibujos

La Figura es un diagrama de bloques esquemático de una línea de recubrimiento en una planta de ensamblaje de automóviles que ilustra las características del método de la invención.

Descripción detallada

Como se usa en la presente descripción, cualquier intervalo numérico mencionado pretende incluir todos los sub-intervalos incorporados en el mismo. Por ejemplo, un intervalo de 1" a 10" pretende incluir todos los sub-intervalos entre el valor de 1 y el valor máximo mencionado de 10, es decir, que tengan un valor mínimo igual o mayor que 1 y un valor máximo igual o inferior a 10.

Además, el término "polímero", tal como se usa en la presente, se refiere a oligómeros y tanto a homopolímeros como a copolímeros. A menos que se indique de cualquier otra manera, como se usa en descripción y en las reivindicaciones, los pesos moleculares son pesos moleculares promedio en número como se indica con "Mn" o pesos moleculares promedio en peso como se indica con "Mw", ambos obtenidos por cromatografía de permeación en gel mediante el uso de estándares de poliestireno de una manera reconocida en la técnica. El término (meta)acrilatos se refiere tanto a los acrilatos como a los metacrilatos.

La Figura representa esquemáticamente una línea de recubrimiento 1 usada en una planta de ensamblaje de automóviles.

Los sustratos útiles 2 que pueden recubrirse de acuerdo con el método de la presente invención incluyen los sustratos metálicos que pueden usarse para fabricar vehículos automotores, tales como automóviles, camiones y tractores. Los sustratos pueden tener cualquier forma, pero en una modalidad se encuentran en forma de componentes del cuerpo de los automóviles tales como carrocerías (bastidor), capós, puertas, guardabarros, parachoques y/o el conjunto de componentes internos para los vehículos automotores.

Con referencia a la Figura, un sustrato metálico 2 se pasa a una estación de electrodeposición 4, donde se electrodeposita una composición de recubrimiento sobre el sustrato metálico 2. Los recubrimientos de electrodeposición adecuados son el ED 6280 y el ED 7000, disponibles comercialmente en PPG Industries. Los métodos útiles de electrodeposición y las composiciones de recubrimiento por electrodeposición incluyen composiciones de recubrimiento electrodepositables convencionales aniónicas o catiónicas, como los recubrimientos a base de epoxi o poliuretano. Los recubrimientos electrodepositables adecuados se describen en las patentes de EE.UU. núms. 4,933,056; 5,530,043; 5,760,107; y 5,820,987. La capa de recubrimiento por electrodeposición se cura en un horno 6, antes de su posterior procesamiento. Las condiciones de curación son típicamente de 175 a 205 °C, durante 20 a 60 minutos.

A diferencia de muchas líneas de recubrimiento convencionales, la línea de recubrimiento de la invención no incluye una zona de superficie de imprimación para la aplicación, curado y/o lijado de la superficie de imprimación. Al eliminar la necesidad de una superficie de imprimación, también puede eliminarse el equipo de recubrimiento requerido para la aplicación de la superficie de imprimación, por ejemplo, las cabinas de recubrimiento, los aplicadores de recubrimiento, los hornos de secado, el equipo de lijado y el equipo de rociado. Adicionalmente, la eliminación de la superficie de imprimación también acelera el proceso general de recubrimiento y reduce el espacio en el suelo y los requisitos de energía necesarios para recubrir el sustrato 2.

Una capa de capa base se aplica directamente a la capa de recubrimiento electrodepositada en una zona de la capa base 20 que comprende una o más estaciones de recubrimiento. La zona de la capa base 20 se encuentra aguas abajo y adyacente al horno de electrodeposición 6. La primera estación de la capa base 8 tiene uno o más aplicadores convencionales 22, por ejemplo, aplicadores de campana o pistola, conectados o en comunicación de flujo con una fuente 24 de una primera composición de la capa base. La primera composición de la capa base puede aplicarse, por ejemplo, pulverizada, sobre el sustrato 2 mediante uno o más aplicadores 22 en la primera estación de la capa base

8 en uno o más pases de pulverización para formar una primera capa de la capa base sobre el sustrato 12. Como se describirá con más detalle más abajo, la primera composición de la capa base es una composición acuosa que comprende un aglutinante resinoso que se cura durante la deshidratación de la capa de capa base y una composición de pigmento colorante que comprende uno o más pigmentos colorantes. Típicamente, cuando se aplica más de una
5 capa de capa base al sustrato, la primera composición de la capa base no contendrá un pigmento de efecto de color como las escamas de aluminio o las micas recubiertas con óxido metálico. Estos pigmentos de efecto de color se aplicarán en una segunda capa de capa base. Sin embargo, cuando sólo se aplica una capa de capa base al sustrato, los pigmentos de efecto de color pueden estar contenidos en la composición de la capa base.

