



19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 112 893**

51 Int. Cl.:

C08G 18/65 (2006.01)

C08G 18/32 (2006.01)

C08G 18/28 (2006.01)

C08G 18/62 (2006.01)

C08G 18/79 (2006.01)

C09D 175/04 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA MODIFICADA

T5

96 Número de solicitud europea: **92630081 .5**

96 Fecha de presentación : **04.09.1992**

97 Número de publicación de la solicitud: **0531249**

97 Fecha de publicación de la solicitud: **10.03.1993**

54

Título: **Nuevas composiciones de revestimiento endurecibles a temperatura ambiente.**

30

Prioridad: **04.09.1991 US 754900**

45

Fecha de publicación de la mención y de la traducción de patente europea: **16.04.1998**

45

Fecha de la publicación de la mención de la patente europea modificada BOPI: **16.02.2009**

45

Fecha de publicación de la traducción de patente europea modificada: **16.02.2009**

73

Titular/es: **BASF CORPORATION**
100 Cherry Hill Road
Parsippany, New Jersey 07054, US

72

Inventor/es: **Guyomard, Daniel;**
Richards, Bradley M.;
Dantiki, Sudhakar;
Shepler, Stewart y
Mormile, Patrick John

74

Agente: **Gil Vega, Víctor**

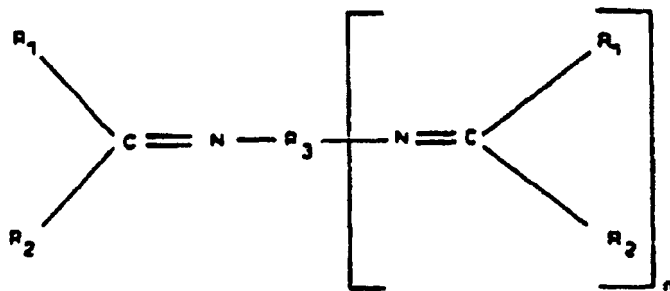
ES 2 112 893 T5

DESCRIPCIÓN

Nuevas composiciones de revestimiento endurecibles a temperatura ambiente.

La presente invención se refiere a composiciones de revestimiento que comprenden:

- a) como mínimo una resina acrílica con funcionalidad de hidroxilo,
- b) como mínimo un di o poliisocianato opcionalmente protegido, y
- c) un compuesto que tiene la siguiente estructura



en la que

n es de 0 a 4,

R₁ es -H, o un grupo alquilo, arilo o cicloalifático o un grupo alquilo, arilo o cicloalifático sustituido,

R₂ es -H, o un grupo alquilo, arilo o cicloalifático o un grupo alquilo, arilo o cicloalifático sustituido,

R₃ es un grupo alifático, aromático, aril-alifático o cicloalifático, que también puede contener O, N, S o Si;

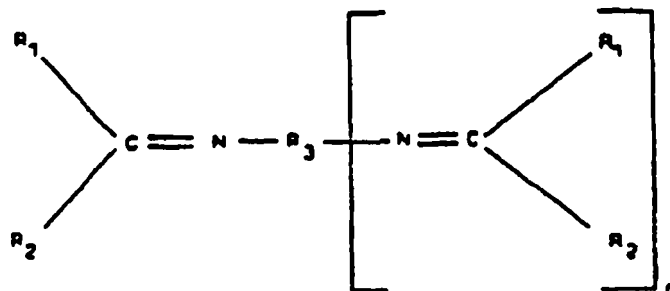
R₁ y R₂ pueden ser iguales o diferentes, siempre que uno de R₁ y R₂ sea H.

Las composiciones de revestimiento según la presente invención pueden endurecerse en condiciones ambiente o pueden ahornarse. Las composiciones de revestimiento son especialmente útiles como composiciones de pintura de reparación para automóviles. Estas composiciones pueden contener como mínimo un pigmento y otros aditivos para pintura conocidos, tales como cargas, agentes de control de reología y agentes dispersantes.

La presente invención también se refiere a un método para reducir el contenido de compuestos orgánicos volátiles (COV) de composiciones de revestimiento que comprenden:

- a) como mínimo una resina con funcionalidad de hidroxilo,
- b) como mínimo un di o poliisocianato opcionalmente protegido,

mediante el aumento de los sólidos en las composiciones de revestimiento, caracterizado porque se añade un compuesto c) a la composición de revestimiento, teniendo dicho compuesto c) la siguiente estructura



ES 2 112 893 T5

en la que

n es de 0 a 4,

R₁ es -H, o un grupo alquilo, arilo o cicloalifático o un grupo alquilo, arilo o cicloalifático sustituido,

R₂ es -H, o un grupo alquilo, arilo o cicloalifático o un grupo alquilo, arilo o cicloalifático sustituido,

R₃ es un grupo alifático, aromático, aril-alifático o cicloalifático, que también puede contener O, N, S o Si;

R₁ y R₂ pueden ser iguales o diferentes, siempre que uno de R₁ y R₂ sea H.

Mediante el método según la presente invención, el contenido de compuestos orgánicos volátiles (COV) se reduce aumentando los sólidos en las composiciones de revestimiento sin afectar negativamente a la viscosidad de pulverización de la pintura y sin reducir significativamente la durabilidad o el rendimiento de las composiciones de revestimiento.

La patente US 4,895,883 describe ureas de poliuretano que pueden obtenerse mediante la reacción de un prepolímero NCO hidrófilo o una mezcla de prepolímero hidrófilo y prepolímero hidrófobo, conteniendo la mezcla como mínimo un 30% en peso del prepolímero hidrófilo, con una mezcla endurecedora que contiene una aldimina o cetimina, en presencia de agua y disolventes orgánicos, sometiéndose a reacción aproximadamente el 30-70% de los grupos NCO de los prepolímeros con los grupos amino del endurecedor y el resto de los grupos NCO con agua.

En la patente US 4,853,454 se describe la preparación de un sistema de poliuretano de componente simple, estable al almacenamiento, endurecido con humedad, que contiene polialdimina o mezclas de polialdminas. Opcionalmente, en este sistema se incorpora ácido carboxílico aromático alifático o ácido aril-sulfónico como catalizador para la hidrólisis de aldimina.

