

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 953 839**

51 Int. Cl.:

C08K 5/11 (2006.01)

C08K 5/42 (2006.01)

C08K 7/22 (2006.01)

C08K 3/26 (2006.01)

C08K 5/00 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **18.05.2020 PCT/EP2020/063840**

87 Fecha y número de publicación internacional: **03.12.2020 WO20239509**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **18.05.2020 E 20726430 (0)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **21.06.2023 EP 3976702**

54 Título: **Composición de plastisol que comprende una mezcla de diferentes plastificantes**

30 Prioridad:

24.05.2019 EP 19176528

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

16.11.2023

73 Titular/es:

HENKEL AG & CO. KGAA (100.0%)

Henkelstraße 67

40589 Düsseldorf, DE

72 Inventor/es:

JOHANN, WOLFGANG;

CARUSO, ALESANDRO y

BEDERKE, NADINE

74 Agente/Representante:

ISERN JARA, Jorge

ES 2 953 839 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

Composición de plastisol que comprende una mezcla de diferentes plastificantes

5 La presente invención se refiere a una composición de plastisol que comprende cloruro de polivinilo y una mezcla de diferentes plastificantes, y a su uso como protector de los bajos y para sellar costuras.

10 Para proteger los bajos de los vehículos, en particular de los automóviles, contra los daños, las zonas correspondientes están provistas de un revestimiento protector. Lo mismo ocurre con los cordones de soldadura, a los que se aplica un compuesto sellador para protegerlos de la penetración de suciedad y humedad. Sin embargo, estas medidas a menudo resultan insuficientes cuando piedras, gravilla u objetos similares lanzados desde los neumáticos a altas velocidades de conducción golpean el revestimiento y, a pesar de su gran dureza y ductilidad, penetran hasta los bajos o la costura. Estos puntos de impacto, a menudo minúsculos, constituyen puntos de partida para la oxidación, que con el tiempo también puede extenderse por debajo del revestimiento protector y provocar daños masivos en el vehículo.

15 Se ha adquirido una buena experiencia con revestimientos protectores basados en plastisoles, es decir, dispersiones de plásticos orgánicos en plastificantes, que se gelifican cuando se calientan a temperaturas más altas y se endurecen cuando se enfrían, especialmente cuando se utilizan compuestos basados en ftalatos como plastificantes, con el ftalato de diisononilo (DINP) en particular consolidándose como un plastificante común.

20 El documento WO 2014/028481 divulga un plastisol en el que se mezclan cloruro de polivinilo (PVC), plastificante y una resina líquida de trimetilolpropano-trimetilacrilato, teniendo el plastisol una dureza según ASTM D2240 inferior a 12 Shore A y un alargamiento a la rotura según ASTM D412 superior al 400 %.

25 Van Oosterhout et al describen en "Interactions between PVC and binary or ternary blends of plasticizer. Part I PVC/plasticizer compatibility", publicado en Polymer 44 (2003) 8081-8094, estudios sobre las temperaturas de transición sólido-gel del cloruro de polivinilo en mezclas binarias y ternarias de plastificante.

30 El documento CN 107 057 213 describe un tubo compuesto de PVC elástico y el procedimiento de fabricación correspondiente. El tubo compuesto de PVC comprende un tubo interior, un tubo exterior y una capa de refuerzo dispuesta entre el tubo interior y el tubo exterior. El tubo interior, el tubo exterior y la capa de refuerzo están hechos de una mezcla que comprende, entre otras cosas, de 40 a 60 partes de cloruro de polivinilo, de 30 a 40 partes de ftalato de dibutilo y de 3 a 5 partes de adipato de diisooctilo.

35 El documento EP 0 692 005 divulga composiciones de revestimiento para la protección de los bajos y la protección contra las piedras de los vehículos de motor, que comprenden de un 20 a un 40 % en peso de resina de PVC (PVC/PVAc), de un 1 a un 3 % en peso de un agente de hinchamiento en caliente consistente en un copolímero de acrilonitrilo/éster acrílico/olefina en el que se encapsula una cantidad adecuada de un alcano C4-C6, y una resina fenólica.

40 Recientemente, sin embargo, los plastificantes ftálicos han estado en el punto de mira en repetidas ocasiones debido a problemas de salud y estuvieron a punto de ser prohibidos, al menos en Europa. Los plastificantes ftálicos tienen un alto potencial de bioacumulación y algunos han demostrado ser crónicamente tóxicos en estudios con animales. Tampoco puede descartarse la toxicidad para la reproducción. Aunque no hay indicios de peligro agudo en humanos, el DINP, por ejemplo, no debe utilizarse en juguetes infantiles como medida de precaución. Aunque el DINP puede seguir utilizándose en producciones industriales, sigue existiendo la necesidad de recubrimientos protectores que no contengan compuestos ftálicos y que, sin embargo, sean adecuados para su uso como protección de bajos o para cubrir costuras.

