



19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 352 744**

51 Int. Cl.:
C09D 5/20 (2006.01)
C09D 175/08 (2006.01)
C09D 171/02 (2006.01)
C09D 167/02 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **05747193 .0**
96 Fecha de presentación : **26.04.2005**
97 Número de publicación de la solicitud: **1740661**
97 Fecha de publicación de la solicitud: **10.01.2007**

54 Título: **Pintura pigmentada que se desprende a tiras.**

30 Prioridad: **27.04.2004 EP 04076268**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
22.02.2011

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
22.02.2011

73 Titular/es:
AKZO NOBEL COATINGS INTERNATIONAL B.V.
Velperweg 76
6824 BM Arnhem, NL

72 Inventor/es: **Grevers, Johan Justus y**
Zoer, Jan

74 Agente: **Elzaburu Márquez, Alberto**

ES 2 352 744 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

- La presente invención se refiere a una composición de revestimiento pigmentada que es adecuada para aplicar como una película de pintura que se puede desprender a tiras para decorar temporalmente un sustrato no poroso.
- 5 Tales revestimientos se pueden usar para decoraciones de pintura temporales que se pueden eliminar, empleadas en ocasiones especiales, tales como una boda, competiciones de fútbol, carnavales, acontecimientos nacionales, etc. Estas pinturas son particularmente adecuadas para utilizar en vehículos. Cuando se aplican sobre un sustrato no poroso, tal como un sustrato de metal o plástico o una película de pintura, la pintura forma una película con una cohesión interna que es superior a la adhesión al sustrato, permitiendo una fácil eliminación desprendiéndola a tiras del
- 10 sustrato. Ejemplos de tales pinturas que se desprenden a tiras se describen en las solicitudes de patente internacional WO 97/45496 y WO 03/060020.
- Las pinturas acuosas que se pueden desprender a tiras generalmente son pinturas acrílicas en emulsión. Para evitar que el aglutinante del acrilato emulsionado se separe, las pinturas se estabilizan con compuestos hidrófilos. Un estabilizador usado generalmente es poli(alcohol vinílico). Una desventaja del uso de tales compuestos hidrófilos es que
- 15 la película de pintura atrae humedad, dando como resultado la formación de ampollas y la separación espontánea del sustrato. Además, el uso de poli(alcohol vinílico) da como resultado películas de pintura borrosas.
- Un objetivo de la presente invención es proporcionar una composición de pintura en la que la estabilidad de la emulsión se equilibra con suficiente resistencia al agua de la película de pintura sin la necesidad de emplear aditivos hidrófilos adicionales, tales como poli(alcohol vinílico).
- 20 El objetivo de la invención se logra mediante una composición de pintura acuosa que comprende uno o más pigmentos, un aglutinante poliéter que tiene grupos estabilizantes aniónicos, y un segundo poliéter que tiene al menos 20% en peso de partes lipófilas, siendo la relación de mezcla del primer y segundo poliéteres al menos 20:1. El peso molecular promedio en número Mn del segundo poliéter es al menos 1000 e inferior a 40000. Se ha encontrado que usar tal combinación de poliéteres en una composición acuosa permite un contenido de pigmento suficientemente elevado sin
- 25 necesidad de medidas adicionales para mantener la estabilidad. Las películas de pintura obtenidas muestran una resistencia al agua satisfactoria.
- La presente invención proporciona un método como se define en la reivindicación 1. La presente invención además proporciona un revestimiento que se puede desprender como se define en la reivindicación 8.
- 30 El primer poliéter puede tener un número de acidez de, p. ej., al menos 8, preferiblemente al menos 12. Los grupos aniónicos pueden ser grupos carboxilo, grupos sulfonato, grupos fosfato o cualquier otro grupo aniónico adecuado o combinaciones de los mismos. Estos grupos aniónicos se pueden neutralizar con compuestos básicos que preferiblemente son volátiles. Son particularmente adecuados amonio o aminas volátiles tal como trietilamina.
- El segundo poliéter tiene al menos 20% en peso, p. ej., 30 - 70% en peso de partes lipófilas. Las partes lipófilas son partes sin grupos polares, tales como partes hidrocarbonadas alifáticas de cuatro o más átomos de carbono.
- 35 Para permitir que un usuario elimine la película de pintura de una pieza, la película de pintura debe tener suficiente elasticidad combinada con una resistencia a la tracción razonable. Para obtener una película de pintura con una combinación favorable de elasticidad y resistencia a la tracción, se puede hacer uso de un poliéter aglutinante que tiene una Tg inferior a -30°C preferiblemente inferior a -42 °C.
- Se ha encontrado que poliéteres de poliuretano son particularmente adecuados como aglutinantes en la composición de acuerdo con la invención, dando como resultado propiedades mecánicas mejoradas. Tales resinas pueden por ejemplo prepararse mediante una reacción de condensación de un isocianato y poliéter poliol. Ejemplos obtenibles en el mercado de poliuretanos de poliéter adecuados son NeoRez R-970, NeoRez R-987 y NeoRez R-1007, todos disponibles en NeoResins, Waalwijk, Holanda. La receta de un revestimiento para metal temporal desprendible que comprende NeoRez R-970 fue publicado por NeoResins como "Formulación D-735". Sin embargo, esta composición es
- 40 una composición sin pigmentar para usar como barniz protector temporal que se desprende en tiras.
- El segundo poliéter puede por ejemplo comprender una cadena principal de poliéster. Tal compuesto puede por ejemplo ser el producto de reacción de un poliéster con la función epoxi y una polioxialquilen monoamina tal como los compuestos de la serie Jeffamine® M, disponibles en Texaco Chemical Company.
- 45 Alternativamente, el segundo poliéter puede por ejemplo comprender una cadena principal de poliuretano. Poliéteres de poliuretano adecuados y su preparación se describen por ejemplo en la solicitud de patente internacional WO 97/19120.
- El segundo poliéter puede tener un número de acidez por debajo de 4 o ser sustancialmente no iónico. Poliéteres adecuados pueden tener un valor HLB de al menos 5, p. ej., 9 o más, siendo el valor HLB un número igual a 20 veces la relación en peso de las partes hidrófilas y la suma de las partes hidrófilas y lipófilas. Es adecuado que el poliéter tenga un peso molecular promedio en número Mn por debajo de 40000, p. ej. de 1000 - 12000.