La patente US 4,847,319 describe composiciones obturadoras o mezclas de revestimiento que contienen promotores de silano funcional no reactivos con isocianatos bloqueados, pudiendo utilizarse una cetimina como agente endurecedor para mejorar la adhesión.

La patente US 4,720,535 se refiere a sistemas de poliuretano de componente simple, templados con humedad, estables al almacenamiento.

Esta invención también describe un proceso y composiciones en los que se utilizan aldminas para acelerar la reacción de endurecimiento de polímeros con contenido en hidroxilo con poliisocianatos. Las composiciones de revestimiento producidas mediante este proceso resultan en menores tiempos de secado y mayor resistencia a los productos químicos y al agua.

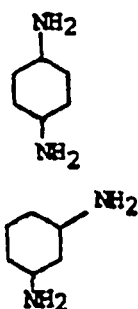
Los compuestos preferentes de la estructura se obtienen a partir de la reacción entre una diamina y un aldehído o una cetona. Las aminas preferentes para esta invención corresponden a la fórmula

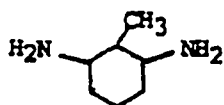
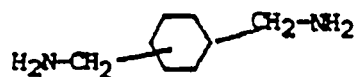
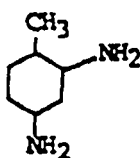
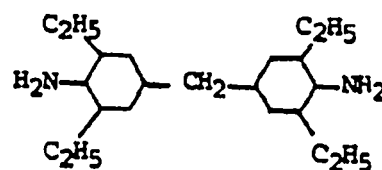
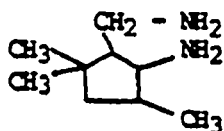
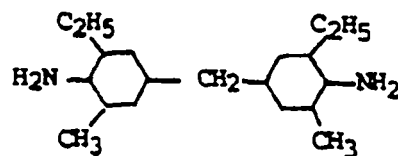
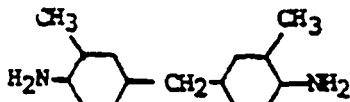
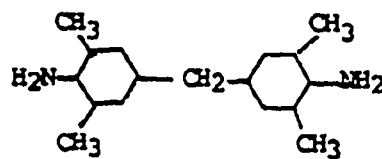
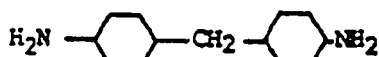


en la que

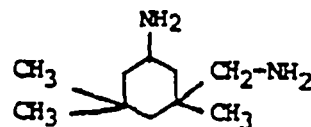
R es C₂-C₁₈ alifático, aromático, cicloalifático o aril-alifático, que puede ser un grupo saturado o insaturado, que también puede contener O, S o N.

Las aminas adecuadas incluyen etilen diamina, etilenglicol diamina, propilenglicol diamina, diaminas cicloalifáticas. Las diaminas cicloalifáticas preferentes incluyen compuestos que tienen las siguientes estructuras:





Las diaminas cicloalifáticas preferentes incluyen



Aldehídos adecuados para el uso de acuerdo con la invención son aquellos que contienen de 1 a 8, preferiblemente de 3 a 6, átomos de carbono, tales como propionaldehído, butiraldehído, isobutiraldehído.

Resinas con funcionalidad de hidroxilo útiles son aquellos polímeros que tienen como mínimo un grupo hidroxilo en la estructura principal. Estos polímeros tendrían una composición con una viscosidad de solución pulverizable en los sólidos necesaria para transferir una cantidad adecuada de material al sustrato deseado. Estos polímeros pueden contener materiales acrílicos, de poliéster, alquida/acrílico u otros materiales constituyentes conocidos en la técnica. Estos son algunos ejemplos comerciales de dichos materiales:

Resinas hidroxil-acrílicas - Joncryl[®], Johnsons[®] Wax AU608, Rohm and Haas

Resinas hidroxil-poliéster - Desmophen[®] 650A-65, Mobay[®] K-Flex 188, King Industries

Resinas con funcionalidad de hidroxilo preferentes son resinas acrílicas con un índice de hidroxilo de 20 a 200, resinas acrílicas injertadas con éster de ácido graso natural o sintético con un índice de hidroxilo de 20 a 200 y resinas de poliéster saturadas o insaturadas con un índice de hidroxilo de 20 a 200.

Isocianatos útiles son di o poliisocianatos alifáticos, cicloalifáticos o aromáticos. Estos isocianatos incluyen diisocianatos de hexametileno, 1-metil-2,4-diisocianato-ciclohexano, isoforón-diisocianato, 4,4'-diisocianato-diciclohexilmetano, tolueno-2,4-diisocianato, diisocianato de o-, m- y p-xileno, 1,5-naftalen-diisocianato, isocianatos protegidos, o mezclas de éstos. También pueden utilizarse poliisocianatos con estructura de isocianurato, alofanato, biuret o uretodiona. Antes de ser utilizados, los poliisocianatos pueden someterse opcionalmente a reacción con un déficit de compuestos polihidroxílicos, tales como agua, glicoles, polialquilén-glicoles, neopentil-glicoles, glicerol, trimetilolpropano, hexanotriol o resinas alquídicas.

ES 2 112 893 T5

Esta invención también describe un proceso en el que aldiminas aceleran la reacción de endurecimiento de polímeros que contienen hidroxilo con un poliisocianato, resultando en menores tiempos de secado y mayor resistencia a los productos químicos y al agua. La aceleración de la reacción de endurecimiento hace que, en una línea de pinturas ya existente, resulte práctico el uso de isocianatos o mezclas de isocianatos que actualmente presentan malas propiedades de película a corto plazo.

