



19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 328 504**

51 Int. Cl.:
C09D 133/06 (2006.01)
C09D 167/00 (2006.01)
B05D 5/00 (2006.01)
B05D 7/00 (2006.01)
C09D 163/00 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **05808180 .3**
96 Fecha de presentación : **25.10.2005**
97 Número de publicación de la solicitud: **1805271**
97 Fecha de publicación de la solicitud: **11.07.2007**

54 Título: **Composición de recubrimiento.**

30 Prioridad: **25.10.2004 EP 04077938**
29.11.2004 US 631229 P

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
13.11.2009

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
13.11.2009

73 Titular/es: **Nuplex Resins B.V.**
Synthesebaan 1
4612 RB Bergen op Zoom, NL

72 Inventor/es: **Vijverberg, Cornelis Adrianus Maria;**
Bosma, Martin;
Schellekens, Johannes Wilhelmus Maria y
Van Wijk, Freddy Gerhard Hendrikus

74 Agente: **Amat Rodríguez, Pablo**

ES 2 328 504 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 recubrimiento.

5 La invención se refiere a una composición de recubrimiento resistente al lavado de coches de alto brillo que comprende un aglutinante epoxi-funcional y un agente reticulante ácido-funcional reactivo con los grupos reactivos del aglutinante y a un método para preparar un recubrimiento resistente al lavado de coches de este tipo. La invención se refiere además al uso de dicha composición de recubrimiento como un revestimiento de terminación libre de pigmentos o un revestimiento transparente en el acabado y el retocado de artículos, por ejemplo motocicletas, coches, trenes, autobuses, camiones y aviones.

10 Una característica importante de un recubrimiento es el brillo. El brillo de un recubrimiento se reduce con el tiempo, dando como resultado una superficie mate poco atractiva. En particular, los recubrimientos de coches se ven afectados significativamente por un tratamiento de lavado de coches. Por consiguiente hay un deseo continuo de mejorar la resistencia al lavado de coches de las composiciones de recubrimiento. Evidentemente, el deseo de mejorar la resistencia al lavado se aplica de manera similar en general, por ejemplo a composiciones de recubrimiento para otras aplicaciones tales como motocicletas, trenes, etc. La resistencia al lavado de coches se expresa como una pérdida de brillo determinada en un experimento de lavado de coches definido (especificación de Renault RNUR 2204 - C.R. PO n.º 2204) descrito más adelante. La pérdida de brillo se determina midiendo el brillo usando luz reflejada en el método según la norma ISO 2813.

15 Una composición de recubrimiento que comprende un aglutinante epoxi-funcional y un agente reticulante de poliácido reactivo con los grupos epoxi del aglutinante se conoce por ejemplo de los documentos US 4.703.101 y US 6.773.819. Las composiciones de recubrimiento de la técnica anterior se formulan para lograr una alta densidad de reticulación del recubrimiento curado resultante usando un poliéster que contiene carboxilo especial que contiene una unidad o unidades derivadas de ácido polibásico alicíclico y/o alcohol polihidroxiado alicíclico y que puede formar un recubrimiento curado que tiene una Dureza Universal (HU) no superior a 500 N/mm². El índice de hidroxilo del aglutinante de epoxiacrilato dado a conocer es de 77 y el índice de hidroxilo de excedente libre (OHVC tal como se describe más adelante) es de 31. Una desventaja del uso de aglutinantes que tienen un alto número de grupos hidroxilo es que los recubrimientos obtenidos son hidrófilos, lo que conduce a una escasa resistencia al agua. Debido a esto, estos recubrimientos no son muy adecuados como recubrimientos de coches.

20 Se ha descrito adicionalmente obtener recubrimientos resistentes al lavado de coches incluyendo aditivos inorgánicos como aglutinantes de polisiloxano en la composición de recubrimiento o usando partículas nanoscópicas inorgánicas, teniendo las partículas nanoscópicas un diámetro de entre 1 y 1.000 nm. Una desventaja relacionada con estos sistemas es su procesamiento difícil y caro y el alto coste de los materiales. Por tanto, hay un deseo adicional de obtener recubrimientos resistentes al lavado de coches que tengan una alta resistencia al lavado de coches sustancialmente sin tales aditivos inorgánicos.

25 Se observa que la resistencia al lavado de coches es muy diferente de la resistencia a arañazos en seco tal como se da a conocer en, por ejemplo, los documentos WO 98/40442 y WO 98/40171. Los recubrimientos curados optimizados para tener una resistencia a arañazos en seco muy buena pueden no tener una resistencia óptima al lavado de coches y viceversa.

30 Por tanto, hay un deseo de una composición de recubrimiento que tras el curado proporcione un recubrimiento curado, en particular un recubrimiento de terminación libre de pigmentos, con una buena resistencia al lavado de coches y un alto brillo, teniendo dicha composición de recubrimiento una formulación sencilla que comprende un aglutinante de poliéster o acrílico epoxi-funcional y un agente reticulante ácido y/o anhídrido-funcional y opcionalmente otros agentes reticulantes tales como un agente reticulante isocianato-funcional, alcoxisililo-funcional (hidrolizable), un agente reticulante de aminoplasto o melamina funcionalizada. En particular, hay un deseo de una composición de recubrimiento que pueda lograr la alta resistencia al lavado de coches a coste inferior y sustancialmente sin los aditivos especiales usados en la técnica anterior como aglutinantes de polisiloxano o partículas nanoscópicas inorgánicas.

35 Según la invención, se proporciona una composición de recubrimiento para la fabricación de un recubrimiento resistente al lavado de coches que comprende al menos un aglutinante epoxi-funcional seleccionado del grupo de aglutinantes acrílicos epoxi-funcionales, aglutinantes de poliéster epoxi-funcionales y/o aglutinantes de glicidil éter o éster difuncionales o superiores y uno o más agentes reticulantes reactivos con los grupos reactivos del aglutinante, en la que el aglutinante y los agentes reticulantes se seleccionan de manera que, tras el curado del recubrimiento, el recubrimiento tiene un brillo inicial de al menos 81 GU y una pérdida de brillo (LoG) inferior a 0,25, estando determinada la pérdida de brillo por la fórmula (I)

$$\text{LoG} = (1 - e^{(A/X)}) / (1 + e^K) + (1 - e^{D \cdot \Delta T_g}) \quad (\text{I})$$

40 en la que $K = B \cdot (T_{g \text{ comienzo}} - C)$.

En la fórmula I $A = -8,03$, $B = -0,21$, $C = 328$ y $D = -0,0304$.

ES 2 328 504 T3

X refleja el parámetro de densidad de reticulación en kPa/K, T_g comienzo la temperatura de comienzo de la transición T_g en K y ΔT_g la amplitud de la temperatura de transición vítrea en K, determinándose los tres parámetros en una prueba de DMA a 11 Hz y una velocidad de calentamiento de 5°C/min.

5 y en la que, en el caso de que al menos un aglutinante epoxi-funcional sea un aglutinante acrílico, el aglutinante acrílico comprende (1) al menos el 20% en peso basado en el peso total de los monómeros de monómeros que contienen grupos epoxi y este aglutinante acrílico comprende (2) más del 10% en moles de monómeros seleccionados del grupo de monómeros de T_g baja no epoxi-funcionales con una T_g de monómero que no excede de 253 para monómeros acrílicos no epoxi-funcionales, o que no excede de 293 K para monómeros metacrílicos o no acrílicos no epoxi-funcionales, y en la que (3) el aglutinante acrílico tiene un valor de EEW de entre 200 y 700 g/mol (siendo EEW el peso equivalente de epoxi promedio) y un valor de OHVC inferior a 30 mg de KOH/g de recubrimiento sólido.

15 Los inventores han investigado la pérdida de brillo observada de un recubrimiento en una operación de lavado de coches (pérdida de brillo observada definida como: $[\text{Brillo Inicial} - \text{Brillo Final}] / \text{Brillo Inicial}$), y han encontrado que el daño producido por el lavado de coches es de origen mecánico y no de origen químico y se describe y se determina con precisión mediante la fórmula (I) usando únicamente parámetros mecánicos. Se encontró que el daño del lavado de coches a las composiciones de recubrimiento curadas estaba producido por fuerzas mecánicas en combinación con la presencia de partículas de suciedad que se pegan a la superficie del recubrimiento y/o que son llevadas a la superficie del recubrimiento mediante el uso de agua de lavado reciclada que todavía contiene partículas inorgánicas de suciedad diminutas, a menudo duras. En particular, en las instalaciones de lavado de coches actuales en las que están montados cepillos de plástico sobre un cabezal giratorio, las condiciones son bastante severas. Los cepillos golpean sobre la superficie de los recubrimientos, aumentando adicionalmente las diminutas partículas de suciedad la presión de los cepillos que impactan a través de su pequeña área superficial (dureza alta, bordes afilados), produciendo daño en el recubrimiento que se observa como una pérdida de brillo.