10 Un dispositivo de secado opcional, tal como un horno 10 o un tanque de orear, pueden localizarse aguas abajo y/o adyacente a la primera estación de la capa base 8 para, opcionalmente, deshidratar y curar la primera capa de capa base. En una modalidad, no hay deshidratación de la composición de la primera capa base aplicada antes de la aplicación de la composición de la segunda capa base que se describe más abajo. Sin embargo, cuando solo se aplica una capa de capa base al sustrato, la capa de capa base se deshidrata antes de la aplicación del barniz. Típicamente,
15 la deshidratación de la primera capa de capa base será a una temperatura de la temperatura ambiente a 90 °C, generalmente 50-80°C.

Una segunda estación de la capa base 12 puede localizarse aguas abajo y/o adyacente a la primera estación de la capa base 8 y puede tener uno o más aplicadores convencionales 26, por ejemplo, aplicadores de campana o pistola, conectados y en comunicación de flujo con una fuente 28 de una segunda composición de la capa base descrita con más detalle más abajo. La segunda composición de la capa base puede aplicarse, por ejemplo, pulverizada, sobre la primera composición de la capa base mediante uno o más aplicadores 26 en uno o más pases de pulverización, para formar una segunda capa de capa base sobre la primera capa de capa base. En una modalidad, la segunda
20 composición de la capa base se aplica "húmedo sobre húmedo" sobre la primera capa de capa base, es decir, no hay deshidratación de la primera composición de la capa base aplicada antes de la aplicación de la segunda composición de la capa base. Por lo tanto, una capa base compuesta multicapa se puede formar mediante la segunda capa de capa base aplicada sobre la primera capa de capa base. Como se describe con más detalle más abajo, la segunda composición de la capa base es una composición acuosa que comprende un aglutinante resinoso que se cura durante la deshidratación de la capa de capa base y puede ser igual o diferente que el aglutinante resinoso presente en la primera composición de la capa base. La segunda composición de la capa base también incluye una segunda
25 composición de pigmento que puede ser igual o diferente a la primera composición de pigmento.

Un dispositivo de secado convencional, tal como un horno 14, se encuentra aguas abajo y/o adyacente a la segunda estación de recubrimiento 12 y/o a la primera estación de la capa base 8 donde las capas base pueden secarse y curarse. La segunda capa de capa base se puede deshidratar y curar por separado cuando la primera capa de capa base se ha deshidratado y curado previamente. Típicamente, la deshidratación de la segunda capa de capa base será a una temperatura de la temperatura ambiente a 90 °C, generalmente 50-80 °C. Alternativamente, cuando la segunda
35 capa de capa base se aplica mojado sobre mojado a la primera capa de capa base, ambas capas de capa base se pueden deshidratar y curar simultáneamente a una temperatura ambiente de 90 °C, generalmente 50-80 °C.

Después de que la o las capas de capa base se ha deshidratado y curado, se pueden aplicar una o más capas de barniz convencional sobre la o las capas de la capa base en una estación de barniz 16. La estación de barniz incluye uno o más aplicadores convencionales 30 (por ejemplo, aplicadores de campana) conectados y en comunicación de flujo con una fuente 32 de la composición de barniz. La composición de barniz no está pigmentada y contiene
40 ingredientes resinosos que se disuelven en un diluyente que puede ser un solvente orgánico o puede ser una mezcla de solventes orgánicos y agua. En la modalidad mostrada en la Figura 1, un horno 18 se encuentra aguas abajo y/o adyacente a la estación de barniz 16 para curar la capa transparente o clara. En dependencia de los ingredientes resinosos en la composición de barniz, el curado ocurre típicamente, a una temperatura de 80-150 °C durante un período de 20 a 40 minutos. Las composiciones de barniz son conocidas en la técnica para aplicaciones automovilísticas. Tales composiciones se describen en las patentes de EE.UU. núms. 4,650,718; 5,814,410; 5,891,981 y el documento WO 98/14379. Las composiciones de barniz para automóviles están disponibles comercialmente en PPG Industries bajo las marcas registradas NCT, DIAMOND COAT y CERAMICLEAR.