Esta invención también se refiere a un proceso para formular pinturas mediante el uso de aldiminas, en el que las aldiminas no se hidrolizan por completo en amina y aldehído, pero probablemente reaccionan con el isocianato como las iminas. Este es un aspecto muy importante de la invención, dado que, cuando la aldimina se hidroliza en amina y un compuesto volátil, a saber, el aldehído, la amina resultante reacciona instantáneamente con el isocianato y compromete la vida útil y probablemente el aspecto de la pintura. Además, la hidrólisis resulta en un contenido orgánico volátil en forma de aldehído y no será muy eficaz para reducir el COV. No obstante, se han demostrado mecanismos mediante los cuales estas porciones, especialmente el aldehído, pueden reaccionar adicionalmente con funcionalidades presentes que incluyen productos de reacción de isocianato y otros componentes en la composición de revestimiento. Por consiguiente, estos mecanismos también reducirían los orgánicos volátiles emitidos por la composición de revestimiento.

Preferentemente, las composiciones de revestimiento según la presente invención contienen adicionalmente diluyentes reactivos que pueden añadirse a las composiciones de revestimiento y requieren poco o nada de disolvente, para reducir las viscosidad de pulverización. Los diluyentes reactivos poseen como mínimo un sitio reactivo, permitiendo así su reticulación en la matriz de revestimiento. Estos dos factores producen un aumento efectivo de los sólidos de las composiciones de revestimiento aplicadas, sin efectos perjudiciales en la viscosidad de pulverización o las propiedades de aplicación.

Los diluyentes reactivos preferentes son aquellos que tienen una viscosidad de 1.000 mPa·s (1.000 cps) o menos con un 100% de no volátiles. Éstos contendrían como mínimo dos sitios reactivos, lo que les permitiría pasar a formar parte de la estructura reticulada del sistema de revestimiento.

Este tipo de material puede ser un diluyente con funcionalidad de hidroxilo con como mínimo un sitio reactivo, preferentemente, de promedio, 2 ó más grupos hidroxilo por molécula, y con una viscosidad de 1.000 mPa·s (1.000 cps) o menos con un 100% de no volátiles. Muy posiblemente tendría naturaleza de poliéster y podría ser el producto de reacción de dos moles de butanodiol con un mol de ácido adípico. Otro tipo podría ser el producto de reacción de 2-3 moles de épsilon-caprolactona con un diol, tal como butanodiol, o con un triol, tal como glicerina. Productos comerciales que entran dentro de las categorías anteriormente mencionadas de estos tipos de poliésteres son Lexorex 1100-220 de Inolex Chemical, Tone 201 y Tone 301, ambos de Union Carbide.

También son preferentes diluyentes reactivos con funcionalidad de amina secundaria que poseen como mínimo un hidrógeno amínico activo.

Diluyentes reactivos con funcionalidad de amina secundaria preferentes son aquellos que tienen una viscosidad de 1.500 mPa·s (1.500 cps) o menos con un 100% de no volátiles. Estos contendrían como mínimo dos hidrógenos amínicos activos, preferentemente, de promedio, 2 ó más grupos amino secundarios por molécula, lo que les permitiría pasar a formar parte de la matriz de reticulación en un esquema continuo. Más probablemente, este tipo de material sería un producto de reacción a través de adición nucleófila de una amina diprimaria con dos moles de un reactivo monoinsaturado. Un material de este tipo es, por ejemplo, un producto de reacción de un mol de 4,4'-metilén-bis-(2-metil)-ciclohexil-amina con dos moles de maleato de dietilo.

Otros diluyentes reactivos útiles son diluyentes reactivos con funcionalidad de oxazolidina que tienen como mínimo un sitio reactivo y una viscosidad de 1.000 mPa·s (1.000 cps) o menos con un 100% de no volátiles.

La composición también puede contener pigmentos. Estos pigmentos pueden introducirse formando primero una base molida con la resina con funcionalidad de hidroxilo utilizada en la composición o con otros polímeros compatibles mediante técnicas convencionales, tales como trituración con arena, molienda con bolas, trituración por frotación, molienda con dos rodillos para dispersar los pigmentos. La base molida se mezcla con los componentes formadores de película tal como se muestra en los siguientes ejemplos.

Las composiciones de revestimiento descritas en la presente invención tienen utilidad en aplicaciones de formación de película en condiciones ambiente y endurecimiento, tal como en los revestimientos de reparación para automóviles. La presente invención también es aplicable a revestimientos a someter a secado forzado o ahornado para acelerar el proceso de endurecimiento del revestimiento. Las condiciones de secado forzado oscilan entre 37,8°C (100 grados Fahrenheit) y 87,8°C (190 grados Fahrenheit). Las condiciones de ahornado comunes en la técnica pueden oscilar entre 79,4°C (175 grados Fahrenheit) y más de 190,6°C (375 grados Fahrenheit). El proceso de endurecimiento de revestimiento para la presente invención también puede acelerarse utilizando dispositivos de calefacción por calor radiante o emisores de infrarrojos conocidos en la técnica.

Los siguientes ejemplos están concebidos para ilustrar la invención. Todas las cantidades mostradas son cantidades sobre peso a no ser que se indique de otro modo.

ES 2 112 893 T5

Ejemplos 1, 2 y 3

Se formulan revestimientos 3,5 COV mezclando los siguientes componentes.

5 *Aldimina N° 1*: Es el producto de reacción de un mol de 4,4'-metilén-bis-(2-metil)-ciclohexil-amina con 2 moles de isobutiraldehído. Esta reacción era exotérmica a 25°C. El agua generada como un subproducto de reacción se destiló a aproximadamente 99°C. El producto de reacción se calentó después a aproximadamente 150°C para eliminar todo el isobutiraldehído no reaccionado.

10 *Aldimina N° 2*: Es el producto de reacción de un mol de trietilén-glicol-diamina con 2 moles de isobutiraldehído. Esta reacción era exotérmica a 25°C. El agua generada como un subproducto de reacción se destiló a aproximadamente 99°C. El producto de reacción se calentó después a aproximadamente 150°C para eliminar todo el isobutiraldehído no reaccionado.