El logro de los inventores es identificar los parámetros, en particular el parámetro de densidad de reticulación X, la T_g comienzo y la amplitud de la temperatura de transición vítrea ΔT_g , que describen excepcionalmente y con precisión la pérdida de brillo observada en las condiciones del lavado de coches y su relación mutua tal como se expresa en la fórmula matemática (I). El valor de LoG calculado describe con precisión la pérdida de brillo observada como resultado de un tratamiento de lavado de coches tal como se define más adelante. La fórmula resuelve el problema de que se observan efectos aparentemente contradictorios en la resistencia al lavado de coches cuando se varía la composición de una composición de recubrimiento resistente al lavado de coches. Por ejemplo, en ocasiones parece favorecerse una densidad de reticulación alta (X) para obtener una buena resistencia al lavado de coches, mientras que por otra parte una densidad de reticulación alta (X) también puede dar como resultado una T_g amplia (ΔT_g), que es desfavorable para una buena resistencia al lavado de coches. La invención permite que un experto en la técnica seleccione los componentes de la composición de recubrimiento partiendo de la base de las propiedades físicas de tales componentes en vista de lograr valores seleccionados sobre los parámetros especificados en el recubrimiento curado de manera que se cumpla la condición en esa fórmula especificada. Específicamente, para obtener la composición de recubrimiento, un experto en la técnica selecciona de la amplia gama de componentes disponibles aquellos componentes que tras el curado dan como resultado una combinación equilibrada de a) una ΔT_g relativamente baja, b) un parámetro de densidad de reticulación X relativamente alto, c) una temperatura T_g comienzo relativamente baja. Partiendo de la base de su comprensión general de las propiedades físicas de los compuestos químicos, la descripción de la presente invención, y alguna experimentación de rutina, el experto puede escoger tales componentes en la composición de recubrimiento de manera que dará como resultado una ΔT_g relativamente baja, un parámetro X relativamente alto y una temperatura T_g comienzo relativamente baja, y así llegar a los valores de los parámetros requeridos para cumplir la fórmula según la invención. Por ejemplo, también puede obtenerse una pérdida de brillo baja cuando se usa cierto aglutinante polimérico y agente reticulante que tienen una densidad de reticulación inferior y por consiguiente tienen una mejor resistencia al lavado de coches.

50 Se hace hincapié en que esta buena resistencia al lavado de coches se logra partiendo de la base de las propiedades de la red polimérica formada por el aglutinante y el agente reticulante. La fórmula I se refiere a las propiedades de la red formada por el aglutinante y el agente reticulante en la composición de recubrimiento e implica que puede lograrse una LoG inferior a 0,25 puramente partiendo de la base de las propiedades de la red incluso sin otros componentes en la composición de recubrimiento como nanopartículas o polisiloxanos. Los componentes en la composición de recubrimiento que reaccionan con y llegan a formar parte de la red deben incluirse en la evaluación de las fórmulas I y II. Los componentes de la composición que no forman parte de la red como los aditivos de polisiloxano o nanopartículas no deben incluirse en la evaluación de las fórmulas. El hecho de que la composición de recubrimiento según la invención requiera una LoG calculada (del recubrimiento curado) inferior a 0,25 también implica que tiene una pérdida de brillo observada inferior a 0,25.

La patente estadounidense 4.764.430 describe una composición de recubrimiento basada en poliepóxidos y poliácido, composición que se modifica mediante la adición de ácido monocarboxílico para mejorar el aspecto del recubrimiento curado resultante premiando particularmente la formación de burbujas. Se encontró que la composición de recubrimiento no da como resultado un recubrimiento con la pérdida de brillo máxima requerida (véase el ejemplo comparativo 4).

ES 2 328 504 T3

Los parámetros en la fórmula no son sólo parámetros de ajuste sino que representan las características físicas reales relacionadas con la estructura interna del recubrimiento. Una ΔT_g limitada es característica de recubrimientos con una red de reticulación homogénea. Característico de una red homogénea de este tipo es que las cadenas de la red entre las reticulaciones son uniformes en su naturaleza y que las reticulaciones se distribuyen homogéneamente sobre la composición de recubrimiento curada. Se encontró que se prefiere un recubrimiento que comprende sólo una red de reticulación sobre un recubrimiento que comprende dos redes coexistentes. En vista de esto, también se prefiere usar aglutinantes y agentes reticulantes que no proporcionan una cantidad significativa de auto-reticulación en la composición. Preferiblemente, la composición de recubrimiento según la invención da como resultado un recubrimiento en el que la amplitud de la temperatura de transición vítrea del recubrimiento es inferior a 80 K, más preferiblemente inferior a 70 K, incluso más preferiblemente inferior a 60 K, lo más preferiblemente inferior a 50 K.

Aunque generalmente se prefiere una ΔT_g pequeña, es un mérito de la presente invención que también pueda lograrse una pérdida de brillo baja para aquellas composiciones de recubrimiento que dan como resultado recubrimientos que tienen una ΔT_g relativamente amplia que de otro modo lo inhabilitaría para recubrimientos de resistencia al lavado de coches. Usando la fórmula (I) según la invención, puede compensarse el efecto negativo de la ΔT_g relativamente amplia escogiendo la composición tanto del aglutinante epoxi-funcional como de la resina reticulante ácido-funcional tal como para tener un parámetro de reticulación X adecuadamente alto y una temperatura $T_{g \text{ comienzo}}$ baja. De esta forma, según la invención, se ha hecho disponible una composición de recubrimiento de epoxi-ácido que tiene una buena resistencia al lavado de coches.

Una forma de lograr una ΔT_g pequeña es usando o bien grupos glicidilo extendidos en los aglutinantes glicidilo-funcionales o bien usando grupos anhídrido o ácido extendidos en el agente reticulante ácido y/o anhídrido-funcional. Los grupos glicidilo y/o ácido extendidos proporcionan una distancia extra entre dos cadenas poliméricas de los aglutinantes epoxi-funcionales que, tras el curado con el agente reticulante, se separarán. Una distancia aumentada entre dos cadenas poliméricas reticuladas dará como resultado una red polimérica más homogénea y una ΔT_g pequeña. Debido al hecho de que los monómeros acrílicos glicidilo-funcionales extendidos no son fácilmente accesibles, es más conveniente modificar el agente reticulante. Preferiblemente, los aglutinantes acrílicos hidroxilo-epoxi-funcionales y/o los agentes reticulantes ácido y/o anhídrido-funcionales, tienen un gran número de átomos entre el hidroxilo del grupo ácido y la estructura principal acrílica o el átomo de carbono de ramificación del agente reticulante. Esto puede lograrse, por ejemplo, mediante la extensión de cadena de los grupos ácidos, por ejemplo haciendo reaccionar el agente reticulante aglutinante con un extendedor de cadena o incorporando un extendedor de cadena en la estructura del agente reticulante. Una red homogénea, caracterizada por una ΔT_g limitada, da como resultado una distribución uniforme de la tensión mecánica aplicada sobre una gran fracción de las cadenas de la red polimérica y, por tanto, ayuda a evitar cadenas de red tensionadas en exceso.

Se observa que el aglutinante puede ser uno o más tipos diferentes de aglutinantes, por lo que “el aglutinante” puede leerse como “el al menos un aglutinante”. Además, tal como se describió anteriormente, el agente reticulante puede modificarse con un extendedor de cadena. Por tanto, cuando se hace referencia a los sólidos totales, esto implica el total del aglutinante, y el agente reticulante, opcionalmente modificado con el extendedor de cadena.

Los inventores han establecido que bajo las fuerzas actuantes durante una prueba de lavado de coches, en principio pueden producirse tres tipos diferentes de arañazos en la capa de recubrimiento: arañazos elásticos, que desaparecen inmediatamente una vez eliminada la fuerza aplicada, y arañazos plásticos y arañazos frágiles (fractura) que no desaparecen una vez eliminada la fuerza aplicada. Un arañazo plástico tendrá la mayor influencia sobre la cantidad de luz dispersada, que se observa como una pérdida de brillo significativa y en general no se aprecia en las aplicaciones de recubrimiento de alto brillo conocidas y/o comerciales. Los arañazos elásticos no influyen en el brillo del recubrimiento y el efecto de los arañazos frágiles está intermedias. En consecuencia, los inventores han establecido que es importante reducir la cantidad de arañazos plásticos a expensas de un aumento en la cantidad de arañazos elásticos, o incluso a expensas de un aumento en los arañazos frágiles.

Los inventores han observado que el cambio de la aparición de arañazos plásticos durante el tratamiento de lavado aumenta con la disminución de la densidad de reticulación. Este aumento del cambio de los arañazos plásticos con la disminución de la densidad de reticulación se describe mediante el primer término en el lado derecho de la fórmula I, es decir, mediante el término: $1 - e^{(A/X)}$. Si la movilidad de las cadenas poliméricas es suficientemente alta, parte de los arañazos plásticos producidos pueden desaparecer debido a un proceso de reflujo. El cambio del reflujo aumenta con la disminución del valor del comienzo de la temperatura de transición vítrea ($T_{g \text{ comienzo}}$). Este aumento del cambio del reflujo de los arañazos plásticos producidos con la disminución del comienzo de la temperatura de transición vítrea ($T_{g \text{ comienzo}}$) se tiene en cuenta mediante el segundo término en el lado derecho de la fórmula I, es decir, mediante el término: $(1 + e^K)^{-1}$. En conclusión, puede minimizarse el efecto de los arañazos plásticos sobre la pérdida de brillo debido al tratamiento de lavado aumentando la densidad de reticulación del recubrimiento y disminuyendo el comienzo de la temperatura de transición vítrea ($T_{g \text{ comienzo}}$). El cambio de la aparición de arañazos frágiles durante el tratamiento de lavado aumenta con el aumento de ΔT_g (disminuyendo la homogeneidad de la red de reticulación). Este aumento del cambio de los arañazos frágiles con el aumento de ΔT_g se describe mediante el tercer término en el lado derecho de la fórmula I, es decir, mediante el término: $(1 - e^{D \cdot \Delta T_g})$.