45 Por lo tanto, es objeto de la presente invención proporcionar un revestimiento protector que no contenga compuestos ftálicos, pero que no obstante presente propiedades comparables a las de los revestimientos protectores que contienen ftalatos y sea adecuado como protección de bajos y para cubrir costuras.

50 Los primeros intentos de utilizar ftalatos con una longitud de cadena alquílica de más de 11 átomos de carbono, que se consideran inocuos, no lograron efectos protectores satisfactorios. Los intentos de sustituir los plastificantes ftálicos por los basados en citrato tampoco tuvieron éxito, ya que los compuestos de citrato reaccionaban con los compuestos de calcio de las formulaciones, provocando la inestabilidad de estas.

55 En el contexto de la presente invención, se ha descubierto sorprendentemente que el problema anterior se resuelve mediante una composición de plastisol que comprende una mezcla de diferentes plastificantes.

60 Por lo tanto, un primer objeto de la presente invención es una composición de plastisol que comprende cloruro de polivinilo y una mezcla de éster fenílico del ácido alcanosulfónico, éster difenílico del ácido alcandisulfónico y adipato de di-octilo como plastificantes.

65

Sorprendentemente, se descubrió que combinando diferentes plastificantes inocuos, como el éster fenílico del ácido alcanosulfónico, el éster difenílico del ácido alcanedisulfónico y el adipato de di-octilo, se pueden reproducir muy bien las propiedades necesarias del DINP en la protección de los bajos y el sellado de costuras.

5 La composición de plastisol según la invención sirve como sustituto de las composiciones comúnmente utilizadas que contienen plastificantes ftálicos. El uso de tales compuestos podría evitarse completamente en el contexto de la presente invención. Por lo tanto, se prefiere una realización en la que la composición de plastisol según la invención está libre de compuestos ftálicos.

10 Para imitar las propiedades comúnmente asociadas con DINP, ha sido encontrado ventajoso para la composición para contener una cantidad mínima segura de plastificantes. En consecuencia, se prefiere una forma de realización en la que la composición de plastisol según la invención comprende al menos un 20 % en peso, preferentemente al menos un 30 % en peso, de plastificantes, en cada caso basado en el peso total de la composición.

15 Además, se ha demostrado que es ventajoso si, además del éster fenílico del ácido alcanosulfónico y el adipato de di-octilo, se añade además éster difenílico del ácido alcanosulfónico a la composición según la invención. Por lo tanto, la composición según la invención también comprende éster difenílico del ácido alcanedisulfónico.

20 Cuando se utilizan compuestos ftálicos como plastificantes, los que tienen cadenas alquílicas de hasta 11 átomos de carbono han demostrado ser especialmente ventajosos. Cuando se utilizaron ftalatos de cadena más larga, se observó una disminución significativa del efecto protector de dichas composiciones en la protección de los bajos. Por el contrario, sorprendentemente se descubrió en el contexto de la presente invención que las propiedades ventajosas de los plastificantes ftálicos pueden reproducirse particularmente bien cuando se utilizan ésteres fenílicos de ácido alcanosulfónico y/o ésteres difenílicos de ácido alcandisulfónico con una longitud de cadena alquílica de más de 10 átomos de carbono. Por lo tanto, se prefiere una forma de realización de la presente invención en la que los ésteres fenílicos del ácido alcanosulfónico y/o ésteres difenílicos del ácido alcandisulfónico tengan una longitud de cadena alquílica de al menos 10 átomos de carbono, preferentemente de 10 a 21 átomos de carbono.

30 Sorprendentemente, se ha demostrado que las propiedades del producto de la composición según la invención pueden ajustarse mediante la proporción de mezcla de los plastificantes. En una forma de realización preferida, la proporción de éster fenílico de ácido alcanosulfónico en la composición según la invención es, por tanto, del 3 al 35 % en peso, preferentemente del 7 al 25 % en peso, en cada caso basado en el peso total de la composición.

35 También se prefiere una forma de realización de la composición según la invención en la que la proporción de éster difenílico de ácido alcandisulfónico en la composición es del 0,5 al 10 % en peso, preferentemente del 1 al 7 % en peso, referido en cada caso al peso total de la composición.

40 Preferentemente, los ésteres difenílicos de ácido alcanosulfónico y los ésteres difenílicos de ácido alcandisulfónico están presentes en la composición en una proporción en peso de 5:1 a 10:1, preferentemente de 3:1 a 7:1.