Como se usa en la presente, "curar" significa que los componentes resinosos de las capas de recubrimiento están sustancialmente reticulados, como se evidencia por el logro de las propiedades químicas y físicas necesarias para los recubrimientos de calidad de los automóviles. El curado o el grado de curado se puede determinar mediante un análisis térmico mecánico dinámico (DMTA) mediante el uso de un analizador de polímeros DMTA de los Laboratorios MK III, realizado bajo nitrógeno. En consecuencia, curar significa un grado de curado de al menos 50, como al menos 85, y
55 al menos 90 por ciento de la reticulación completa determinado por el análisis mencionado anteriormente.

Las composiciones acuosas curables que son útiles en el método de la invención comprenden una dispersión de las partículas poliméricas en una fase acuosa continua. Las partículas poliméricas se preparan a partir de la polimerización de una mezcla de compuestos etilénicamente insaturados, que incluyen monómeros etilénicamente insaturados que comprenden al menos un monómero multietilénicamente insaturado.
60

65

La dispersión de las partículas poliméricas se puede realizar mediante técnicas convencionales de polimerización en emulsión de petróleo en agua, típicamente hasta un contenido de sólidos de 20 a 50 por ciento en peso. La polimerización puede realizarse mediante el uso de aditivos convencionales tales como emulsionantes, coloides protectores, iniciadores de radicales libres y agentes de transferencia en cadena. Generalmente, la policarbodiimida se añade después de la polimerización. Las partículas poliméricas tienen un tamaño medio de partícula (diámetro) de 40 a 250 nanómetros.

Los monómeros multietilénicamente insaturados son típicamente, monómeros dietilénicamente o trietilénicamente insaturados. Los monómeros adecuados incluyen los divinilos aromáticos como el divinil benceno, los diacrilatos y dimetacrilatos de dioles de C2-24 como el hexanodiol, la divinil etilen urea y otras divinilureas, y los compuestos de dialilo y trialilo como el ftalato de dialilo e isocianurato de trialilo. La cantidad de monómeros multietilénicamente insaturados es de 2 a 30 por ciento en peso basado en el peso total del monómero etilénicamente insaturado. La inclusión de tales monómeros provoca la reticulación entre las cadenas principales del polímero, lo cual es importante porque dicha reticulación permite que la capa base retenga el barniz aplicado subsecuentemente para que no se extienda en la capa base y afecte negativamente la apariencia y las propiedades físicas. Cantidades inferiores al 2 por ciento en peso proporcionan una reticulación insuficiente, mientras que las cantidades superiores al 30 por ciento también son indeseables porque la composición se vuelve muy viscosa y dificulta el proceso.

Además de los monómeros multietilénicamente insaturados mencionados anteriormente, los ésteres alquílicos del ácido (met)acrílico se usan generalmente en la preparación de las partículas poliméricas. Típicamente, estos monómeros contienen desde al menos 4, como 4 a 10 átomos de carbono, y al menos 6, como 6 a 10 átomos de carbono en el grupo alquilo. Estos monómeros están presentes típicamente en cantidades de 4 a 40 por ciento en peso basado en el peso total de monómeros etilénicamente insaturados. Estos monómeros proporcionan bajas temperaturas de transición vítrea (Tg) en las capas de la capa base curadas, lo cual es conveniente debido a la resistencia a las piedras del camino y las astillas. Son convenientes Tgs menores de 25 °C.

La Tg se puede medir en una película curada de las partículas poliméricas por Colorimetría Diferencial de Barrido (velocidad de calentamiento de 10 °C/minuto con la Tg tomada en el primer punto de inflexión). Los ejemplos de monómeros adecuados incluyen acrilato de isooctilo, acrilato de 4-metil-2-pentilo, acrilato de 2-metil-butilo, acrilato de isoamilo, acrilato de sec-butilo, acrilato de n-butilo, acrilato de 2-etilhexilo, metacrilato de isodecilo, acrilato de isononilo, acrilato de isodecilo y similares, incluidas las mezclas de los mismos.

También se pueden usar otros monómeros etilénicamente insaturados, tales como los ésteres hidroxialquílicos del ácido (met)acrílico como (meta)acrilato de hidroxietilo e hidroxipropilo; ésteres alquílicos del ácido (met)acrílico que tienen de 1 a 2 átomos de carbono en el grupo alquilo tal como (met)acrilato de metilo; los monómeros que contienen grupos ácidos tales como ácido (met)acrílico; y los monómeros aromáticos de vinilo tales como estireno y vinil tolueno. Las cantidades de 0 a 60 por ciento son típicas.

Aparte de los monómeros etilénicamente insaturados, se usa un poliuretano etilénicamente insaturado. Estos materiales pueden prepararse mediante la reacción de un poliisocianato, generalmente un diisocianato con un poliol, un poliol tal como un diol que contiene grupos de ácido carboxílico, opcionalmente otro poliol que tiene un peso molecular promedio en número de 60 a 10 000 y un grupo hidroxilo que contiene un monómero etilénicamente insaturado.