Se prefiere adicionalmente que el parámetro de densidad de reticulación X del recubrimiento curado sea de al menos 7 kPa/K, más preferiblemente de al menos 10 kPa/K, más preferiblemente de al menos 15 kPa/K, incluso más preferiblemente de al menos 25 kPa/K, todavía más preferiblemente de al menos 30 kPa/K y lo más preferiblemente

ES 2 328 504 T3

de al menos 35 kPa/K. Una densidad de reticulación alta puede lograrse aumentando el número de grupos epoxi y/o ácido. Los compuestos monofuncionales (ácidos monocarboxílicos o monoalcoholes) reducen el número de grupos epoxi y/o ácido reactivos en el poliepóxido o poliácido y reducen la densidad de reticulación. Aunque pueden permitirse cantidades minoritarias de compuestos monofuncionales, dependiendo de la naturaleza y de la cantidad de los grupos epoxi y/o ácidos reactivos en el poliepóxido o el poliácido, se prefiere con vistas a lograr una alta densidad de reticulación, que la composición comprenda compuestos monofuncionales en cantidades inferiores al 5% en peso, más preferiblemente inferiores al 3% en peso e incluso más preferiblemente inferiores al 1% en peso (en relación con el peso de sólidos totales).

Se encontró que cuando están presentes partes de polaridad baja y Tg baja en la composición de recubrimiento, puede lograrse una eficacia de reticulación superior y, por tanto, un parámetro de reticulación X superior. Se cree que la movilidad local en el curado del agente reticulante ácido-funcional/resto de aglutinante prolonga el tiempo para que los grupos reactivos en el aglutinante y el agente reticulante se encuentren entre sí y formen un enlace covalente (reticulación). Otra forma de aumentar la densidad de reticulación es usando grupos ácidos que son fácilmente accesibles, es decir, no impedidos estéricamente por grupos vecinos. Por tanto, se prefieren grupos de reticulación o ácidos que sobresalen, flexibles, para obtener una densidad de reticulación alta. Pueden usarse los parámetros químicos longitud del carbono (CL) y fracción de baja polaridad de monómeros de Tg baja (LPF) tal como se describe más adelante para afinar adicionalmente la densidad de reticulación de la composición de recubrimiento curada para que cumpla con los requisitos según la fórmula (I).

Tal como se describió anteriormente, resulta adicionalmente ventajoso tener un valor bajo del comienzo de la temperatura de transición vítrea ($T_{g \text{ comienzo}}$) del recubrimiento para permitir el reflujo de los arañosos plásticos producidos (es decir, hacer que desaparezcan los arañosos plásticos). Los inventores han encontrado que el valor de $T_{g \text{ comienzo}}$ tal como se determina en una prueba de DMTA a 11 Hz es una buena medida para una capacidad de reflujo de los recubrimientos en las condiciones del lavado de coches. Puede lograrse un valor bajo de la $T_{g \text{ comienzo}}$ de la composición de recubrimiento curada introduciendo puntos blandos locales en la red polimérica. Para los compuestos acrílicos, estos puntos blandos pueden introducirse usando monómeros no funcionales, de Tg baja y para los agentes reticulantes y los aglutinantes de poliéster y/o poliéter epoxi-funcionales estos puntos blandos pueden introducirse usando partes flexibles en las cadenas poliméricas: usando monómeros con al menos tres hidrocarburos consecutivos entremedias de los grupos funcionales. Los puntos blandos pueden introducirse opcionalmente de manera adicional tanto para las formulaciones de recubrimiento basadas en aglutinante acrílico como de poliéster y/o poliéter mediante el uso de un agente reticulante adicional que tiene al menos tres hidrocarburos consecutivos entremedias de los grupos reactivos con los grupos epoxi en los aglutinantes epoxi-funcionales o alternativamente pueden ser reactivos con grupos hidroxilo presentes en la composición de recubrimiento de curado. Estos grupos hidroxilo se originarán como resultado de la reacción entre los grupos ácidos y el grupo epoxi, o estos grupos hidroxilo pueden incorporarse intencionadamente en uno o más de los aglutinantes en la composición de recubrimiento resistente al lavado de coches. Además, la $T_{g \text{ comienzo}}$ puede afinarse adicionalmente mediante la selección apropiada de la fracción de baja polaridad de los monómeros de Tg baja (LPF) para composiciones de recubrimiento basadas en aglutinante acrílico, y de la longitud del carbono (CL) para composiciones de recubrimiento basadas en policondensación (poliéster) y poliéter, tal como se describe más adelante. Aunque, en principio, la $T_{g \text{ comienzo}}$ puede variar en un amplio intervalo siempre que se cumpla la condición de la fórmula (I), la $T_{g \text{ comienzo}}$ (a 11 Hz) se escoge preferiblemente por debajo de 350 K, más preferiblemente por debajo de 330 K, incluso más preferiblemente por debajo de 320 K y lo más preferiblemente por debajo de 310 K. La $T_{g \text{ comienzo}}$ preferiblemente es de al menos 275 K.

Por motivos distintos a la resistencia al lavado de coches, tales como la capacidad de reparación de los recubrimientos transparentes de automóviles, se prefiere que la $T_{g \text{ comienzo}}$ sea de al menos 275 K, más preferiblemente de al menos 295 K, incluso más preferiblemente de al menos 310 K, incluso más preferiblemente de 320 K y lo más preferiblemente de al menos 330 K. Dependiendo de la aplicación específica, el experto en la técnica puede seleccionar el valor óptimo para la $T_{g \text{ comienzo}}$ para lograr una resistencia al lavado de coches excelente o por ejemplo una capacidad de reparación excelente.

En la realización preferida de la composición de recubrimiento según la invención, que da como resultado recubrimientos resistentes al lavado de coches de alto brillo, el al menos un aglutinante epoxi-funcional es un aglutinante acrílico, comprendiendo el aglutinante acrílico (1) al menos el 20% en peso basado en el peso total de los monómeros de monómeros que contienen grupos epoxi seleccionados de (met)acrilato de glicidilo, (met)alil glicidil éter, 3,4-epoxi-1-vinilciclohexano, (met)acrilato de epoxiciclohexilo, vinil glicidil éter y similares, (2) este aglutinante acrílico comprende más del 10% en moles de monómeros seleccionados del grupo de monómeros de Tg baja no epoxi-funcionales con una Tg de monómero que no excede de 253 K para monómeros acrílicos no epoxi-funcionales, o que no excede de 293 K para monómeros metacrílicos o no acrílicos no epoxi-funcionales, y teniendo (3) el aglutinante acrílico un peso equivalente de epoxi promediado en peso (EEW) (con respecto a sólidos) de entre 200 y 700 g/mol y un valor de OHVC inferior a 30 mg de KOH/g de recubrimiento sólido.

Con vistas a obtener la resistencia al agua suficiente requerida en particular para aplicaciones de recubrimiento de coches, el índice de hidroxilo (índice de OH) de la composición de recubrimiento, en particular del aglutinante, es inferior a 70, más preferiblemente inferior a 60, incluso más preferiblemente inferior a 50 y lo más preferiblemente inferior a 40 mg de KOH/g. Los inventores han encontrado que pueden obtenerse buenos resultados para una composición de recubrimiento según la invención de realización preferida, en la que el al menos un aglutinante es un aglutinante acrílico epoxi-funcional, si el al menos un agente reticulante es un agente reticulante ácido y/o anhídrido-

ES 2 328 504 T3

funcional, también opcionalmente un agente reticulante amino-funcional o un agente reticulante isocianato (bloqueado)-funcional, en la que el aglutinante y el agente reticulante juntos ascienden a al menos el 90% en peso del contenido en sólidos de la composición de recubrimiento y dan un valor de L inferior a 0,25, calculándose L según la fórmula (II):

$$L = A1 + A2 \cdot Mn + A3 \cdot LPF + A4 \cdot EEW + A5 \cdot CL + A6 \cdot AVX + A7 \cdot MF + A8 \cdot NCO + A9 \cdot Mn \cdot CL + A10 \cdot Mn \cdot AVX + A11 \cdot Mn \cdot MF + A12 \cdot (LPF)^2 \quad (II)$$

en la que Mn representa el peso molecular promedio en número de todos los aglutinantes epoxi-funcionales en la composición, LPF la fracción de baja polaridad promediada en peso determinada experimentalmente de monómeros de Tg baja en el aglutinante acrílico, EEW el peso equivalente de epoxi promedio, CL la longitud del carbono, AVX el índice de acidez promediado en peso del agente reticulante ácido-funcional, MF la fracción en peso del agente reticulante de amino con respecto a los sólidos totales en la composición de recubrimiento, NCO se define como la concentración total de grupos NCO presentes en la composición de recubrimiento curada expresada en mmoles de grupos NCO/g, en la que A1 = 0,479, A2 = 0,000932, A3 = -28,103, A4 = -0,000858, A5 = 6,788, A6 = 0,00920, A7 = -7,003, A8 = 0,391, A9 = -0,00269, A10 = -0,00000343, A11 = 0,00311, A12 = 79,122; y en la que el al menos un aglutinante epoxi-funcional tiene un valor de EEW de entre 200 y 700.