- La composición de revestimiento según la presente invención se puede usar con pigmentos orgánicos o inorgánicos, tales como dióxido de titanio, negro de carbono, óxido de cinc, óxido de hierro amarillo o rojo, tierra de Siena o tierra de sombra naturales o quemadas, verde óxido de cromo, verde ftalocianina, azul ftalonitrilo, azul ultramar o pigmentos de cromo. También es posible usar agentes para conseguir efecto mate tales como sílices y cargas tales como carbonato de calcio y talco. Ocionalmente, se pueden usar pigmentos para conseguir efectos tales como aluminio o escamas perladas o pigmentos dicroicos, bien solos o en combinación con uno o más pigmentos diferentes. La pintura se puede aplicar con brocha, rodillo, pulverizador o con cualquier otro aplicador adecuado. Preferiblemente, la pintura se debería aplicar como una capa de espesor uniforme y suficiente para mejorar el desprendimiento a tiras de la película de pintura. La pintura se puede aplicar a sustratos no porosos tales como metal, vidrio o sustratos de plástico que pueden estar previamente revestidos o no. Los sustratos previamente revestidos pueden estar revestidos previamente por ejemplo con sistemas de revestimiento de múltiples capas incluyendo un revestimiento superficial transparente, como es generalmente el caso de los sustratos de automóviles. La pintura es particularmente adecuada para aplicar una decoración temporal a automóviles u otros vehículos.
- La composición de pintura según la presente invención puede por ejemplo tener una temperatura de formación de película mínima MFT inferior a 0 °C.

Ejemplo 1:

- El producto de reacción de una polioxialquilen monoamina (Jeffamine® M-1000 de Texaco) y un monoepóxido de bajo peso molecular (Cardura® E10 de Shell) se añaden a un prepolímero lipófilo acrílico con la función epoxi en una relación equimolar. La mezcla de reacción se mantiene a 80°C durante siete horas. El poliéter resultante tiene un valor HLB de 8,9. Se prepara una dispersión de pigmento acuosa a partir de Novoperm® Orange HL 70, un pigmento naranja disponible en Clariant, y 3% en peso del poliéter. Posteriormente, se mezclan 10 partes en peso de la dispersión del pigmento con 84 partes en peso de NeoRez® R - 1007, una dispersión acuosa de un poliéter poliuretano aniónico. Después se añade un polidimetil siloxano en una cantidad de 1 parte en peso, junto con 2,5 partes en peso de agua. La relación en peso de poliéter NeoRez al poliéter lipófilo estaba por encima de 100:1.