Entre los poliisocianatos que pueden usarse están los diisocianatos alifáticos, incluyendo los cicloalifáticos, tales como diisocianato de tetrametileno, diisocianato de 2,2,4-trimetilhexano, diisocianato de hexametileno, diisocianato de lisina, así como diisocianatos alicíclicos, tales como diisocianato de 1,4-ciclohexileno, diisocianato de 4,4'-dicrolohexilmetano, diisocianato de isofozona y similares.

Como polioles pueden usarse los glicoles de bajo peso molecular, los glicoles de alto peso molecular, tales como los polioles de poliéter y similares individualmente, o mezclas de glicoles de alto peso molecular y glicoles de bajo peso molecular.

Los ejemplos de glicoles de bajo peso molecular son etilenglicol, dietilenglicol, trietilenglicol, 1,2-propilenglicol, 1,3-butilenglicol, tetrametilenglicol, hexametilenglicol y similares, que pueden usarse individualmente o en mezclas.

Los ejemplos de poliglicoles de alto peso molecular son polietilenglicol, polipropilenglicol, politetrametilenglicol y similares.

Los ejemplos de polioles que contienen grupos de ácido carboxílico son ácido 2,2-dimetilol propiónico, ácido 2,2-dimetilol butírico, ácido 2,2-dimetilol valérico y similares. Típicamente, los polioles que contienen grupos de ácido carboxílico están presentes en cantidades de 5 a 30 por ciento en peso basado en el peso de los sólidos de resina del poliuretano etilénicamente insaturado. El valor ácido del poliuretano etilénicamente insaturado es típicamente de aproximadamente 20 a 60 basado en los sólidos de resina del poliuretano etilénicamente insaturado.

Los ejemplos de monómeros etilénicamente insaturados que contienen grupos hidroxilo son los (met)acrilatos tales como (met)acrilato de 2-hidroxietilo, (met)acrilato de hidroxipropilo, (met)acrilato de hidroxibutilo y similares.

También pueden usarse compuestos alílicos tales como alcohol alílico.

La reacción de síntesis de la resina de poliuretano etilénicamente insaturado puede llevarse a cabo con uno o más de los monómeros acrílicos, tales como (met)acrilato de 2-etilhexilo que actúa como un solvente reactivo. También, puede usarse un solvente orgánico no reactivo que es inactivo frente al grupo isocianato y que tiene una alta compatibilidad con el agua, tal como dioxano, acetona, metiletilcetona, metilisobutilcetona, N-metil pirrolidona, tetrahidrofurano y similares.

Las proporciones de los reactantes que contienen grupos hidroxilo pueden cambiarse de diversas maneras, pero la relación equivalente entre los grupos isocianato y los grupos hidroxilo en todos los componentes es de 1:1 a 1:1,5, como 1:1 a 1:1,3. La cantidad del monómero etilénicamente insaturado que contiene grupos hidroxilo puede ser 0,01-1, generalmente 0,02-0,8 equivalente a 1 equivalente del grupo isocianato.

La preparación de la resina de poliuretano etilénicamente insaturado no se limita a un solo método, y el diisocianato, un polioliol, un diol que contiene un grupo carboxilo y un monómero insaturado etilénico que contiene un grupo hidroxilo pueden reaccionar simultáneamente, o la resina puede prepararse mediante un método de reacción con múltiples etapas. En este último caso, un diisocianato se hace reaccionar con una parte del polioliol y un diol que contiene un grupo carboxilo para sintetizar un prepolímero que tiene el extremo isocianato, y después el resto del polioliol y un monómero insaturado etilénico que contiene un grupo hidroxilo reaccionan con el prepolímero. Generalmente, la reacción se puede llevar a cabo a la temperatura de 40-180 °C, normalmente 60-130 °C.

Para acelerar la reacción, pueden usarse los catalizadores generalmente usados en las reacciones convencionales de uretano, tales como trietilamina, N-etilmorfolina, trietildiamina y similares, así como también catalizadores de tipo estaño, como dilaurato de dibutilestaño, dilaurato de dioctilestaño y similares. Además, para revertir la polimerización de un compuesto insaturado etilénico durante la reacción de uretano, puede usarse hidroquinona, éter monometílico de hidroquinona, p-benzoquinona y similares.