15 *Polímero acrílico*: Un polímero de un 22,0% de butil-metacrilato, un 30,0% de estireno, un 14,0% de hidroxí-etil-metacrilato, un 8,0% de ácido acrílico y un 26,0% de glicidil-éster de ácido neodecanoico que tiene un peso molecular promedio en número inferior a 3.000.

20 *Resina de isocianato N° 1*: Hexametilén-diisocianato-isocianurato.

Aditivos: Siliconas "mar and slip", catalizadores aceleradores.

Disolventes orgánicos: usuales en la técnica.

25

	Ejemplo 1	Ejemplo 2	Ejemplo 3
Polímero acrílico	38,30	20,38	21,97
Aldimina N° 1	---	11,49	---
Aldimina N° 2	---	---	12,39
Disolventes orgánicos	41,54	41,11	41,29
Resina de isocianato N° 1	20,16	27,02	24,35
Propiedades			
Viscosidad pulverización s	25,0	20,1	20,1
COV g/l (lbs/gal)	399,10 (3,32)	399,10 (3,32)	399,10 (3,36)
Limpio de polvo, h	5 - 5 1/2	< 1	< 1/2
Dureza de péndulo, 3 días	72	78	10
Resistencia a xileno	Hinchamiento	Sin efecto	Ligero hinch.
Tiempo de gel, min	> 360	130	65

50

El ensayo de tiempo de limpieza de polvo está concebido para definir el tiempo transcurrido entre la aplicación de la película y el punto en el que la película ya no retiene el material particulado que pueda entrar en contacto con la misma. El mejor método es el siguiente: la pintura a ensayar se aplica por pulverización en un panel de acero sin revestir de 10,16 cm por 30,48 cm (4" por 12") con un espesor de película seca de 50,8 a 63,5 μ m (2,0 a 2,5 milipulgadas). Después de un intervalo de tiempo apropiado se aplica sobre la superficie aproximadamente 1,0 gramos de arena de playa seca y limpia. La arena se deja reposar sobre la superficie durante 15 segundos y después el panel se golpea con fuerza en el lado para desalojar la arena. La pintura se considera limpia de polvo si se eliminan todos los granos de arena o si sólo quedan unos pocos.

El medidor de dureza de péndulo comprende una barra de acero que puede oscilar sobre dos hemisferios de acero templado fijados a la parte inferior de la barra. Un panel se mantiene horizontal en un soporte adecuado por encima del nivel del banco y la barra de péndulo se dispone sobre la superficie a ensayar con los hemisferios de acero en contacto con el panel. El péndulo se deja oscilar y se mide un "efecto de amortiguación", y el tiempo (en número de oscilaciones) necesario para reducir la amplitud total de la oscilación a una desviación de media amplitud (6° a 3°) se considera la dureza de péndulo (Koenig).

65

ES 2 112 893 T5

El tiempo de gel se mide como el punto en el que el desarrollo de polímeros insolubles en la pintura imposibilita el uso del material. Se caracteriza por un aspecto gelatinoso y habitualmente es indicativo de una reticulación del sistema.

5 Las aldiminas redujeron la viscosidad de pulverización de la pintura sin aumentar el COV. La ventaja de las aldiminas se ve claramente en la reducción significativa de los tiempos de limpieza de polvo de más de 5 horas en la composición sin aldimina a menos de una hora. En la industria de reparación de automóviles, un tiempo de secado más rápido es una clara ventaja. Las propiedades físicas de las películas variaban dependiendo del tipo de amina utilizada en la preparación de la aldimina. Las películas preparadas con la aldimina N° 2 tenían menor dureza de péndulo,
10 lo que ilustra la libertad de formulación para la flexibilidad de la película dada por la elección de la aldimina o cetimina.

Ejemplos 4, 5 y 6

15 Los siguientes ejemplos demuestran las mejoras en la técnica logradas mediante la modificación de un sistema de pintura disponible actualmente.

Se formulan pinturas endurecidas en condiciones ambiente mezclando los siguientes componentes.

20 *Polímero de éster acrílico:* Un polímero de un 8,6% de etil-metacrilato, un 13,6% de metil-metacrilato, un 33,1% de hidroxietil-metacrilato, un 30,8% de estireno y un 13,9% de ácido graso de soja, que tiene un peso molecular promedio en número inferior a 4.000.

25 *Diluyente de amina secundaria:* El producto de reacción de un mol de 4,4'-metilén-bis-(2-metil)-ciclohexil-amia con dos moles de maleato de dietilo.

Aldimina N° 3: El producto de reacción de un mol de isoforón-diamina con 2 moles de isobutiraldehído.

30 *Resina de isocianato N° 1:* (Ejemplos 1-3).

Resina de isocianato N° 2: Una mezcla en una proporción molar de aproximadamente 2 a 1 de hexametilén-diisocianato-uretodiona y hexametilén-diisocianato-isocianurato.

35 *Base rojo molido:* Un 10,1% de un pigmento rojo orgánico dispersado, un 36,4% de un polímero de etil-metacrilato al 8,6%, un 13,6% de metil-metacrilato, un 33,1% de hidroxietil-metacrilato, un 30,8% de estireno y un 13,9% de ácido graso de soja, que tiene un peso molecular promedio en número inferior a 4.000 y un 53,5% de disolventes orgánicos.

40 *Aditivos:* Siliconas "mar and slip", catalizadores aceleradores, agente antipeladura.

Disolventes orgánicos: Usuales en la técnica.