- Después de aplicarlo con una brocha a un sustrato metálico previamente revestido, se forma una película de pintura de color brillante, que no es borrosa ni presenta ampollas. La película de pintura se elimina fácilmente desprendiéndola a mano a tiras de una sola pieza.

Ejemplo 2

Se prepara una mezcla de los siguientes compuestos:

- | | |
|---------|---|
| 194,7 g | Tegomer® D-3123 (un poliéter-1,3-propanodiol disponible en Goldschmidt AG, Alemania) |
| 344,6 g | NaHSO ₃ , |
| 348,0 g | El producto de reacción de un ácido graso insaturado (que tiene 65% en peso de ácido linoléico conjugado) y óxido de propileno (número de acidez <1, Mw = 348), y |
| 100,0 g | o-xileno. |

- La mezcla se calienta a aproximadamente 130°C, eliminando el disolvente por destilación a presión reducida. Después de enfriar hasta aproximadamente 50°C, se añade a la mezcla de reacción una mezcla de 222 g de diisocianato de isoforona, y 70 g de metiltil cetona, después de lo cual la mezcla de reacción se mantiene a 120°C durante 2 horas. Se añade diacetato de dibutil estaño (5 ó 6 gotas), y la reacción se mantiene a 120°C durante 3 horas. Se añade 1-metoxipropanol-2 (265,3 g), y el contenido del reactor se enfría hasta temperatura ambiente. El poliéter poliuretano preparado tiene un contenido de sólidos de aproximadamente 75% en peso.

Posteriormente, se añaden 0,45 g de LiOH.H₂O a 400 g de poliéter poliuretano. La mezcla se calienta a 130°C, y todos los disolventes se eliminan por destilación a presión reducida. La mezcla se enfría hasta aproximadamente 90°C, y se añaden 670 g de agua desmineralizada durante un periodo de 3 horas con agitación vigorosa del contenido del matraz

de reacción mientras que la temperatura se disminuye gradualmente hasta temperatura ambiente. Se obtiene una dispersión que tiene un contenido de sólidos de aproximadamente 31% en peso y una viscosidad de aproximadamente 1,9 Pa.s. El pH es 7,9.

5 Después se pigmenta la dispersión añadiendo a la mezcla 67,5% en peso de dióxido de titanio (Tiona® 535, disponible en Millennium Chemicals). Posteriormente, se mezclan 10 partes en peso de la dispersión de pigmento con 84 partes en peso de NeoRez® R - 970, que tiene un contenido de sólidos de 39% en peso. Se añade un siloxano en una cantidad de 1 parte en peso, junto con 2,5 partes en peso de agua y 2,5 partes en peso de Borchigel® LW 44, un modificador de la reología de Borchers, Alemania. En el producto resultante, la relación de mezcla del primer y segundo poliéteres era superior a 30:1.

10

Ejemplo 3

Se prepara una mezcla de los siguientes compuestos:

194,7 g	Tegomer® D-3403 (un poliéter-1,3-propanodiol disponible en Goldschmidt AG, Alemania)
344,6 g	NaHSO ₃ ,
348,0 g	El producto de reacción de un ácido graso insaturado (que tenía 65% en peso de ácido linoleico conjugado) y óxido de propileno (número de acidez < 1, Mw = 348), y
100,0 g	o-xileno.

15

La mezcla se calienta a aproximadamente 130°C, eliminando el disolvente por destilación a presión reducida. Después de enfriar hasta aproximadamente 50°C, se añade a la mezcla de reacción una mezcla de 222 g de diisocianato de isoforona, y 70 g de metiletil cetona, después de lo cual la mezcla de reacción se mantiene a 120°C durante 2 horas. Se añade diacetato de dibutil estaño (5 ó 6 gotas) y la reacción se mantiene a 120°C durante 3 horas. Se añade 1-
20 metoxipropanol-2 (265,3 g), y el contenido del reactor se enfría hasta temperatura ambiente. El poliéter poliuretano preparado tiene un contenido de sólidos de aproximadamente 75% en peso.