Para mejorar la estabilidad de la dispersión, las partículas poliméricas pueden contener un grupo de sales de amina. Típicamente, este puede incorporarse a la partícula formando la sal de amina del ácido asociado, con el poliuretano etilénicamente insaturado. Los grupos ácidos pueden ser neutralizados al menos parcialmente, es decir, al menos 30 por ciento del equivalente de la neutralización total, mediante una base inorgánica como hidróxido de sodio o una amina, particularmente una amina volátil. Los ejemplos de aminas adecuadas son amoníaco, dimetilamina, trimetilamina, monoetanolamina y dimetiletanolamina. Por funcionalidad del ácido carboxílico se entiende el ácido carboxílico así como también las sales del mismo.

Los poliuretanos etilénicamente insaturados comprenden típicamente, de 30 a 60 por ciento en peso de los compuestos etilénicamente insaturados, usados en la preparación de las partículas poliméricas y los monómeros etilénicamente insaturados comprenden de 40 a 70 por ciento en peso de los compuestos etilénicamente insaturados; los porcentajes en peso se basan en el peso total de los compuestos etilénicamente insaturados.

Las composiciones del recubrimiento acuosas termoestables además contienen una policarbodiimida dispersable en agua, que es reactiva con la funcionalidad del ácido carboxílico de las partículas poliméricas durante la deshidratación y la volatilización de aminas de la o las capas base para formar un recubrimiento reticulado.

"Dispersable en agua" y términos similares, cuando se usan junto con carbodiimida, se refieren a la carbodiimida disuelta o dispersa en la fase acuosa. Para utilizar ciertas carbodiimidias en la presente invención, puede ser necesario modificar las carbodiimidias para fabricarlas dispersables en agua.

Las técnicas para modificar las carbodiimidias y fabricarlas dispersables en agua se conocen bien en la técnica.

Entre los reticuladores de carbodiimida dispersables en agua adecuados se incluye un análogo dinitrógeno alifático y/o cicloalifático del ácido carbónico de estructura generalizada: $RN=C=NR_i$ donde R y R_i son independientemente grupos alifáticos o cicloalifáticos. Los grupos alifáticos pueden comprender de 1-6 átomos de carbono. Los ejemplos incluyen dibutil carbodiimida y dicitclohexil carbodiimida. Además, se pueden usar reticuladores de carbodiimida oligoméricos o poliméricos. En el documento US 2009/0246393A1 se describen ejemplos de tales materiales.

La preparación de reticuladores de carbodiimida dispersables en agua es bien conocida en la técnica. Los reticuladores de carbodiimida dispersables en agua adecuados se pueden preparar incorporando cantidades pequeñas de una amina tal como dimetil aminopropilamina y un sulfato o sulfonato de alquilo en la estructura de la carbodiimida. También pueden prepararse carbodiimidias dispersables en agua adecuadas incorporando óxido de polietileno u óxido de polipropileno en la estructura de la carbodiimida.

Las carbodiimidas adecuadas dispersables en agua están disponibles comercialmente. Por ejemplo, UCARLINK XL-29SE, XL-20 está disponible comercialmente en Carbide Union y la CARBODILITE V02-L2 está disponible comercialmente en Nisshinbo Industries, Inc.

5 La relación equivalente de carbodiimida a ácido carboxílico es típicamente de 0,5 a 1,5:1, como de 0,8 a 1,2:1. La cantidad de carbodiimida dispersa en el medio acuoso puede ser de al menos 1 por ciento en peso, como de 1 a 50 por ciento, típicamente de 5 a 25 por ciento en peso basado en el peso de los sólidos de resina de la composición acuosa curable.

10 Además de los componentes anteriores, la composición acuosa curable también contiene componentes colorantes, como pigmentos orgánicos e inorgánicos, incluyendo pigmentos de efecto de color como las escamas de aluminio y las micas recubiertas con óxido metálico. Los pigmentos están típicamente presentes en las composiciones acuosas curables de manera que la relación de pigmento a resina es de 0,02 a 1,5:1 y normalmente el pigmento está presente en la composición en cantidades de 2 a 70 por ciento en peso basado en el peso total de la composición.

15 Otros ingredientes opcionales como colorantes, agentes humectantes, antiespumantes, agentes de nivelación, rellenos, plastificantes, fungicidas y solventes pueden estar presentes también en la composición acuosa curable. Estos ingredientes opcionales pueden estar presentes en cantidades de hasta 20 por ciento en peso, basado en el peso total de la composición acuosa curable.

20 La composición acuosa curable puede formularse mezclando la dispersión de las partículas poliméricas y la polycarbodiimida con los otros ingredientes con un mezclado de bajo cizallamiento. La composición puede aplicarse al sustrato mediante técnicas convencionales como la pulverización, el cepillado y el recubrimiento con rodillo. El sustrato recubierto se seca luego a temperatura ambiente, es decir, 20-25 °C, o puede calentarse a 90 °C para curar la composición. El tiempo de curado puede variar en dependencia de la temperatura y la humedad relativa. Los tiempos de curado son de 5 a 120 minutos típicamente.