En otra forma de realización preferida, la composición según la invención tiene un contenido de di-octil adipato del 5 al 40 % en peso, preferentemente del 10 al 25 % en peso, en cada caso basado en el peso total de la composición.

45 La relación en peso de la suma del éster fenílico del ácido alcansulfónico y del éster difenílico del ácido alcandisulfónico con el adipato de di-octilo en la mezcla según la invención es preferentemente de 0,8:1 a 1:5, de particular preferencia, de 1,2:1 a 1:2.

50 La composición de plastisol según la invención es una composición basada en cloruro de polivinilo. En una forma de realización preferida, la proporción de cloruro de polivinilo en la composición según la invención es del 5 al 50 % en peso, preferentemente del 10 al 40 % en peso, referido en cada caso al peso total de la composición.

55 En una forma de realización particularmente preferida, la composición según la invención comprende

- 3 a 35 % en peso, preferentemente 7 a 25 % en peso, de éster fenílico de ácido alcansulfónico;
- 0,5 a 10 % en peso, preferentemente 1 a 7 % en peso de éster difenílico de ácido alcandisulfónico;
- 5 a 40 % en peso, preferentemente 10 a 25 % en peso, de adipato de dioctilo; y
- 5 a 50 % en peso, preferentemente 10 a 40 % en peso, de cloruro de polivinilo,

los porcentajes en peso en cada caso se basan en el peso total de la composición.

60 La composición según la invención está diseñada en particular como material de protección de bajos y sellado de costuras para la construcción de vehículos. Para aplicar los recubrimientos, generalmente se rocían para formar la película protectora deseada después del curado. Por regla general, estas composiciones se presentan en forma de pastas y se pulverizan a presión mediante boquillas. Por lo tanto, se prefiere una forma de realización en la que la composición según la invención se presenta en forma de pasta, preferentemente pulverizable.

65

5 Para minimizar el peso adicional provocado por el recubrimiento protector, es deseable que las composiciones correspondientes tengan una densidad baja. Se puede conseguir una reducción de la densidad, por ejemplo, introduciendo microesferas huecas. Por lo tanto, se prefiere una forma de realización en la que la composición según la invención presenta también microesferas huecas, preferentemente en una cantidad del 0 al 40 % en volumen, de forma especialmente preferida del 5 al 30 % en volumen, referido en cada caso al volumen total de la composición. Por regla general, se utilizan esferas huecas de plástico, que se caracterizan por su bajo peso. Sin embargo, estos tienen la desventaja de que se comprimen parcialmente durante el proceso de aplicación, en el que la composición se pulveriza bajo presión, con el resultado de que finalmente se requiere más material para lograr el espesor de capa deseado. En el contexto de la presente invención, se encontró sorprendentemente que esta desventaja se puede compensar usando esferas de vidrio huecas. Por lo tanto, se prefiere una forma de realización en la que las esferas huecas son esferas de vidrio huecas, preferentemente esferas de vidrio huecas estabilizadas por presión.

15 Para adaptar las propiedades y la procesabilidad de la composición según la invención, se le pueden añadir otros componentes, por ejemplo cargas y/o promotores de adherencia. En una forma de realización particularmente preferida, la composición según la invención presenta por lo tanto también cargas, preferentemente las seleccionadas del grupo que consiste en carbonato de calcio, óxido de calcio, ácido silícico, dióxido de titanio, óxido de zinc y mezclas de los mismos.

20 La composición según la invención está destinada en particular para su uso como protección de los bajos y para el sellado de costuras. Por lo tanto, otro objeto de la presente invención es el uso de la composición según la invención como protección de bajos para vehículos, en particular automóviles, y/o para el sellado de costuras, en particular, costuras de soldadura.

25 La composición según la invención se explica con más detalle a partir del siguiente ejemplo, que en modo alguno debe entenderse como limitativo de la idea de la invención.

Ejemplo:

30 Una composición de baja densidad según la invención con los ingredientes indicados en la Tabla 1 se sometió a varias pruebas para verificar su idoneidad en particular como material de sellado de costuras. La información de la tabla se refiere en cada caso al peso total de la composición.

Tabla 1

Componente	Cantidad [% en peso]
Éster fenílico del ácido alcansulfónico	16
Éster difenílico del ácido alcandisulfónico	4
Cloruro de polivinilo	30
Adipato de di-octilo	17,5
Rellenos	23
Aditivos	9,5

35 Las propiedades de la composición según la invención se han realizado según los ensayos normalizados en la industria del automóvil, tal como se describe a continuación.