Posteriormente, se añaden 0,3 g de LiOH.H₂O y 70 g de metiletil cetona a 400 g de poliéter poliuretano. La mezcla se calienta a 130°C, y todos los disolventes se eliminan por destilación a presión reducida. Después de completar la
25 reacción, el contenido del reactor se diluye con 265,3 g de 1-metoxipropanol-2. La mezcla se enfría hasta aproximadamente 90°C, y se añaden 700 g de agua desmineralizada durante un periodo de 3 horas con agitación vigorosa del contenido del matraz de reacción mientras que la temperatura se disminuye gradualmente hasta temperatura ambiente. Se obtiene una dispersión que tiene un contenido de sólidos de aproximadamente 30% en peso y una viscosidad de aproximadamente 0,82 Pa.s. El pH es 7,6.

30 La dispersión se pigmenta añadiendo a la mezcla 12,5% en peso de Hostaperm® Scharlach GO, un pigmento naranja orgánico disponible en Clariant. Posteriormente, se mezclan 10 partes en peso de la dispersión con 84 partes en peso de NeoRez® R - 970. Se añade un siloxano en una cantidad de 1 parte en peso, junto con 2,5 partes en peso de agua y 2,5 partes en peso de Acrysol® RM2020.

Como en los ejemplos previos, se forma una película de pintura de un color brillante que no es borrosa ni presenta ampollas. La película de pintura se elimina fácilmente desprendiéndola a mano a tiras de una sola pieza.

35

Ejemplo 4

Se pesan los siguientes compuestos en un matraz de reacción de 2 l :

194,7 g	Tegomer® D-3403 (un poliéter-1,3-propanodiol disponible en Goldschmidt AG, Alemania),
344,6 g	NaHSO ₃ ,
267,0 g	Alcohol oleil/linoleil (disponible en Henkel con la designación comercial HD-Ocenol 110/130), y
100,0 g	o-xileno.

5 La mezcla se calienta a aproximadamente 130°C, eliminando el disolvente por destilación a presión reducida. Después de enfriar hasta aproximadamente 50°C se añade una mezcla de 222 g de diisocianato de isofoforona y 64,3 g de metiletil cetona a la mezcla de reacción, después de lo cual la mezcla de reacción se mantiene a 120°C durante 2 horas. Se añade diacetato de dibutil estaño (5 ó 6 gotas), y la reacción se mantiene a 120°C durante 3 horas. Se añade 1-metoxipropanol-2 (244 g), y el contenido del reactor se enfría hasta temperatura ambiente. El poliéter poliuretano preparado tiene un contenido de sólidos de aproximadamente 75% en peso.

10 Posteriormente, se añaden 0,225 g de LiOH.H₂O y 70 g de metiletil cetona a 400 g de poliéter poliuretano. La mezcla se calienta hasta 130°C, y todos los disolventes se eliminan por destilación a presión reducida. Después de completar la reacción, el contenido del reactor se diluye con 265,3 g de 1-metoxipropanol-2. La mezcla se enfría hasta aproximadamente 90°C, y se añaden 700 g de agua desmineralizada durante un periodo de 3 horas con agitación vigorosa del contenido del matraz de reacción mientras que la temperatura se disminuye gradualmente hasta temperatura ambiente. Se obtiene una dispersión que tiene un contenido de sólidos de aproximadamente 30% en peso y una viscosidad de aproximadamente 0,91 Pa.s. El pH es 7,4.

15 Después se pigmenta la dispersión añadiendo a la mezcla 42,0% en peso de Irgacolor® 10446, un pigmento azul disponible en Ciba. Posteriormente, se mezclan 10 partes en peso de la dispersión con 84 partes en peso de NeoRez® R - 987. Se añade un compuesto de siloxano en una cantidad de 1 parte en peso, junto con 2,5 partes en peso de agua y 2,5 partes en peso de Acrysol® RM2020.