EJEMPLOS

30 Los siguientes ejemplos ilustran la invención y no deben considerarse como limitantes de la invención por sus detalles. Todas las partes y porcentajes en los Ejemplos, así como también en el resto de la descripción, son en peso a menos que se indique de otra forma.

35 Los siguientes Ejemplos muestran la preparación de varias redes cristalinas (es decir, una fase continua que comprende agua y una fase dispersa que comprende partículas poliméricas) que se usaron en la formulación de las composiciones de la capa base.

Ejemplo A' (Poliuretano)

40 Se preparó una mezcla que contenía un prepolímero de acrilato de poliuretano mediante la adición de 100 g de acrilato de 2-etilhexilo (EHA), 79,2 g de metacrilato de hidroxietilo, 81,6 g de ácido dimetilolpropiónico, 1,5 g de 2,6-di-ter-butil 4-metilfenol, 0,8 g de fosfito de trifenilo, 4 g de trietilamina y 0,8 g de dilaurato de dibutil estaño en un matraz de cuatro cuellos de fondo redondo equipado con un termopar, agitador mecánico y condensador y calentando a 90 °C para obtener una solución homogénea. Luego se añadieron 405,5 g de politetrahidrofurano con un peso molecular de 1000.

45 A esta mezcla a 90 °C, se añadieron 225,4 g de diisocianato de isoforona durante 90 minutos. El contenedor de isocianato se enjuagó con 20,0 g de EHA. La mezcla de reacción se agitó a 90 °C hasta que todos los grupos de isocianato reaccionaron. Luego se añadieron 454,0 g de EHA y 72,5 g de monometil éter de propilenglicol y se dejó enfriar a temperatura ambiente.

Ejemplo A

Látex Acrílico de Poliuretano

55 Para el control, se preparó un látex acrílico de poliuretano con 5,5% de monómero multi-etilénicamente insaturado de la siguiente manera:

En un matraz de cuatro cuellos, de fondo redondo, equipado con un termopar, agitador mecánico y condensador y calentado a 33 °C, se cargaron diez (20,0) g de Aerosol OT-75 (surfactante de Cytec Industries), 14,0 g de dimetil etanolamina, 369 g de una mezcla preparada de poliuretano/EHA del Ejemplo A', 14,5 g de diacrilato de 1,6-hexanodiol, 97,0 g de metacrilato de metilo y 711 g de agua desionizada para obtener una solución homogénea. A continuación, se cargaron en el matraz 0,45 g de hidroperóxido de t-butilo y 18,6 g de agua desionizada y se mezclaron durante 10 minutos. Después de eso, se cargaron 0,009 g de sulfato de amonio ferroso, 0,45 g de metabisulfito de sodio y 18,6 g de agua desionizada durante 30 minutos. Durante esta carga, se esperaba una exotermia. Después del pico exotérmico, el sistema se mantuvo a 65 °C durante 1 hora. Después de enfriarse a 45 °C, se cargaron en el matraz 4,3 g de actida MBS (biocida de Thor GmbH), 0,23 g de FOAMKILL 649 (antiespumante de Crucible Chemical Co.) y 9,6 g de agua desionizada y se mezclaron durante 15 minutos.

Ejemplo B

5 Se preparó un látex acrílico de poliuretano que contenía 32,7 por ciento en peso de diacetona acrilamida (DAAM) y 5,1 por ciento en peso de diacrilato de 1,6-hexanodiol, los porcentajes en peso se basan en el peso total de monómeros etilénicamente insaturados, de la siguiente manera:

10 En un matraz de cuatro cuellos y fondo redondo, equipado con un termopar, agitador mecánico y condensador y calentado a 33 °C se cargaron siete (7,0) g de Aerosol OT-75, 10,0 g de Sipomer PAM 200 (monómero acrílico funcional de Solvay-Rhodia), 10,0 g de hidróxido de amonio al 28 %, 369 g de la mezcla de poliuretano/acrilato preparada (ejemplo anterior), 13,7 g de diacrilato de 1,6-hexanodiol, 22,0 g de metacrilato de metilo, 88,0 g de diacetona acrilamida y 1245,4 g de agua desionizada para obtener una solución homogénea. A continuación, se cargaron en el matraz 0,45 g de hidroperóxido de t-butilo y 18,6 g de agua desionizada y se mezclaron durante 10 minutos. Después de eso, se cargaron 0,009 g de sulfato de amonio ferroso, 0,45 g de metabisulfito de sodio y 18,6 g de agua desionizada durante 30 minutos. Durante esta carga, se esperaba una exotermia. Después del pico exotérmico, el sistema se mantuvo a 65 °C durante 1 hora. Después de enfriarse a 45 °C, se cargaron en el matraz 4,3 g de actícida MBS, 0,23 g de FOAMKILL 649 y 9,6 g de agua desionizada y se mezclaron durante 15 minutos.