40 a) Estabilidad / comportamiento de deslizamiento

El sellador de costuras se aplica con una escobilla de goma con un ancho de ranura de 80 mm y una altura de ranura definida (espesor de la capa húmeda) sobre una chapa de acero galvanizada electrofóticamente con revestimiento KTL de 100 x 200 mm en forma de tira de 180 mm de largo paralela al borde longitudinal de la hoja de ensayo. Inmediatamente después del montaje, el panel de prueba provisto de compuesto para sellar costuras se deja colgando libremente a temperatura ambiente durante 20 minutos. Inmediatamente después del almacenamiento a temperatura ambiente, la chapa provista de masilla para sellar costuras se somete a una carga de temperatura de 60 °C en el secador durante 5 minutos. A esto le sigue una carga de temperatura de 140 °C durante 20 minutos. El panel de prueba se usa luego para medir si el compuesto de sellado de costuras aplicado se ha deslizado fuera del borde inferior del panel de prueba y en qué medida. La distancia de deslizamiento se da en mm.

50 Los requisitos de estabilidad especificados por la industria del automóvil de acuerdo con DBL 6070 se cumplieron completamente con la composición de acuerdo con la invención, es decir, no se pudo detectar ningún deslizamiento sobre el borde.

55

b) Resistencia a la flexión

Otra propiedad que deben tener los compuestos de sellado de costuras en el sector del automóvil es una cierta resistencia a la flexión para evitar que el sello se rompa bajo carga. En particular, la resistencia a la flexión a bajas temperaturas a menudo ha resultado problemática en el pasado. Sorprendentemente, sin embargo, no se pudo observar formación de grietas en la composición según la invención incluso a temperaturas de hasta -40 °C.

5

La resistencia a la flexión se determina de la siguiente manera:

Usando una escobilla de goma con un ancho de espacio de 50 mm y una altura de espacio de 1 mm, el compuesto de sellado de juntas se aplica a un panel de acero galvanizado electrolíticamente con recubrimiento KTL de 50 mm x 200 mm en forma de una tira paralela de 180 mm de largo hasta el borde longitudinal del panel de ensayo. El panel de prueba provisto del compuesto de sellado de costuras se seca durante 50 minutos a 160 °C (temperatura del objeto). A continuación, se prueba la resistencia a la flexión de acuerdo con DIN EN ISO 1519 utilizando un mandril de 25 mm a temperatura ambiente, -20 °C y -40 °C. En el caso de la composición según la invención, no se pudo observar ningún agrietamiento u otro daño en la película del material a ninguna de las temperaturas de prueba.

10
15

c) Resistencia a la tracción / alargamiento a la rotura

La resistencia a la tracción y el alargamiento a la rotura se determinan según la norma DIN 53 504 con una longitud de sujeción de 50 mm y una velocidad de extracción de 100 mm/min. En el caso de la composición según la invención, la resistencia a la tracción superó significativamente los 2,4 MPa requeridos en la industria del automóvil. El alargamiento a la rotura requerido de más del 180 % también se superó significativamente en el caso de la composición de acuerdo con la invención, de modo que la composición de acuerdo con la invención también cumple con los requisitos para los compuestos de sellado de costura prescritos en la industria del automóvil con respecto a estas propiedades.

20
25

d) Repintado

Los materiales de sellado de costuras en la construcción de automóviles suelen servir como base para otros revestimientos, como pinturas. Por lo tanto, es importante que sean fáciles de recubrir, es decir, que la capa superior no se desprenda. En relación con la composición según la invención, ni en una estructura convencional compuesta por masilla, fondo al agua y barniz 2K, ni en un concepto de pintura integrado consistente en un primer fondo, un segundo fondo y un 2 -componente capa transparente, la capa superior se descascarillaba. Condiciones de ensayo observadas.

30

Para comprobar la capacidad de repintado, la composición según la invención se aplicó en forma de cuña sobre un panel de prueba revestido con KTL galvanizado electrolíticamente en forma de una tira de 180 mm de largo paralela al borde longitudinal del panel de prueba usando una escobilla de goma con un anchura de hueco de 80 mm y una altura de hueco de 0 a 3 mm. Inmediatamente después de la aplicación, la composición se proporcionó con el sistema de pintura respectivo y se acondicionó durante al menos 16 horas en clima estándar según la norma DIN EN 23 270. Después del acondicionamiento, los paneles de prueba se almacenaron durante 240 horas en un clima de agua de condensación constante según la norma DIN EN ISO 6270-2-CH. Al final del período de prueba, las muestras se acondicionaron a temperatura ambiente durante al menos 16 horas. Una vez transcurrido el tiempo de regeneración, las muestras se sometieron a la prueba de impacto múltiple según DIN EN ISO 20567-1 y se evaluaron. No se pudieron detectar anomalías, como descamación de la capa superior.