45

(Tabla pasa a página siguiente)

50

55

60

65

ES 2 112 893 T5

	Ejemplo 4	Ejemplo 5	Ejemplo 6
Polímero de éster acrílico	15,7	13,5	12,7
Base rojo molido N° 1	42,2	32,2	30,1
Aldimina N° 3	---	8,8	4,9
Diluyente de amina sec.	---	---	5,5
Resina de isocianato N° 1 (ejemplos 1-3)	16,8	24,0	6,3
Resina de isocianato N° 2	---	---	18,7
Disolventes	24,3	20,5	20,8
Aditivos	1,0	1,0	1,0
Propiedades			
Viscosidad pulverización s	27,5	25,0	21,5
Limpio de polvo, min	120	45	75
COV g/l (lbs/gal)	526,53 (4,38)	408,72 (3,40)	415,93 (3,46)
Resistencia a gas, días	6	2-3	2-3
Dureza de péndulo,			
1 día	24	51	40
7 días	93	124	101
Resistencia al desconchado por piedras	6	4	4-5
Prueba de embutición , mm	9,2	7,8	10,0
QUV (313), % de retención de brillo @ 1.000 horas	80,4	93,9	---

La resistencia a gas o xileno se mide saturando 1/8 de una almohadilla cosmética de algodón de 6,35 cm (2½ pulgadas) (cortada radialmente en partes iguales) con 1cc de gasolina súper sin plomo o xileno. Esta almohadilla de algodón se cubre con una cubierta de metal y sobre la cubierta se dispone un peso (500 g) para asegurar la obturación. Cinco minutos después, el peso se retira, junto con la cubierta y la almohadilla de algodón. Después se controla el área en cuanto a hinchamiento, ablandamiento u otros defectos.

La resistencia al desconchamiento por piedras se mide de acuerdo con el ensayo VW (Volkswagen) utilizando granalla de acero irregular (4-5 mm). 500 g de la granalla de acero se propulsan contra la superficie pintada con la válvula manorreductora ajustada a 2 bar de sobrepresión. La granalla de acero rebota sobre los propios artículos de ensayo. El procedimiento se repite con la misma cantidad de granalla de acero. Las partes adherentes sueltas se eliminan con un cepillo de nylon. A continuación, sobre el área sometida a esfuerzo se aplica cinta adhesiva bien pegada. Las tiras de cinta se arrancan abruptamente de la superficie recubierta.

ES 2 112 893 T5

	Deterioro superficial	Clasificación
5	2%	1
	5%	2
	10%	3
10	20%	4
	30%	5
	40%	6
15	50%	7
	65%	8
	80%	9
20	90%	10

La prueba de embutición mide la distensibilidad de un revestimiento sobre un panel de acero. El instrumento enfrenta un útil esférico de acero templado contra un panel recubierto sujeto contra un troquel, que tiene un orificio circular cuyo diámetro es ligeramente mayor que el del útil esférico. La presión se mantiene hasta que el panel se deforma configurando una protuberancia abovedada. La distancia de desplazamiento del acero templado que abolla el panel se mide mediante una galga micrométrica y se registra como resultado.

El ejemplo 4 representa un sistema de pintura comercial de dos componentes éster acrílico/uretano. El ejemplo 5 representa el sistema del ejemplo 4 en el que una parte significativa de la resina de éster acrílico se ha sustituido por una aldimina y el nivel de resina con funcionalidad de isocianato se ha aumentado para mantener el índice isocianato/correactivo. El ejemplo 6 representa el sistema del ejemplo 4 en el que una parte significativa de la resina de éster acrílico se ha sustituido por una combinación de aldimina y un diluyente con funcionalidad de amina secundaria, y el componente de isocianato se ha revisado para que contenga una mezcla del isocianurato y la uretodiona de diisocianato de hexametileno. En este caso, los niveles también han sido modificados para mantener el índice de isocianatos y correactivos.

Tal como puede observarse en las tablas de datos, el COV se reduce considerablemente en el ejemplo 5 en comparación con el ejemplo 4. Además, el tiempo de limpieza de polvo, la resistencia a la gasolina y la dureza de péndulo son superiores a los del ejemplo 4. En el ejemplo 6, el COV, el tiempo de limpieza de polvo, la resistencia a la gasolina y la dureza de péndulo también son superiores a los del ejemplo 4.

Estos datos demuestran que la reducción del COV puede lograrse sin reducción en el endurecimiento y, de hecho, la velocidad de endurecimiento aumenta significativamente cuando se añaden la aldimina y aldimina/diluyentes reactivos con funcionalidad de amina secundaria. Además, el revestimiento que contiene aldimina (ejemplo 5) presenta una notable mejora en la resistencia a la exposición acelerada a la intemperie, tal como lo demuestra el mayor grado de retención de brillo en comparación con el recubrimiento sin la aldimina (ejemplo 4).

Ejemplo 7

Se formula una pintura 2,8 COV mezclando los siguientes componentes.

Base rojo molido N° 2: Un 22,0% de pigmento rojo orgánico dispersado, un 42,2% de un polímero de butilmetacrilato al 22,0%, un 30,0% de estireno, un 14,0% de metacrilato de hidroxietilo, un 8,0% de ácido acrílico y un 26,0% de glicidil-éster de ácido neodecanoico, que tiene un peso molecular promedio en número inferior a 3.000, un 3,5% de aditivo dispersante de pigmento y un 32,3% de disolventes orgánicos.

Polímero acrílico: (ejemplos 1-3)

Diluyente de amina secundaria: El producto de reacción de un mol de 4,4'-metilén-bis-(2-metil)-ciclohexil-amina con dos moles de maleato de dietilo.

Aditivos: Siliconas "mar and slip", amina HALS.

Resina de isocianato N° 1: (Ejemplos 1-3)

Aldimina N° 3: (Ejemplos 4-6)

ES 2 112 893 T5

Disolventes orgánicos: Usuales en la técnica.

Los porcentajes de estos componentes son los siguientes:

5

	% en peso
Base rojo molido N° 2	54,6
Polímero acrílico	11,0
Diluyente de amina secundaria	11,2
Aditivos	3,2
Disolventes orgánicos	19,0

10

15

La pintura arriba descrita se mezcla con los siguientes componentes en la proporción prescrita cuando se va a aplicar el material.