La fórmula (II) permite al experto seleccionar la formulación de composiciones de recubrimiento basadas en epoxi-ácido de la amplia variedad de posibles componentes, teniendo esos componentes la composición química apropiada para cumplir con el criterio según la fórmula de tener una L por debajo de 0,25, que corresponde con precisión a una pérdida de brillo observada baja inferior al 25%.

Las composiciones de recubrimiento según la invención tal como se describió anteriormente tras el curado dan como resultado un recubrimiento que tiene un alto brillo de al menos 81 GU y una pérdida de brillo observada inferior a 0,25 tras el tratamiento de lavado de coches definido incluso sin los aditivos especiales que se conocen en la técnica anterior para producir una resistencia al lavado de coches mejorada. Puede obtenerse una resistencia al lavado de coches incluso mejor en la composición de recubrimiento según la invención. Preferiblemente, la pérdida de brillo observada del recubrimiento curado es inferior al 22%, incluso más preferiblemente inferior al 20%, todavía más preferiblemente inferior al 18%, incluso todavía más preferiblemente inferior al 16% y lo más preferiblemente inferior al 14%. En las mejores realizaciones de la composición de recubrimiento según la invención, puede lograrse una pérdida de brillo observada inferior al 10%. Estos valores de brillo observada muy bajos se logran afinando los parámetros de la composición X, Tg_{comienzo} y ΔTg según la fórmula (I) para cumplir con el valor de LoG calculado correspondiente.

Aunque no se requieren los aditivos especiales para lograr la alta resistencia al lavado de coches con pérdida de brillo baja mencionada anteriormente, en principio pueden estar presentes en la composición de recubrimiento para mejorar adicionalmente la resistencia al lavado de coches. Sin embargo, se prefiere no obstante que la composición de recubrimiento según la invención esté sustancialmente libre de tales aditivos. En particular, se prefiere que la composición de recubrimiento esté sustancialmente libre de aglutinantes de polisiloxano y/o de partículas nanoscópicas, en particular de partículas nanoscópicas inorgánicas. Dado que el uso previsto de la composición de recubrimiento es principalmente en revestimientos transparentes, se prefiere adicionalmente que la composición de recubrimiento también esté sustancialmente libre de pigmentos. La composición de recubrimiento según la invención preferiblemente está sustancialmente libre de siloxano y/o sustancialmente libre de acrilosilano y libre de partículas nanoscópicas inorgánicas (inferior al 0,1% en peso) y todavía proporciona buena resistencia al lavado de coches. Sustancialmente libre de siloxano y sustancialmente libre de acrilosilano significa que la cantidad de compuesto de siloxano y acrilosilano es inferior al 5% en peso, preferiblemente inferior al 3% en peso, más preferiblemente inferior al 2% en peso, lo más preferiblemente inferior al 1% en peso con respecto a la composición de recubrimiento total. Sustancialmente libre de pigmentos significa que la composición de recubrimiento no comprende sustancialmente partículas de pigmento y/o tampoco sustancialmente partículas de aluminio, preferiblemente inferior al 2% en peso con respecto a la composición total, más preferiblemente inferior al 1% en peso, incluso más preferiblemente inferior al 0,5% en peso y lo más preferiblemente inferior al 0,3% en peso.

Con vistas a la facilidad de uso en la aplicación de las composiciones de recubrimiento a un sustrato para formar un recubrimiento, se prefiere que la composición de recubrimiento sea un líquido.

La invención se refiere adicionalmente a aglutinantes adecuados para su uso en la composición de recubrimiento anterior tal como se describe en esta solicitud, en la que estos aglutinantes se usan en una cantidad del 40 al 90, preferiblemente del 50 al 80% en peso, más preferiblemente del 50 al 75% en peso, basándose los porcentajes en peso en aglutinante + agente reticulante = 100% en peso.

Una composición de recubrimiento preferida es una en la que L es menor de 0,22, más preferiblemente L es menor de 0,20, incluso más preferiblemente L es menor de 0,18, todavía más preferiblemente L es menor de 0,16 y lo más preferiblemente L es menor de 0,14.

Definiciones de los parámetros

El módulo de almacenamiento con tracción E' y la temperatura a la que este módulo alcanza un valor mínimo se determinan usando análisis termo-mecánico-dinámico (DMTA) que mide un recubrimiento curado autoestable con un espesor de capa promedio de entre 30 y 50 μm y una desviación estándar del espesor de la capa inferior a 2 μm . Para obtener un recubrimiento completamente curado se prefiere que el recubrimiento se cure a una temperatura de al menos 60°C. El DMTA es un método conocido generalmente para determinar las características de los recubrimientos y se describe en más detalle en T. Murayama, Dynamic Mechanical Analysis of Polymeric Material (Elsevier: Nueva York 1978) y Loren W. Hill, Journal of Coatings Technology, Vol. 64, n.º 808, mayo de 1992, págs. 31-33. Más específicamente, el DMTA se realiza usando un instrumento Rheovibron modificado (Toyo Baldwin tipo DDV-II-C) a una frecuencia de 11 Hz con una deformación por tracción dinámica del 0,03%. La temperatura se varía entre -50°C y 200°C a una velocidad de calentamiento de 5°C/min. Todas las mediciones se realizan en el modo de tracción y a cada temperatura se determinan el módulo de almacenamiento con tracción E' , el módulo de pérdida de tracción E'' y $\tan-\delta$ ($\tan-\delta = E''/E'$). En la región de transición vítrea, E' disminuye bruscamente. A temperaturas por encima de la temperatura de transición vítrea T_g pero por debajo de la temperatura de transición del caucho a líquido T_{flujo} , E' tiene un mínimo local (E'_{min}) a una temperatura (T_{min} en K), tras lo que aumenta con la temperatura. El parámetro de densidad de reticulación X es la razón entre este módulo de almacenamiento con tracción mínimo E'_{min} y la temperatura T_{min} ($X = E'_{\text{min}}/T_{\text{min}}$) a la que se alcanza este módulo E'_{min} . El valor de la temperatura de transición vítrea (T_g), la amplitud de la temperatura de transición vítrea (ΔT_g) y el comienzo de la temperatura de transición vítrea ($T_{g\text{comienzo}}$) se obtienen ajustando los datos experimentales del factor de pérdida ($\tan-\delta$) como función de la temperatura con una curva de Gauss doble:

$$\tan-\delta(T) = y_0 + K_1 \cdot \text{Exp}\left[-\frac{(T-T_{g1})^2}{2 \cdot w_1^2}\right] + K_2 \cdot \text{Exp}\left[-\frac{(T-T_{g2})^2}{2 \cdot w_2^2}\right]$$

en la que y_0 , K_1 , T_{g1} , w_1 , K_2 , T_{g2} , w_2 son constantes y $\tan-\delta(T)$ son los datos experimentales de $\tan-\delta$ como función de la temperatura T . En la rutina de ajuste, el límite superior del el valor de K_2 es $K_1/2$.

La temperatura a la que la curva de $\tan-\delta$ ajustada (dada por la fórmula anterior) alcanza un máximo se considera como la temperatura de transición vítrea T_g . El valor de ΔT_g es la amplitud (en °C) del pico de $\tan-\delta$ ajustado a media altura.

La $T_{g\text{comienzo}}$ es la temperatura, inferior a la propia T_g , en la que el valor de la $\tan-\delta$ (ajustada) equivale a 0,25x el valor del máximo (ajustado) de $\tan-\delta$.

El espesor de capa de las muestras de recubrimiento curado se determina usando un calibrador de espesores inductivo (Isoscope® MP, Fischer Instrumentation). El espesor se determina en al menos cinco puntos diferentes en la muestra y se toma el espesor promedio. Se comprobó el espesor de los recubrimientos curados que eran demasiado blandos para impedir la penetración de la sonda de medición del instrumento Isoscope® MP midiendo el peso de la muestra usando una microbalanza (Mettler Toledo® AT201).

Los agentes reticulantes ácido-funcionales pueden contener grupos funcionales de ácido carboxílico, grupos anhídridos de ácido carboxílico (anhídridos) o ambos. El índice de acidez (AVX) es el índice de acidez experimental determinado en miligramos equivalentes de KOH en 1 gramo de agente reticulante ácido-funcional sólido según la norma ISO 3682 - 1996. El AVX para los agentes reticulantes anhídrido y ácido/anhídrido funcionales es la suma del índice de acidez de los grupos ácidos tal como se describió anteriormente más el índice de acidez de los grupos anhídrido tras la hidrólisis dividido por un factor dos. Esto significa que un mmol de grupos anhídridos equivale a un mmol de grupos ácidos. El AVX de los agentes reticulantes anhídrido y ácido/anhídrido-funcionales se determina en miligramos equivalentes de KOH en 1 gramo de agente reticulante sólido según la norma ISO 3682 - 1996.

La distribución de peso molecular se determina usando cromatografía de permeación en gel (GPC) en una columna PL gel Mixed-C de 5 μm (de Polymer Laboratories) con tetrahidrofurano como eluyente. El peso molecular promedio en peso (M_w), el peso molecular promedio en número (M_n) y la polidispersidad M_w/M_n se determinan a partir de la distribución de peso molecular medido calculada en relación con un patrón de poliestireno.