35
40

45

REIVINDICACIONES

- 5 1. Composición de plastisol que comprende cloruro de polivinilo y una mezcla de éster fenílico de ácido alcansulfónico, éster difenílico de ácido alcandisulfónico y adipato de dioctilo como plastificante.
2. Composición de plastisol de acuerdo con la reivindicación 1, caracterizada porque la composición está exenta de compuestos ftálicos.
- 10 3. Composición de plastisol de acuerdo con al menos una de las reivindicaciones anteriores, caracterizada porque el contenido de plastificantes en la composición es de al menos un 20 % en peso, preferentemente de al menos un 30 % en peso, con respecto al peso total de la composición.
- 15 4. Composición de plastisol de acuerdo con al menos una de las reivindicaciones anteriores, caracterizada porque el éster fenílico de ácido alcansulfónico y el éster difenílico de ácido alcandisulfónico están presentes en la composición en una relación ponderal de 5:1 a 10:1, preferentemente de 3:1 a 7:1.
- 20 5. Composición de plastisol de acuerdo con al menos una de las reivindicaciones anteriores, caracterizada porque el éster fenílico de ácido alcansulfónico y/o el éster difenílico de ácido alcandisulfónico presentan una longitud de cadena de 10 a 21 átomos de carbono.
- 25 6. Composición de plastisol de acuerdo con al menos una de las reivindicaciones anteriores, caracterizada porque la proporción de éster fenílico de ácido alcansulfónico en la composición es del 3 al 35 % en peso, preferentemente del 7 al 25 % en peso, referido en cada caso al peso total de la composición.
- 30 7. Composición de plastisol de acuerdo con al menos una de las reivindicaciones anteriores, caracterizada porque la proporción de éster difenílico de ácido alcandisulfónico en la composición es del 0,5 al 10 % en peso, preferentemente del 1 al 7 % en peso, con respecto al peso total de la composición.
- 35 8. Composición de plastisol de acuerdo con al menos una de las reivindicaciones anteriores, caracterizada porque la proporción de adipato de dioctilo en la composición es del 5 al 40 % en peso, preferentemente del 10 al 25 % en peso, con respecto al peso total de la composición.
9. Composición de plastisol de acuerdo con al menos una de las reivindicaciones anteriores, caracterizada porque la proporción de cloruro de polivinilo en la composición es del 5 al 50 % en peso, preferentemente del 10 al 40 % en peso, referido en cada caso al peso total de la composición.
- 40 10. Composición de plastisol de acuerdo con al menos una de las reivindicaciones anteriores, caracterizada porque la composición comprende:
- 45 • 3 al 35 % en peso, preferentemente 7 al 25 % en peso, de éster fenílico de ácido alcansulfónico;
 • 0,5 al 10 % en peso, preferentemente 1 al 7 % en peso de éster difenílico de ácido alcandisulfónico;
 • 5 al 40 % en peso, preferentemente 10 al 25 % en peso, de adipato de dioctilo; y
 • 5 al 50 % en peso, preferentemente 10 al 40 % en peso, de cloruro de polivinilo,
 los porcentajes en peso en cada caso se basan en el peso total de la composición.
- 50 11. Composición de plastisol de acuerdo con al menos una de las reivindicaciones anteriores, caracterizada porque la composición comprende, además, esferas huecas, preferentemente esferas huecas de vidrio, en particular esferas huecas de vidrio estabilizadas a presión, preferentemente en una cantidad del 0 al 40 % en volumen, de forma especialmente preferente, del 5 al 30 % en volumen, en cada caso en base al volumen total de la composición.
- 55 12. Composición de plastisol de acuerdo con al menos una de las reivindicaciones anteriores, caracterizada por presentarse la composición en forma de pasta.
- 60 13. Composición de plastisol de acuerdo con al menos una de las reivindicaciones anteriores, caracterizada porque la composición comprende otros componentes, en particular rellenos y/o promotores de adherencia.
14. Composición de plastisol de acuerdo con la reivindicación 13, caracterizada porque en el caso de los rellenos, se trata de aquellos que se seleccionan del grupo compuesto por carbonato de calcio, óxido de calcio, sílice, dióxido de titanio, óxido de zinc y mezclas de los mismos.

15. Uso de una composición de plastisol de acuerdo con al menos una de las reivindicaciones 1 a 14 como protección de bajos para vehículos, en particular automóviles y/o para el sellado de costuras, en particular costuras de soldadura.