20

	% en peso
2.8 Pintura COV (arriba)	66,8
Resina de isocianato N° 1	21,3
Aldimina N° 3	3,8
Disolvente orgánicos	8,1
Propiedades:	
Tiempo limpio de polvo	40 minutos
Registrador de secado	
Fase 1	0,5 horas
Fase 2	1,5 horas
Fase 3	3,0 horas
Vida útil	10 minutos
VOC	336,60 g/l (2,80 lbs/galón)
Dureza de péndulo Koenig	
1 día	12/25*
4 días	26/45*
* medida sobre cristal a 30 µm/50,8 µm (30 micras/2 milipulgadas)	

30

35

40

45

50

55 La vida útil define el tiempo que una muestra de pintura catalizada, después de ser mezclada, sigue teniendo una viscosidad suficientemente baja para poder ser pulverizada. La vida útil es el tiempo transcurrido hasta que se duplica la viscosidad Ford 4 inicial.

60 El registrador de secado BK es un medidor de la integridad de la película. Una película de 50,8 a 63,5 µm (2,0 a 2,5 milipulgadas) (seca) se aplica por pulverización sobre una placa de vidrio de 1" por 12". La placa se coloca inmediatamente en el aparato medidor y se inicia la prueba. El medidor arrastra una barra de extremo redondo de 1,5 mm (sujeta verticalmente) a través de la superficie de la película de pintura a una velocidad constante, para poder analizar la marca dejada sobre la película y registrar el tiempo en que cambia la naturaleza de la marca. La fase 1 es el tiempo en el que la película está suficientemente endurecida para que la pintura no refluya detrás de la barra después del paso de la misma. La fase 2 es el tiempo en el que la película está suficientemente endurecida para que la barra se desplace sobre la película pintura en lugar de ser arrastrada a través de la misma. La fase 3 es el tiempo en el que la barra ya no deja una marca visible sobre la película cuando es arrastrada a través de la misma.

65

ES 2 112 893 T5

El problema constante hasta la fecha en la formulación de revestimientos 2,8 COV ha consistido en que las resinas necesarias para lograr una viscosidad de pulverización con el 68 al 70 por ciento en peso de sólidos requeridos para 2,8 COV tienen un peso molecular bajo y una temperatura de transición vítrea baja. Estas propiedades conducen a tiempos de secado largos, ya que dichas resinas requieren que se complete un porcentaje mucho mayor de la reacción antes de que la película se endurezca físicamente. Dado que los talleres de reparación de chapa normales no tienen instalaciones para ahornar, resulta útil un método para acelerar el endurecimiento a temperatura ambiente. La utilizada en este ejemplo proporciona una aceleración de endurecimiento a temperatura ambiente y además es muy conveniente porque los sólidos determinados en la formulación (ASTM 2369) indican que el nivel de aldimina retenida en la película es cercano al 100%.

El problema de la corta vida útil de esta formulación puede solucionarse mediante el uso de un equipo de pulverización de alimentación múltiple o posiblemente mediante trabajo de formulación adicional.

15 Ejemplos 8-10

Pintura 3,5 COV con propiedades de endurecimiento a corto y largo plazo mejoradas

Se prepara pintura 3,5 COV mezclando los siguientes componentes.

Base blanco molido: Un 60% de pigmento de de titanio dispersado, un 24,9% de un polímero de butil-metacrilato al 22,0%, un 30,0% de estireno, un 14,0% de metacrilato de hidroxietilo, un 8,0% de ácido acrílico y un 26,0% de glicidil-éster de ácido neodecanoico, que tiene un peso molecular promedio en número inferior a 3.000, un 1,1% de aditivos antisedimentación y un 14,0% de disolventes orgánicos.

Polímero acrílico: (Ejemplos 1-3)

Aditivos: Aminas HALS, absorbentes UV, siliconas “mar and slip”, catalizadores aceleradores.

Aldimina N° 3: (Ejemplos 4-6)

Disolventes orgánicos: Usuales en la técnica.

Resina de isocianato N° 1: (Ejemplos 1-3)

Resina de isocianato N° 3: Isoforón-diisocianato-isocianurato.

Los porcentajes de estos componentes son los siguientes:

	% en peso
Base blanco molido	65,8
Polímero acrílico	17,4
Aditivos	2,5
Disolventes orgánicos	14,3

La pintura arriba descrita se mezcla con los siguientes componentes en la proporción prescrita cuando se va a aplicar el material.

ES 2 112 893 T5

	Ejemplo 8	Ejemplo 9	Ejemplo 10
5			
	71,9	74,4	74,4
	8,8	9,1	9,1
	16,0	16,5	8,0
10	—	—	8,5
	3,3	—	—
	Propiedades:		
15	0,5	1,0	0,75
	4,0	5,0	4,0
	4,0	3,0	4,0
20	Registrador de secado (h)		
	0,5	2,75	0,0
	4,0	9,0	5,25
25	4,75	> 12,0	8,25
	1-2	2	4
30	Dureza de péndulo Koenig*		
	17/23	5/7	17/24
	106/114	105/112	104/116
35	* medida sobre cristal a 30 µm/50,8 µm (30 micras/2 milipulgadas)		

La prueba de tiempo libre de pegajosidad está concebida para definir el tiempo transcurrido entre la aplicación de la película y el punto en el que la película puede manejarse sin dejar impresiones permanentes en la misma. El método de prueba es el siguiente: la pintura a ensayar se aplica por pulverización sobre un panel de acero sin revestir de 4" por 12" con un espesor de película seca de 50,8 a 63,5 µm (2,0 a 2,5 milipulgadas). Después de un intervalo de tiempo apropiado, se coloca sobre la película un trozo de papel de mecanografiado de 6,45 cm² (1 pulgada cuadrada). Después se coloca sobre el papel un peso plano de 100 g, 6,45 cm² (1 pulgada cuadrada), durante un minuto. Después de retirar el peso de 100 gramos, el panel se golpea fuertemente por el lado para soltar el papel. La pintura se considera libre de pegajosidad si el papel se desprende del panel al golpear éste.

Estos ejemplos ilustran las diferencias de rendimiento de un sistema de pintura de uretano acrílico de dos componentes comercialmente disponible en el que se utiliza una aldimina a una concentración relativamente baja para acelerar el endurecimiento. La concentración aquí utilizada es suficientemente baja como para observar un efecto muy pequeño en el COV pero un efecto muy significativo en la velocidad de endurecimiento.