Ejemplos 1-4

20 Se prepararon cuatro (4) composiciones de la capa base a partir de la siguiente mezcla de ingredientes:

| Componentes | Partes en peso de los componentes | | | |
|---|-----------------------------------|--------|--------|--------|
| | Ej. 1 (Control) | Ej. 2 | Ej. 3 | Ej. 4 |
| Látex acrílico de poliuretano del Ejemplo A | 126,83 | 179,14 | 147,72 | 113,69 |
| Carbodilite V-02-L2 ¹ | --- | 15,00 | 30,00 | 62,50 |
| Uretano diol ² | 6,92 | 6,92 | 6,92 | 6,92 |
| ByK 348 ³ | 0,44 | 0,44 | 0,44 | 0,44 |
| ByK 032 ³ | 1,73 | 1,73 | 1,73 | 1,73 |
| P-1000E ⁴ | 5,06 | 5,06 | 5,06 | 5,06 |
| Resimene HM2608 ⁵ | 22,20 | --- | --- | --- |
| Agua desionizada | 34,90 | 30,26 | 31,20 | 36,30 |
| Tinuvin 1130 ⁶ | 2,60 | 2,60 | 2,60 | 2,60 |
| DMEA al 50 % ⁷ | 0,01 | 0,01 | 0,01 | 0,01 |
| Tinte blanco ⁸ | 225,58 | 225,58 | 225,58 | 225,58 |
| Byketol WS ³ | 11,25 | 11,25 | 11,25 | 11,25 |
| Surfynol 104E ⁹ | 11,52 | 11,52 | 11,52 | 11,52 |
| TOTAL | 449,04 | 489,51 | 474,03 | 477,60 |

¹Reticulador de policarbodiimida, disponible comercialmente en Nisshinbo.

²Poliuretano diol preparado al reaccionar 1 mol de Jeffamine D-400 (de Huntsman Chemical Co.) con 2 moles de carbonato de etileno a 130 °C. Véase la patente de Estados Unidos núm. 7 288 595.

³Aditivos disponibles de Byk Chemie.

55 ⁴Poliglicol P-1000E, disponible comercialmente de Dow Chemical.

⁵Agente de curado de melamina disponible comercialmente de INEOS Melamines.

⁶Absorbente UV disponible comercialmente de Ciba-Geigy AG.

⁷Solución acuosa de 7Dimetiletanolamina al 50 %.

60 ⁸Pasta de tinte blanco que consiste de 61 % de TiO₂ disperso en una mezcla polimérica acrílica al 9 % y con un contenido de sólidos del 70 %.

⁹Surfactante disponible comercialmente de Air Products and Chemicals, Inc.

65 Cada capa base se aplicó por pulverización en un ambiente controlado a 70-75 °F (21-24 °C) y 50-60 % de humedad relativa sobre paneles de acero de 4 pulgadas por 12 pulgadas (10 cm por 30 cm) que se recubrieron con Electrocoat PPG curado (ED 6060CZ). Las capas de base se aplicaron en dos capas, sin un tiempo de oreo entre las capas, y

ES 2 826 202 T3

luego se dejaron orear a temperatura ambiente durante 5 minutos y después se hornearon durante 30 minutos a 80 °C o 140 °C. El grosor de la película fue de aproximadamente 0,9-1,2 milésimas de pulgadas (23-31 micras). Las propiedades físicas se midieron en los paneles recubiertos. La propiedad más conveniente es una mayor microdureza de Fischer. Los frotamientos dobles de MEK demuestran un mejor curado. La buena adhesión es una propiedad conveniente.

Composición de la capa base - Propiedades físicas

| Ejemplo | Temperatura de horneado | Microdureza de Fischer | Frotamientos dobles de MEK | Adhesión ¹⁰ |
|---------|-------------------------|------------------------|----------------------------|------------------------|
| 1 | 80 °C. | 14 | 5 | 0 |
| 2 | | 13 | 90 | 0 |
| 3 | | 18 | 100 | 5 |
| 4 | | 24 | 100 | 5 |
| | | | | |
| 1 | 140 °C. | 45 | 100 | 5- |
| 2 | | 20 | 100 | 5- |
| 3 | | 27 | 100 | 5 |
| 4 | | 39 | 100 | 5 |

¹⁰Método de Clasificación de Resultados de la Prueba de Adhesión ASTM D3359, 5=mejor.