Si se usa más se un aglutinante epoxi-funcional, el valor de M_n para la composición de recubrimiento resistente al lavado de coches se calcula tomando las fracciones en peso de los aglutinantes basados en sólidos de aglutinante (es decir, sin tener en cuenta el agente reticulante). Si βA indica la fracción en peso del aglutinante epoxi-funcional A y βB indica la fracción en peso del aglutinante epoxi-funcional B, etc. de una composición de recubrimiento resistente al lavado de coches que contiene dos o más aglutinantes acrílicos epoxi-funcionales diferentes, de manera que $\beta A + \beta B + \dots = 1$, entonces se calcula el valor de M_n de la composición de recubrimiento resistente al lavado de coches como:

$M_n = \beta A \cdot M_nA + \beta B \cdot M_nB + \dots$, en la que M_nA y M_nB , etc. indican los valores de M_n de los aglutinantes A y B, respectivamente.

ES 2 328 504 T3

La longitud del carbono (CL) de los agentes reticulantes ácido y/o anhídrido-funcionales es la fracción en peso con respecto a los sólidos totales en una composición de recubrimiento resistente al lavado de coches de todos los átomos de carbono de los agentes reticulantes ácido o anhídrido-funcionales y otros agentes reticulantes (por ejemplo agentes reticulantes isocianato-funcionales) presentes en forma de restos hidrocarburo que contienen al menos cuatro (≥ 4) átomos de carbono consecutivos en una cadena acíclica continua de alquileo o alquilo, tal como se mide a través de la mayor trayectoria posible contada por unidad de monómero y por unidad de agente reticulante. El parámetro CL se expresa como una fracción (es decir, número de 0 a 1). La longitud del carbono (CL) puede calcularse usando:

$$CL = \sum_i 12 \cdot n_i \cdot w_i / M_i$$

en la que:

- n_i = número de átomos de carbono consecutivos según la definición en el monómero o el agente reticulante (u opcionalmente extendedor de cadena) I, y aglutinantes acrílicos epoxi-funcionales
- w_i = fracción en peso de monómero o agente reticulante (u opcionalmente extendedor de cadena) i en la composición de recubrimiento (aglutinante, agente reticulante y opcionalmente extendedor de cadena)
- M_i = peso molecular del monómero o el agente reticulante (u opcionalmente extendedor de cadena) antes de la policondensación.

La suma se toma sobre todos los monómeros, agentes reticulantes y extendedores de cadena opcionales en la composición de recubrimiento. Por ejemplo, en épsilon-caprolactona n equivale a 5. En las fórmulas se define que todos los agentes reticulantes basados en amino tienen cero átomos de carbono según la definición ($n=0$).

La concentración de agente reticulante de amino (MF) se define como la fracción en peso de agente reticulante de melamina con respecto a los sólidos totales en la composición de recubrimiento resistente al lavado de coches. El parámetro MF se expresa como un número de 0 a 1.

La cantidad total de grupos uretano o grupos que forman uretano en la composición de recubrimiento (NCO) se define como la concentración total de grupos NCO presentes en la composición de recubrimiento curada expresada en los mmoles de grupos uretano NCO por gramo, en la que para el cálculo de la concentración se toma la masa molar del grupo NCO (42), independientemente de si el grupo NCO está presente como un uretano, una urea, un alofanato, etc. Para evitar cualquier duda, los grupos uretano y los grupos que forman uretano opcionalmente presentes en el agente reticulante ácido-funcional participan en la determinación del valor de NCO. Los grupos NCO pueden estar presentes en la composición de recubrimiento a través del agente reticulante isocianato-funcional y opcionalmente en el aglutinante glicidil-funcional y/o agente reticulante ácido-funcional.

El peso equivalente de epoxi promediado en peso (EEW) se define como el número de gramos por 1 mol de grupos epoxi en el aglutinante epoxi-funcional. Si se usa más de un aglutinante epoxi-funcional, el valor de EEW para la composición de recubrimiento resistente al lavado de coches se calcula tomando las fracciones en peso de los aglutinantes epoxi-funcionales basados en los sólidos de aglutinante (es decir, sin tener en cuenta el/los agente(s) reticulante(s)). Si β_A indica la fracción en peso del aglutinante epoxi-funcional A y β_B indica la fracción en peso del aglutinante epoxi-funcional B, etc. de una composición de recubrimiento resistente al lavado de coches que contiene dos aglutinantes epoxi-funcionales diferentes, de manera que $\beta_A + \beta_B + \dots = 1$, entonces se calcula el valor de EEW de la composición de recubrimiento resistente al lavado de coches como:

$$EEW = 1/(\beta_A * (1/EEW_A) + \beta_B * (1/EEW_B) + \dots)$$

La fracción promediada en peso de monómeros de Tg baja (LPF) en el aglutinante acrílico se determina tal como sigue: La fracción de monómeros no funcionales de Tg baja f se calcula como la fracción en peso de monómeros de Tg baja por aglutinante epoxi-funcional. Si se usa más de un aglutinante acrílico para cada uno de estos aglutinantes epoxi-funcionales, se calcula la fracción f. Entonces se calcula la fracción promediada en peso de monómeros de Tg baja (LPF) para la composición de recubrimiento resistente al lavado de coches como $LPF = \alpha_1 \cdot f_1 + \alpha_2 \cdot f_2 + \dots$, en la que $\alpha_1, \alpha_2, \dots$, indican las fracciones en peso con respecto a los sólidos totales en la composición de recubrimiento resistente al lavado de coches de los aglutinantes 1, 2, etc., respectivamente, y f_1 y f_2 indican la fracción de monómeros de Tg baja en los aglutinantes 1, 2, etc., respectivamente. Se observa aquí que los sólidos totales incluyen el al menos un aglutinante que incluye el extendedor de cadena opcional y el agente reticulante. En este caso se usa a para indicar la fracción en peso.

El índice de hidroxilo de excedente libre de la composición de recubrimiento, OHVC se define tal como sigue:

$$OHVC = (P - Q) \times 56,1 \text{ mg de KOH/g de recubrimiento sólido}$$

ES 2 328 504 T3

en la que

P = cantidad de grupos hidroxilo libres en la composición de recubrimiento (basada en todos los aglutinantes y todos los agentes reticulantes) en mmoles de OH por gramo de recubrimiento sólido. Por grupos hidroxilo libres se quiere decir grupos hidroxilo presentes antes del curado. Es decir, no se incluyen los grupos hidroxilo que resultarán de la reacción epoxi-ácido.

Q = cantidad de grupos funcionales no ácido-funcionales reactivos con grupos hidroxilo en mmoles por gramo de recubrimiento sólido (basada en todos los aglutinantes y todos los agentes reticulantes).

Por motivos de claridad se define que para las resinas amínicas butiladas hay 6,5 mmoles de grupos reactivos por gramos de resina amínica sólida y para las resinas amínicas metiladas hay 10,0 mmoles de grupos reactivos por gramo de resina amínica sólida.

El aglutinante epoxi-funcional

El aglutinante epoxi-funcional puede ser un aglutinante acrílico o uno de poliéster o poliéter glicidil-funcional. También puede usarse una mezcla de aglutinantes acrílicos y/o de poliéster/poliéter epoxi-funcionales.

Aglutinante acrílico epoxi-funcional

En esta solicitud de patente, el término aglutinante acrílico se refiere a un aglutinante que comprende monómeros (met)acrílicos. Por (met)acrílico se quiere decir (met)acrilato y ácidos (met)acrílicos así como ésteres de vinilo. Las resinas acrílicas se basan en (met)acrilato de glicidilo, (met)acrilato de 3,4-epoxiciclohexilmetilo, alil glicidil éter. El aglutinante acrílico de la composición de recubrimiento según la presente invención tiene preferiblemente una temperatura de transición vítrea de entre 230 K y 350.

El aglutinante acrílico de la composición de recubrimiento según la presente invención comprende preferiblemente al menos el 20% en peso basado en el peso total de los monómeros de monómeros que contienen grupos epoxi. Adicionalmente, el aglutinante epoxi-funcional puede contener monómeros que contienen grupos hidroxilo o monómeros que contienen grupos hidroxicicloalquilo. Debe limitarse la cantidad calculada de grupos hidroxilo de excedente libre en la composición de recubrimiento antes del curado con el fin de prevenir una escasa resistencia a la humedad del recubrimiento curado resistente al lavado de coches. Por tanto, se requiere que el valor de OHVC debe ser inferior a 30 mg de KOH/g de recubrimiento sólido, preferiblemente OHVC debe ser inferior a 25 mg de KOH/g de recubrimiento sólido, más preferiblemente OHVC debe ser inferior a 20 mg de KOH/g de recubrimiento sólido, incluso más preferiblemente OHVC debe ser inferior a 15 mg de KOH/g de recubrimiento sólido, lo más preferiblemente OHVC debe ser inferior a 10 mg de KOH/g de recubrimiento sólido. Es posible usar más agente reticulante adicional reactivo con grupos hidroxilo libres presentes en la composición de recubrimiento, dando un número negativo para OHVC. En este último caso, esto implica grupos reticulantes adicionales que reaccionan con grupos hidroxilo formados durante la reacción de curado de grupos ácido con grupos epoxi.