20 Ejemplo 5

Se pesan los siguientes compuestos en un matraz de reacción de 2 l :

194,7 g	Tegomer® D-3403 (un poliéter-1,3-propanodiol disponible en Goldschmidt AG, Alemania),
334,6 g	NaHSO ₃ ,
133,5 g	Alcohol oleílico (HD Ocenol® 90/95),
500,0 g	polipropilén glicol (Mw = 2000), y
100,0 g	o-xileno.

25 La mezcla se calienta a aproximadamente 130°C, eliminando el disolvente por destilación a presión reducida. Después de enfriar hasta aproximadamente 50°C se añade una mezcla de 222 g de diisocianato de isofoforona y 66,2 g de metiletil cetona a la mezcla de reacción, después de lo cual la mezcla de reacción se mantiene a 120°C durante 2 horas. Se añade diacetato de dibutil estaño (5 ó 6 gotas), y la reacción se mantiene a 120°C durante 3 horas. Se añade 1-metoxipropanol-2 (251,3 g), y el contenido del reactor se enfría hasta temperatura ambiente. El poliéter poliuretano preparado tiene un contenido de sólidos de aproximadamente 75% en peso.

30 Posteriormente, se añaden 0,18 g de LiOH.H₂O y 70 g de metiletil cetona a 400 g de poliéter poliuretano. La mezcla se calienta hasta 130°C, y todos los disolventes se eliminan por destilación a presión reducida. Después de completar la reacción, el contenido del reactor se diluye con 265,3 g de 1-metoxipropanol-2. La mezcla se enfría hasta aproximadamente 90°C, y se añaden 700 g de agua desmineralizada durante un periodo de 3 horas con agitación vigorosa del contenido del matraz de reacción mientras que la temperatura se disminuye gradualmente hasta

35

temperatura ambiente. Se obtiene una dispersión que tiene un contenido de sólidos de aproximadamente 30% en peso y una viscosidad de aproximadamente 0,82 Pa.s. El pH es 7,0.

5 Se pigmenta la dispersión añadiendo a la mezcla 58% en peso de Sicopal® L1150, un pigmento amarillo disponible en BASF. Posteriormente, se mezclan 10 partes en peso de la dispersión con 84 partes en peso de NeoRez® R - 987. Se añade un polieter siloxano en una cantidad de 1 parte en peso, junto con 2,5 partes en peso de agua y 2,5 partes en peso de Acrysol® RM2020.

REIVINDICACIONES

- 5 1. Método para aplicar una composición de pintura acuosa a un sustrato no poroso mediante brocha, rodillo o pulverizador, comprendiendo dicha composición de pintura acuosa uno o más pigmentos, un aglutinante poliéter que tiene grupos estabilizadores aniónicos, y un segundo poliéter que tiene al menos 20% en peso de partes lipófilas y un peso molecular promedio en número Mn de al menos 1000 y por debajo de 40000, siendo la relación de mezcla del primer y segundo poliéteres al menos 20:1.
- 10 2. Método según la reivindicación 1, **caracterizado por que** el primer poliéter tiene un número de acidez de al menos 8, preferiblemente al menos 12, y el segundo poliéter tiene 30 - 70% en peso de partes lipófilas.
3. Método según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, **caracterizado por que** el primer poliéter es un poliéter poliuretano.
- 15 4. Método según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, **caracterizado por que** el segundo poliéter comprende un poliéster lipófilo y/o una cadena principal de poliuretano.
- 20 5. Método según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, **caracterizado por que** el aglutinante poliéter tiene una Tg inferior a -30°C. preferiblemente inferior a -42 °C.
6. Método según cualquiera de las reivindicaciones precedentes, **caracterizado por que** el peso molecular promedio en número Mn del segundo poliéter es inferior a 40.000.
- 25 7. Método según cualquiera de las reivindicaciones precedentes, **caracterizado por que** tiene una temperatura de formación de película mínima MFT por debajo de 0 °C.
8. Un revestimiento desprendible sobre un sustrato preparado aplicando una composición de pintura de acuerdo con el método de cualquiera de las reivindicaciones precedentes.
- 30 9. Un revestimiento desprendible según la reivindicación 8, **caracterizado por que** el sustrato es un sustrato de metal o plástico previamente revestido.
10. Un revestimiento desprendible según la reivindicación 9, **caracterizado por que** el sustrato está previamente revestido con un revestimiento de múltiples capas con un revestimiento superior transparente.