El sistema comercial, ejemplo 10, emplea isoforón-diisocianato-isocianurato como parte del componente de uretano. La temperatura de transición vítrea relativamente alta de este uretano proporciona un endurecimiento rápido de la película mediante un simple secado por evaporación. Esta alta temperatura de transición vítrea tiene el efecto secundario negativo de una terminación de endurecimiento final reducida debido a rigidez estérica. Por ello, es conveniente utilizar la mayor cantidad posible de hexametilén-diisocianato-isocianurato. El problema siempre ha sido la temperatura de transición vítrea relativamente baja del hexametilén-diisocianato-isocianurato y siempre ha retrasado significativamente el tiempo de limpieza de polvo y todos los intentos de utilizar aceleradores para corregir este problema han resultado infructuosos debido a una fuerte reducción de la vida útil. La aldimina proporciona una aceleración del endurecimiento sin un efecto intenso en la vida útil.

Ejemplos 11-14

Revestimientos transparentes formulados mediante la mezcla de los siguientes componentes y basados en un poliéster comercialmente disponible demuestran la eficacia de la técnica reivindicada con respecto a la reducción del COV y los tiempos de limpieza de polvo.

ES 2 112 893 T5

Resina de poliéster: El producto de reacción de un 19,6% de trimetilol-propano, un 26,6% de neopentil-glicol, un 21,4% de ácido adípico y un 32,5% de anhídrido ftálico sometido a reacción hasta un índice de ácido final de 10 a 15 determinado en sólidos.

5 *Cetimina:* El producto de reacción de un mol de isoforón-diamina con dos moles de metil-isobutil-cetona.

Diluyente con funcionalidad de oxazolidina: El producto de reacción de 2 moles de 2-n-hidroxi-etil-isopropil-oxazolidina con 1 mol de adipato de metilo.

10 *Resina de isocianato N° 1:* (Ejemplos 1-3)

Aldimina N° 3: (Ejemplos 4-6)

Disolventes orgánicos: Usuales en la técnica.

15

20

25

30

35

40

45

	11	14
Resina de poliéster	35,5	23,8
Cetimina	45,2	37,8
Aldimina N° 3	---	10,2
Diluyente con funcionalidad de oxazolidina	---	---
Resina de isocianato N° 1	19,3	28,2
Propiedades:		
Viscosidad (s -Ford 4)	26	26
COV g/l (lbs/galón)	455,60 (3,79)	376,26 (3,13)
Tiempo limpio de polvo (horas)	> 8,0	1,0
Resistencia a la gasolina (1día)	superado	superado
Dureza de péndulo Koenig		
Secado 2 días	63	64
Secado 29 días	117	88
* medida sobre cristal a 30 µm (30 micras)		

50

Tal como puede observarse en las tablas 11, 12, el COV se reduce cuando se utiliza la aldimina para sustituir un 30% de la resina de poliéster. El tiempo de limpieza de polvo también se reduce de > 8 horas (utilizando sólo resina de poliéster) a 1 hora (como en el ejemplo 12).

55

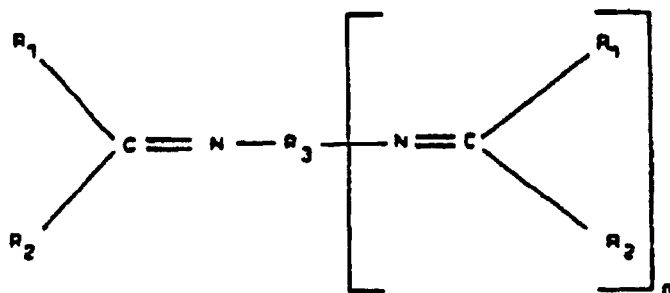
60

65

REIVINDICACIONES

1. Composición de revestimiento que comprende:

- a) como mínimo una resina acrílica con funcionalidad de hidroxilo,
- b) como mínimo un di o poliisocianato opcionalmente protegido, y
- c) un compuesto aldimina que tiene la siguiente estructura



en la que

n es de 0 a 4,

R₁ es -H, o un grupo alquilo, arilo o cicloalifático o un grupo alquilo, arilo o cicloalifático sustituido,

R₂ es -H, o un grupo alquilo, arilo o cicloalifático o un grupo alquilo, arilo o cicloalifático sustituido, y

R₃ es un grupo alifático, aromático, aril-alifático o cicloalifático, que también puede contener O, N, S o Si;

R₁ y R₂ pueden ser iguales o diferentes, siempre que uno de R₁ y R₂ sea H.

2. Composición de revestimiento según la reivindicación 1, que se endurece a temperatura ambiente.

3. Composición de revestimiento según la reivindicación 1, que se seca a una temperatura de 37,8°C (100°F) a 87,8°C (190°F).

4. Composición de revestimiento según las reivindicaciones 1 a 3, que adicionalmente contiene como mínimo un pigmento.

5. Composiciones de revestimiento según las reivindicaciones 1 a 4, en las que la resina acrílica con funcionalidad de hidroxilo tiene un índice de hidroxilo de 20-200.

6. Composición de revestimiento según la reivindicación 5, en la que la resina acrílica con funcionalidad de hidroxilo es una resina acrílica injertada con éster de ácido graso natural o sintético.

7. Composición de revestimiento según las reivindicaciones 1 a 6, en la que el componente b se selecciona entre di o poliisocianatos alifáticos, cicloalifáticos o aromáticos, poliisocianatos con estructuras de isocianurato, alofanato, biuret o uretodiona y prepolímeros con funcionalidad de isocianato.

8. Composición de revestimiento según la reivindicación 7, en la que el componente b es un dímero o trímero de hexametilén-diisocianato o una mezcla de ambos.

9. Composición de revestimiento según las reivindicaciones 1, en la que el componente c es el producto de reacción de un mol de isofoforón-diamina con dos moles de isobutiraldehído.

10. Composición de revestimiento según las reivindicaciones 1 a 9, que adicionalmente contiene un diluyente reactivo con funcionalidad de amina secundaria que posee como mínimo un hidrógeno amínico activo y tiene una viscosidad de 1.500 mPa·s (1.500 cps) o menos con un 100% de no volátiles.