El aglutinante acrílico de la composición de recubrimiento según la presente invención comprende preferiblemente además más del 10% en moles de monómeros seleccionados del grupo de monómeros no epoxi-funcionales de Tg baja con una Tg de monómero que no excede de 253 K para monómeros acrílicos no epoxi-funcionales, o que no excede de 293 K para monómeros metacrílicos o no acrílicos no epoxi-funcionales.

El aglutinante acrílico comprende preferiblemente además monómeros que no contienen grupos epoxi y que tienen una Tg superior a 253 K para monómeros de tipo acrílico y superior a 293 K para monómeros metacrílicos tales como acrilato de metilo, acrilato de terc-butilo, acrilato de isobornilo, metacrilato de isobutilo, metacrilato de metilo, metacrilato de isobutilo, metacrilato de terc-butilo, metacrilato de ciclohexilo, metacrilato de isobornilo, ácido acrílico y ácido metacrílico. El aglutinante acrílico comprende opcionalmente monómeros que no son de (met)acrilato tales como estireno, viniltolueno, ésteres de vinilo de ácidos monocarboxílicos ramificados.

Opcionalmente, puede modificarse una cantidad minoritaria del aglutinante acrílico. En una modificación preferida, se modifica menos del 10% en peso de los monómeros acrílicos mediante la reacción con un compuesto de poliisocianato, por ejemplo diisocianato de isoforona, diisocianato de hexametileno, diisocianato de 2,4,4-trimetilhexametileno, diisocianatometano de 4,4'-d ciclohexileno, diisocianato de 2,4- y 2,6-tolueno y biurets, isocianuratos, uretdionas, alofanatos e iminooxidiazindionas de estos isocianatos.

Tal como se describió anteriormente, se prefiere tener un cierto número de átomos entre las cadenas reticuladas. Para lograr esto, el agente reticulante ácido-funcional se hace reaccionar preferiblemente con un extendedor de cadena. Este extendedor de cadena comprende un compuesto reactivo con el grupo ácido del agente reticulante, dando como resultado una nueva funcionalidad de ácido o funcionalidad reactiva con epoxi en una posición más alejada de la estructura principal que antes de la extensión de la cadena. Extendedores de cadena adecuados son lactonas, tales como caprolactona, valerolactona y butirolactona, ácidos C2-C18 hidroxifuncionales tales como ácido hidroxipivalínico, ácido dimetilpropiónico, ácido láctico, ácido hidroxisteárico y similares, y compuestos epóxido-funcionales

ES 2 328 504 T3

tales como compuestos monoepoxídicos que comprenden óxido de etileno, óxido de propileno y ésteres de glicidilo de ácidos monocarboxílicos. Ejemplos adecuados incluyen caprolactona, etilenglicol, propilenglicol. Alternativamente, el número de átomos entre la estructura principal y el átomo del oxígeno del grupo hidroxilo puede aumentarse mediante la modificación de los grupos OH de los monómeros OH-funcionales, seguido por (co)polimerización. Pueden aplicarse los mismos extendedores de cadena que se mencionaron anteriormente.

El grado de prominencia de los grupos ácido-funcionales puede expresarse como el número de átomos promedio entre la estructura principal polimérica y el grupo. Es necesario expresar el número de átomos entre el átomo de oxígeno del grupo y la estructura principal polimérica como un número promedio.

El aglutinante acrílico epoxi-funcional comprende preferiblemente una cantidad sustancial de monómeros de baja polaridad. Esta cantidad debe ser preferiblemente de al menos el 10% en peso, preferiblemente de al menos el 20% en peso, más preferiblemente de al menos el 30% en peso del peso total de los monómeros. Los monómeros de baja polaridad son monómeros seleccionados del grupo de acrilatos, metacrilatos y ésteres de vinilo que tienen un contenido en oxígeno inferior al 25% en peso. Ejemplos de monómeros apolares adecuados incluyen (met)acrilato de butilo, (met)acrilato de 2-etilhexilo, (met)acrilato de laurilo, (met)acrilato de isobutilo, (met)acrilato de nonilo, (met)acrilato de decilo, α -olefinas; ésteres de vinilo de ácido monocarboxílico α,α -ramificado (C9-C10) tales como VeoVa[®] 9 y VeoVa[®] 10 de Resolution.

Tal como se indicó anteriormente, el aglutinante acrílico también comprende monómeros sin una funcionalidad epoxi que cuando se homopolimerizan darían un homopolímero con una temperatura de transición vítrea (Tg) baja, es decir, un homopolímero con una temperatura de transición vítrea por debajo de 293 K para monómeros metacrílicos o no acrílicos o un homopolímero con una temperatura de transición vítrea por debajo de 253 K para monómeros acrílicos. Estos monómeros se denominarán en el presente documento "monómeros no epoxi-funcionales de Tg baja".

La temperatura de transición vítrea de homopolímeros de monómeros puede encontrarse en los manuales. Esta Tg y por tanto los monómeros de Tg baja pueden encontrarse, por ejemplo, en J. Brandrup y E. H. Immergut, (Eds.), Polymer Handbook, 3^a Edición, VI, págs. 209-277, John Wiley & Sons (Nueva York: 1989) y D. W. Van Krevelen, Properties of Polymers, Elsevier (Ámsterdam: 1990) capítulo 6.

Pueden obtenerse propiedades de resistencia al lavado de coches mejoradas adicionalmente usando un aglutinante acrílico en el que más del 12% en moles de los monómeros se seleccionan del grupo de monómeros no OH-funcionales de Tg baja con una Tg de monómero que no excede de 253 K para monómeros acrílicos no OH-funcionales, o que no excede de 293 K para monómeros metacrílicos o no acrílicos (por ejemplo ésteres de vinilo) no OH-funcionales.

Ejemplos de monómeros no OH-funcionales de Tg baja adecuados incluyen acrilato de butilo, acrilato de isobutilo, (met)acrilato de pentilo, (met)acrilato de hexilo, (met)acrilato de octilo, (met)acrilato de 2-etilhexilo, (met)acrilato de nonilo, (met)-acrilato de decilo, (met)acrilato de laurilo, α -olefinas.

El aglutinante acrílico tiene preferiblemente una Tg teórica de al menos 230 K, más preferiblemente de al menos 240 K, lo más preferiblemente de al menos 250 K.

Aglutinante de poliéster epoxi-funcional

El componente de aglutinante epoxi-funcional también puede comprender un aglutinante de poliéster o poliéter epoxi-funcional. Ejemplos para glicidil éter y ésteres de glicidilo son butanodiol glicidil éter, 3,4-epoxiciclohexilmetilo, 3,4-epoxiciclohexano-carboxilato, adipato de bis(3,4-epoxiciclohexilmetilo), glicidil éter de bisfenol A hidrogenado, en el que los ésteres de glicidilo son por ejemplo productos de reacción de glicidol y ácidos carboxílicos.

El agente reticulante

El agente reticulante puede ser cualquier agente reticulante habitual que comprende grupos funcionales reactivos con los grupos epoxi del aglutinante epoxi-funcional. Puede ser un agente reticulante que reacciona con el aglutinante para formar un enlace amina o éster. Preferiblemente, el al menos un agente reticulante es un agente reticulante ácido y/o anhídrido-funcional. Debido al hecho de que la reacción ácido-epoxi produce además del enlace éster también un grupo hidroxilo, las formulaciones de ácido-epoxi también pueden contener agentes reticulantes que se usan para reticular aglutinantes hidroxil-funcionales. Por tanto, pueden usarse otros agentes reticulantes tales como agente reticulante amino-funcional o un agente reticulante isocianato (bloqueado)-funcional.

Agente reticulante ácido funcional

Los agentes reticulantes ácido-funcionales reaccionan con los grupos epoxi del aglutinante para formar grupos éster y grupos hidroxilo. Opcionalmente, el agente reticulante ácido-funcional y/o aglutinante glicidilo-funcional pueden contener grupos hidroxilo con el fin de mejorar la compatibilidad. Además, el agente reticulante ácido-funcional y/o el aglutinante glicidilo-funcional pueden contener grupos anhídrido. Los grupos anhídrido reaccionarán preferiblemente con grupos hidroxilo que están presentes finalmente dando lugar a un grupo éster y a un grupo ácido libre. Este último reaccionará con los grupos epoxi disponibles dando lugar a un enlace éster y a un grupo hidroxilo libre. Posteriormente, el grupo hidroxilo libre está disponible para reacción adicional.

ES 2 328 504 T3

Estos agentes reticulantes de poliéster ácido-funcionales pueden formarse mediante la poliesterificación de al menos un polialcohol con un exceso estequiométrico de al menos un ácido policarboxílico.

Un método para formar poliésteres ácido-funcionales preferidos comprende hacer reaccionar los grupos hidroxilo de un poliol (precondensado) con un anhídrido tal como anhídrido ftálico, anhídrido maleico, anhídrido succínico, anhídrido hexahidroftálico, anhídrido metilhexahidroftálico.

Un método para formar poliésteres ácido-funcionales particularmente preferidos comprende la extensión de la cadena del poliol o poliéster poliol mediante la reacción de los grupos hidroxilo de un poliol (precondensado) con extendedores de cadena, preferiblemente lactonas tales como caprolactona, valerolactona y butirolactona y sucesivamente hacer reaccionar el poliol extendido en su cadena con un anhídrido tal como anhídrido ftálico, anhídrido maleico, anhídrido succínico, anhídrido hexahidroftálico, anhídrido metilhexahidroftálico.