REIVINDICACIONES

1. Una composición de recubrimiento termoestable acuosa que comprende:
- 5 (a) una fase continua que comprende agua, y
 (b) una fase dispersa que comprende:
- (i) pigmentos;
- (ii) partículas poliméricas que contienen funcionalidad de ácido carboxílico preparadas a partir de la polimerización de una mezcla de compuestos etilénicamente insaturados que incluye
- 10 - un poliuretano etilénicamente insaturado y
 - monómeros etilénicamente insaturados que comprenden de:
- (A) 2 a 30 por ciento en peso de un monómero multietilénicamente insaturado, el porcentaje en peso se basa en el peso total de los monómeros etilénicamente insaturados; y
- (iii) una policarbodiimida.
- 15 2. La composición de la reivindicación 1, en la que el poliuretano etilénicamente insaturado tiene un valor ácido de 20 a 60 basado en los sólidos de resina del poliuretano etilénicamente insaturado.
3. La composición de la reivindicación 2, en la que el poliuretano etilénicamente insaturado se prepara a partir de la reacción de un poliisocianato orgánico con un poliol que contiene funcionalidad de ácido carboxílico y un (met)acrilato de hidroxialquilo de manera que el poliuretano etilénicamente insaturado esté libre de grupos isocianatos.
- 20 4. La composición de la reivindicación 1, en la que los monómeros etilénicamente insaturados comprenden de 4 a 30 por ciento en peso de un éster alquílico del ácido (met)acrílico que tiene al menos 6 átomos de carbono en el grupo alquilo; los porcentajes en peso se basan en el peso total de los monómeros etilénicamente insaturados.
- 25 5. La composición de la reivindicación 3, en la que el poliuretano etilénicamente insaturado comprende de 30 a 60 por ciento en peso de la mezcla de compuestos etilénicamente insaturados y los monómeros etilénicamente insaturados comprenden de 40 a 70 por ciento en peso de la mezcla de compuestos etilénicamente insaturados; los porcentajes en peso se basan en el peso total de los compuestos etilénicamente insaturados.
- 30 6. La composición de la reivindicación 1, en la que una película de las partículas poliméricas tiene una Tg inferior a 25 °C.
- 35 7. La composición de la reivindicación 6, en la que la relación equivalente de carbodiimida a ácido carboxílico es de 0,5 a 1,5:1.
8. Un método para aplicar un recubrimiento multicapas a un sustrato que comprende:
- 40 (a) aplicar, sin la aplicación de un recubrimiento superficial de imprimación intermedio, una composición de capa base que contiene un pigmento colorante directamente al recubrimiento de de imprimación electrodepositado curado que se adhiere al sustrato para formar una capa de capa base colorante curable, y
- (b) aplicar una composición de recubrimiento no pigmentada curable a la capa de capa base para formar una capa de recubrimiento clara o transparente sobre la capa de capa base, en donde la capa de capa base se forma depositando una composición acuosa curable como se define en cualquiera de las reivindicaciones 1-7.
- 45 9. El método de la reivindicación 8, en donde la capa de capa base es un recubrimiento compuesto en el que una composición de recubrimiento colorante curable acuoso que contiene uno o más pigmentos colorantes, sin incluir un pigmento de efecto de color, se deposita directamente sobre la capa electrodepositada curada para formar una primera capa de capa base curable y una composición de recubrimiento colorante curable que contiene uno o más pigmentos colorantes, que incluye un pigmento de efecto de color, se deposita directamente sobre la primera capa de capa base curable para formar una segunda capa de capa base curable.
- 50 10. El método de la reivindicación 9 en el que
- la primera capa de capa base se deshidrata a una temperatura dentro del intervalo de temperatura ambiente a 90 °C para curar la primera capa de capa base; o
- la segunda capa de capa base se deshidrata a una temperatura dentro del intervalo de temperatura ambiente a 90 °C para curar la segunda capa de capa base; o
- 60 - tanto la primera como la segunda capa de capa base se deshidratan simultáneamente a un intervalo de temperatura ambiente a 90 °C para curar la primera y segunda capa de capa base.
11. El método de la reivindicación 8 en el que la composición de recubrimiento curable no pigmentado comprende un polímero que contiene hidrógeno activo y un agente de curado de poliisocianato.
- 65 12. El método de la reivindicación 8 en el que la capa base se cura de temperatura ambiente a 90 °C.