11. Composición de revestimiento según la reivindicación 10, en la que el diluyente reactivo con funcionalidad de amina secundaria contiene, de promedio, 2 ó más grupos de amina secundaria por molécula.

ES 2 112 893 T5

12. Composición de revestimiento según las reivindicaciones 1 a 11, que adicionalmente contiene un diluyente reactivo con funcionalidad de hidroxilo que posee como mínimo un sitio reactivo y que tiene una viscosidad de 1.000 mPa·s (1.000 cps) o menos con un 100% de no volátiles.

5 13. Composición de revestimiento según la reivindicación 12, en la que el diluyente reactivo con funcionalidad de hidroxilo contiene, de promedio, 2 ó más grupos hidroxilo por molécula.

14. Composición de revestimiento según las reivindicaciones 1 a 13, que adicionalmente contiene un diluyente reactivo con funcionalidad de oxazolidina que posee como mínimo un sitio reactivo y tiene una viscosidad de 1.000 mPa·s (1.000 cps) o menos con un 100% de no volátiles.

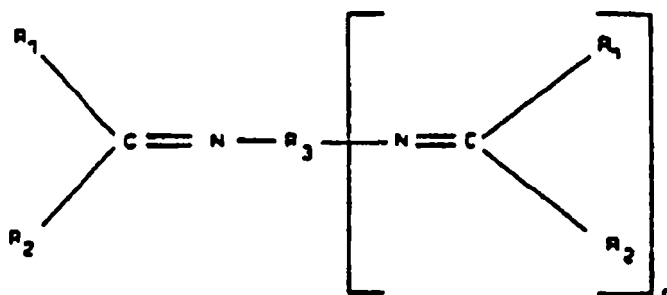
15. Utilización de las composiciones de revestimiento según las reivindicaciones 1 a 14 como composiciones de pintura de reparación de automóviles.

16. Método para reducir el contenido de compuestos orgánicos volátiles (COV) de composiciones de revestimiento que comprenden:

a) como mínimo una resina con funcionalidad de hidroxilo,

b) como mínimo un di o poliisocianato opcionalmente protegido,

mediante el aumento de los sólidos en las composiciones de revestimiento, **caracterizado** porque se añade un compuesto c) a la composición de revestimiento, teniendo dicho compuesto c) la siguiente estructura



en la que

n es de 0 a 4,

R₁ es -H, o un grupo alquilo, arilo o cicloalifático o un grupo alquilo, arilo o cicloalifático sustituido,

R₂ es -H, o un grupo alquilo, arilo o cicloalifático o un grupo alquilo, arilo o cicloalifático sustituido, y

R₃ es un grupo alifático, aromático, aril-alifático o cicloalifático, que también puede contener O, N, S o Si;

R₁ y R₂ pueden ser iguales o diferentes, siempre que uno de R₁ y R₂ sea H.

17. Método según la reivindicación 16, en el que la composición de revestimiento se endurece a temperatura ambiente.

18. Método según la reivindicación 16, en el que la composición de revestimiento se seca a una temperatura de 37,8°C (100°F) a 87,8°C (190°F).

19. Método según las reivindicaciones 16 a 18, en el que la composición de revestimiento adicionalmente contiene como mínimo un pigmento.

20. Método según las reivindicaciones 16 a 19, en el que la resina con funcionalidad de hidroxilo es una resina acrílica tiene un índice de hidroxilo en el rango de 20-200.

21. Método según las reivindicaciones 16 a 20, en el que la resina con funcionalidad de hidroxilo es una resina acrílica injertada con éster de ácido graso natural o sintético y la resina resultante tiene un índice de hidroxilo en el rango de 20-200.

22. Método según las reivindicaciones 16 a 21, en el que la resina con funcionalidad de hidroxilo es una resina de poliéster saturada o insaturada con un índice de hidroxilo de 20-200.

ES 2 112 893 T5

23. Método según las reivindicaciones 16 a 22, en el que el componente b se selecciona de entre di o poliisocianatos alifáticos, cicloalifáticos o aromáticos, poliisocianatos con estructuras de isocianurato, alofanato, biuret o uretodiona y prepolímeros con funcionalidad de isocianato.

5 24. Método según la reivindicación 23, en el que el componente b es un dímero o trímero de hexametilén-diisocianato o una mezcla de ambos.

25. Método según la reivindicación 16, en el que el componente c es el producto de reacción de un mol de isoforóndiamina con dos moles isobutiraldehído.

10

26. Método según las reivindicaciones 16 a 25, en el que la composición de revestimiento contiene adicionalmente un diluyente reactivo con funcionalidad de amina secundaria que posee como mínimo un hidrógeno amínico activo y tiene una viscosidad de 1.500 mPa·s (1.500 cps) o menos con un 100% de no volátiles.

15

27. Método según la reivindicación 26, en el que el diluyente reactivo con funcionalidad de amina secundaria contiene, de promedio, 2 ó más grupos de amina secundaria por molécula.

28. Método según las reivindicaciones 16 a 27 en el que la composición de revestimiento contiene adicionalmente un diluyente reactivo con funcionalidad de hidroxilo que posee como mínimo un sitio reactivo y que tiene una viscosidad de 1.000 mPa·s (1.000 cps) o menos con un 100% de no volátiles.

20

29. Método según la reivindicación 28, en el que el diluyente reactivo con funcionalidad de hidroxilo contiene, de promedio, 2 ó más grupos hidroxilo por molécula.

25

30. Método según las reivindicaciones 16 a 29, en el que la composición de revestimiento contiene adicionalmente un diluyente reactivo con funcionalidad de oxazolidina que posee como mínimo un sitio reactivo y tiene una viscosidad de 1.000 mPa·s (1.000 cps) o menos con un 100% de no volátiles.

30

31. Utilización de las composiciones de revestimiento preparadas según las reivindicaciones 16 a 30 como composiciones de pintura de reparación de automóviles.

35

40

45

50

55

60

65