Otro método para formar poliésteres ácido-funcionales particularmente preferidos comprende la extensión de la cadena de poliésteres carboxilo-funcionales mediante la reacción de los grupos carboxilo de un poliéster carboxilo-funcional (precondensado) con extendedores de cadena, preferiblemente lactonas tales como caprolactona, valerolactona y butirolactona.

Opcionalmente, los poliésteres ácido-funcionales pueden comprender ácidos carboxílicos monofuncionales condensados, alcoholes monofuncionales, hidroxiaácidos, compuestos epoxídicos monofuncionales y/o isocianatos hechos reaccionar conjuntamente.

Ácidos policarboxílicos adecuados incluyen anhídrido ftálico, anhídrido hexahidroftálico, ácido isoftálico, ácido 1,4-ciclohexanodicarboxílico, ácido adípico, ácido azelaico, ácido sebácico, ácido dimérico y mezclas de los mismos.

Ejemplos de polialcoholes adecuados incluyen trioles tales como trimetilolpropano y trimetiloletano, dioles tales como 1,3-propanodiol, 1,4-butanodiol, 2-metil-1,3-propanodiol, 2,2-dimetil-1,3-propanodiol, 2-butil-2-etil-1,3-propanodiol, 1,6-hexanodiol, 1,4-ciclohexanodimetanol, diol dimérico y mezclas de estos polialcoholes.

El ácido monocarboxílico opcionalmente co-condensado puede ser alifático, cicloalifático, aromático o mezclas de los mismos. Preferiblemente, el ácido monocarboxílico contiene de 6 a 18 átomos de carbono, lo más preferiblemente de 7 a 14 átomos de carbono, tal como ácido octanoico, ácido 2-etilhexanoico, ácido isononanoico, ácido decanoico, ácido dodecanoico, ácido benzoico, ácido hexahidrobencico y mezclas de los mismos.

Hidroxiaácidos típicos que pueden usarse incluyen ácido dimetilolpropiónico, ácido hidroxipiválico y ácido hidroxisteárico.

Ejemplos de alcoholes monofuncionales adecuados incluyen alcoholes con 6-18 átomos de carbono tales como 2-etilhexanol, dodecanol, ciclohexanol y trimetilciclohexanol.

Compuestos epoxídicos monofuncionales adecuados incluyen los ésteres de glicidilo de ácidos monocarboxílicos ramificados tales como Cardura[®] E de Resolution. Particularmente en los poliésteres se prefiere que no se use Cardura[®] E en una cantidad de más del 25% en peso con respecto al peso del aglutinante de poliéster total, preferiblemente no más del 22,5% en peso, más preferiblemente no más del 20% en peso, incluso más preferiblemente no más del 17,5% en peso, lo más preferiblemente no más del 15% en peso.

Para una reticulación eficaz resulta ventajoso usar un agente reticulante ácido-funcional en el que una parte sustancial de los grupos ácidos están colocados lo más lejos posible del átomo de carbono en el que está presente la ramificación en el agente reticulante.

Opcionalmente, estos sistemas basados en aglutinantes glicidil-funcionales y agentes reticulantes ácido y/o anhídrido-funcionales pueden contener uno o más poliéster polioles, poliéter polioles y/o poliuretano polioles.

55 *Agente reticulante amino-funcional*

Los agentes reticulantes amino-funcionales que pueden reaccionar con los grupos hidroxilo que resultan de la reacción de ácido-epoxi o con los grupos hidroxilo adicionales del aglutinante o del agente reticulante para formar estructuras de grupos éter comprenden resinas amínicas. El experto conoce bien las resinas amínicas y se ofrecen como productos comerciales por muchas compañías. Comprenden condensados de aldehídos, especialmente formaldehído con, por ejemplo, urea, melamina, guanamina y benzoguanamina. Las resinas amínicas que contienen grupos alcohol, preferiblemente grupos metilol, en general están esterificadas parcial o, de manera preferible, completamente con alcoholes. Se hace uso en particular de resinas de melamina-formaldehído esterificadas con alcoholes inferiores, especialmente con metanol o butanol. Se da preferencia particular al uso como agentes reticulantes de resinas de melamina-formaldehído que están esterificadas con alcoholes inferiores, especialmente con metanol y/o etanol y/o butanol, y que todavía contienen en promedio desde 0,1 hasta 0,25 átomos de hidrógeno unidos a átomos de nitrógeno por anillo de triazina.

ES 2 328 504 T3

Los agentes reticulantes basados en triazina que reaccionan con los grupos hidroxilo que resultan de la reacción de ácido-epoxi o con los grupos hidroxilo adicionales del aglutinante o del agente reticulante para formar grupos éter también comprenden agentes reticulantes de transesterificación tales como tris(alcoxicarbonilamino)triazina o similares, tal como se describe también, por ejemplo, en el documento EP-A-604 922, incorporándose la descripción de esa publicación pág. 6, II. 1-23 y pág. 6, I. 46-pág. 7, I. 3 al presente documento como referencia. Dado que se cree que la recuperación de los arañosos elásticos puede verse influida negativamente por los compuestos de triazina, se prefiere, especialmente en aquellos casos en los que según la fórmula (I) se requiere tener una $\Delta T_{g-\text{comienzo}}$ baja para lograr una pérdida de brillo baja, que la composición de recubrimiento comprenda un contenido en carbamoiltriazina bajo, comprendiendo en particular menos del 2,0% en peso, preferiblemente menos del 1,5% en peso, más preferiblemente menos del 1,2% en peso, incluso más preferiblemente menos del 1,0% en peso y lo más preferiblemente menos del 0,8% en peso de carbamoiltriazina con respecto a la composición total.

En realizaciones preferidas, el agente reticulante comprende un compuesto ácido-funcional y/o un compuesto de melamina funcionalizada y/o un compuesto isocianato-funcional como agente co-reticulante.

15

Agente reticulante isocianato (bloqueado)-funcional

Opcionalmente, la composición de recubrimiento de la invención comprende agentes reticulantes isocianato (bloqueado)-funcionales. Estos compuestos se basan en los compuestos isocianato-funcionales habituales conocidos para un experto en la técnica. Más preferiblemente, la composición de recubrimiento comprende agentes reticulantes con al menos dos grupos isocianato. Ejemplos de compuestos que comprenden al menos dos grupos isocianato son isocianatos alifáticos, alicíclicos y aromáticos tales como diisocianato de hexametileno, diisocianato de 2,4,4-trimetilhexametileno, diisocianato de ácido dimérico, tal como DDI[®] 1410 de Henkel, diisocianato de 1,2-ciclohexileno, diisocianato de 1,4-ciclohexileno, diisocianatometano de 4,4'-dicrolohexileno, diisocianatometano de 3,3'-dimetil-4,4'-dicrolohexileno, diisocianato de norbornano, diisocianato de m- y p-fenileno, 1,3- y 1,4-bis(isocianato-metil)benzeno, 1,5-dimetil-2,4-bis(isocianato-metil)benzeno, diisocianato de 2,4- y 2,6-tolueno, triisocianato de 2,4,6-tolueno, diisocianato de $\alpha,\alpha,\alpha',\alpha'$ -tetrametil-o-, m- y p-xilileno, diisocianatometano de 4,4'-difenileno, diisocianato de 4,4'-difenileno, naftalen-1,5-diisocianato, diisocianato de isoforona, diisocianato de 4-isocianatometil-1,8-octametileno y mezclas de los poliisocianatos mencionados anteriormente.

25
30

Otros compuestos de isocianato bloqueado opcionales se basan en los aductos de los poliisocianatos, por ejemplo, biurets, isocianuratos, imino-oxadiazindionas, alofanatos, uretdionas y mezclas de los mismos. Ejemplos de tales aductos son el aducto de dos moléculas de diisocianato de hexametileno o diisocianato de isoforona con un diol tal como etilenglicol, el aducto de 3 moléculas de diisocianato de hexametileno con 1 molécula de agua, el aducto de 1 molécula de trimetilolpropano con 3 moléculas de diisocianato de isoforona, el aducto de 1 molécula de pentaeritritol con 4 moléculas de diisocianato de tolueno, el isocianurato de diisocianato de hexametileno, disponible de Bayer con la designación comercial Desmodur[®] N3390, una mezcla de la uretdiona y el isocianurato de diisocianato de hexametileno, disponible de Bayer con la designación comercial Desmodur[®] N3400, el alofanato de diisocianato de hexametileno, disponible de Bayer con la designación comercial Desmodur[®] LS 2101, y el isocianurato de diisocianato de isoforona, disponible de Hüls con la designación comercial Vestanat[®] T1890. Además, están disponibles para su uso (co)polímeros de monómeros isocianato-funcionales tales como isocianato de a,a'-dimetil-m-isopropenilbencilo. Finalmente, como conoce el experto, los isocianatos mencionados anteriormente y los aductos de los mismos pueden estar al menos parcialmente presentes en la forma de isocianatos bloqueados.

35
40
45

Para bloquear los poliisocianatos es posible en principio emplear cualquier agente bloqueante que pueda emplearse para el bloqueo de poliisocianatos y que tenga una temperatura de desbloqueo suficientemente baja. Los agentes bloqueantes de este tipo los conoce bien el experto y no es necesario aclararlos adicionalmente en el presente documento. Es posible emplear una mezcla de poliisocianatos bloqueados que contiene tanto grupos isocianato bloqueados con un primer agente bloqueante como grupos isocianato bloqueados con un segundo agente bloqueante. Se hace referencia al documento WO 98/40442.

50

Las composiciones de recubrimiento según la invención pueden ser composiciones de un componente o de dos componentes. En las composiciones de un componente, todos los componentes de aglutinante y componentes de agente reticulante se mezclan en un envase y reaccionan para formar reticulaciones a temperaturas relativamente altas, en general por encima de 100°C, habitualmente en presencia de un catalizador. En las composiciones de dos componentes, los componentes de aglutinante y agente reticulante se almacenan por separado para evitar la reacción prematura. El mezclado de ambos envases se realiza inmediatamente antes de la aplicación de la composición de recubrimiento. Los agentes reticulantes que contienen isocianatos libres se usan normalmente en las composiciones de dos componentes. Las resinas amínicas y los isocianatos bloqueados son ejemplos de agentes reticulantes que se usan normalmente en las composiciones de recubrimiento de un componente.

60

Para las composiciones de dos componentes, los dos componentes se venden habitualmente juntos como un kit de partes, conteniendo cada parte un componente. Por tanto, otra realización de la invención se refiere a un kit de partes para la fabricación de un recubrimiento resistente al lavado de coches, que comprende una primera parte de kit que comprende al menos un aglutinante epoxi-funcional seleccionado del grupo de aglutinantes acrílicos epoxi-funcionales, aglutinantes de poliéster epoxi-funcionales o aglutinantes de poliéter epoxi-funcionales y una segunda parte de kit que comprende uno o más agentes reticulantes ácido-funcionales reactivos con grupos reactivos del aglu-

65

ES 2 328 504 T3

tinante, en el que en la aplicación de las partes de kit de aglutinante y agente reticulante se obtiene una composición de recubrimiento y un recubrimiento de alto brillo y baja LoG tal como se describió anteriormente según la invención.

5 La temperatura de transición vítrea de las composiciones de recubrimiento curadas según la invención es de entre 30°C y 170°C, preferiblemente de entre 40°C y 160°C, más preferiblemente de entre 50°C y 150°C, incluso más preferiblemente de entre 50°C y 140°C, y lo más preferiblemente de entre 60°C y 130°C.

10 La composición de recubrimiento según la invención puede comprender uno o más co-aglutinantes. El co-aglutinante puede seleccionarse del grupo de aglutinantes acrílicos, poliéster polioles, poliéter polioles, poliéster poliuretano polioles, policarbonato polioles. En los sistemas de dos componentes, el co-aglutinante también puede ser un aglutinante de ketimina, oxazolidina, amina bloqueada u ortoéster bicíclico.

15 En una realización preferida, la composición de recubrimiento comprende al menos el 25% en peso de aglutinantes acrílicos epoxi-funcionales, basados en la cantidad total de aglutinante presente, más preferiblemente al menos el 30% en peso, incluso más preferiblemente al menos el 35% en peso y lo más preferiblemente al menos el 40% en peso.

20 Las composiciones de recubrimiento de la invención comprenden normalmente (co)aglutinantes y agentes reticulantes en cantidades tales que el aglutinante o los (co)aglutinantes está(n) presentes en una cantidad de desde el 40 hasta el 90, preferiblemente desde el 50 hasta el 75% en peso, y el agente reticulante o los agentes reticulantes está(n) presentes en una cantidad de desde el 10 hasta el 60, preferiblemente desde el 25 hasta el 50% en peso, basándose los porcentajes en peso en aglutinante + agente reticulante = 100% en peso.

25 La composición de recubrimiento puede contener los aditivos y adyuvantes convencionales, tales como agentes dispersantes, colorantes, aceleradores para la reacción de curado, pigmentos y modificadores de la reología. La composición de recubrimiento también puede comprender agentes de control del pandeo como SCA disponible de Nuplex Resins.

30 La composición de recubrimiento puede estar en forma de polvo seco o en forma líquida. La composición de recubrimiento según la invención es preferiblemente un líquido. La composición de recubrimiento puede ser a base de disolvente o a base de agua. Preferiblemente, la composición de recubrimiento es a base de disolvente. La composición de recubrimiento comprende preferiblemente menos de 780 g/l de disolvente orgánico volátil basado en la composición total, más preferiblemente menos de 420 g/l, lo más preferiblemente menos de 250 g/l.

35 La composición de recubrimiento según la presente invención se usa preferiblemente como un revestimiento transparente en un sistema denominado de revestimiento base/revestimiento transparente o como un revestimiento de terminación libre de pigmentos. El uso de las composiciones de recubrimiento según la invención como revestimiento transparente o revestimiento de terminación puede evitar que el revestimiento transparente o el revestimiento de terminación adolezcan de defectos ópticos inducidos por el lavado de coches, tales como una pérdida de brillo y pérdida de DOI (nitidez de la imagen). El revestimiento base usado en el sistema de revestimiento base/revestimiento transparente puede ser por ejemplo un sistema de un componente o de dos componentes. El revestimiento base puede secarse físicamente o secarse químicamente. El revestimiento base puede portarse por agua o portarse por disolvente.

45 La composición de recubrimiento según la invención puede aplicarse a un sustrato de cualquier manera deseada, tal como mediante recubrimiento por rodillo, pulverización, cepillado, rociado, recubrimiento por flujo, inmersión, pulverización electrostática o electroforesis, preferiblemente mediante pulverización, lo más preferiblemente mediante pulverización electrostática.

50 Los sustratos adecuados pueden ser de metal, material sintético (plástico), opcionalmente pretratado, por ejemplo, con un imprimador, una carga, o tal como se indicó anteriormente para un revestimiento transparente, con un revestimiento base. El curado puede llevarse a cabo a temperatura ambiente u, opcionalmente, a temperatura elevada para reducir el tiempo de curado. Preferiblemente, la composición de recubrimiento puede cocerse a temperaturas superiores en el intervalo de, por ejemplo, 60 a 160°C, en un horno de cocción a lo largo de un periodo de 10 a 60 minutos.

55 El curado también puede inducirse mediante radiación de luz actínica, tal como luz UV, luz IR, luz NIR, cuando se mezcla con aditivos y compuestos reactivos adecuados conocidos por el experto en la técnica. El revestimiento transparente puede aplicarse sobre el revestimiento base húmedo sobre húmedo. Opcionalmente, el revestimiento base puede curarse parcialmente antes de la aplicación del revestimiento transparente. Además, el revestimiento base puede curarse completamente antes de la aplicación del revestimiento transparente.

60 Las composiciones de la presente invención son particularmente adecuadas en el primer acabado de automóviles y motocicletas. Las composiciones también pueden usarse en la preparación de sustratos metálicos recubiertos, tales como en la industria de retocado, en particular el taller de chapa y pintura, para reparar automóviles y vehículos de transporte, y en el acabado de vehículos de transporte grandes tales como trenes, camiones, autobuses y aviones.

65 La invención se describirá adicionalmente en los ejemplos siguientes, que no deben considerarse como limitativos del alcance de la presente invención.

ES 2 328 504 T3

Especificación de los términos:

Setamine® US 138 BB-70: resina de melamina butilada de Akzo Nobel

5 Setalux® 8503 SS-60: metacrilato de glicidilo que contiene resina acrílica de Akzo Nobel

Tinuvin® 328: estabilizador de luz UV de Ciba Specialty Chemicals

Trigonox® 21S: peroxiocetanoato de terc-butilo de Akzo Nobel

10 Trigonox® B: peróxido de di-terc-butilo de Akzo Nobel

BYK® 306: aditivo de flujo de Byk-Chemie

15 BYK® 331: aditivo de flujo de Byk-Chemie

Desmodur® N 3390: endurecedor de poliisocianato de Bayer AG

Dowanol® PM acetato: disolvente de acetato de metoxipropilo de Dow Chemicals

20 Armeen® DM 12D: catalizador (N,N-dimetildodecilamina) de Akzo Nobel Chemicals

Cymel® 303: agente reticulante (resina de melamina metilolada-formaldehído) de Cytec

25 ERL-4299: endurecedor epoxídico (adipato de bis(3,4-epoxiciclohexilmetilo)) de Union Carbide

Dow Corning 200: agente de nivelación de Dow Corning.

30 *Ejemplo de aglutinante 1*

Setalux® 8503 SS-60, un aglutinante de metacrilato de glicidilo funcional de Akzo Nobel Resins bv.

35 *Ejemplo de aglutinante 2*

Se cargó un recipiente de reacción de acero equipado con un agitador, un termopar, un condensador, una entrada de nitrógeno y un orificio de adición con 1366 g de acetato de butilo y 23,50 g de hidroperóxido de cumeno y se calentó hasta 160°C y una presión de aproximadamente 2,5 bares. Se bombeó gradualmente una mezcla de 620,1 g de metacrilato de glicidilo, 284,7 g de acrilato de butilo, 202,4 g de metacrilato de 2-hidroxi-etilo, 807,9 g de estireno, 414,2 g de acrilato de etilhexilo y 151,1 g de metacrilato de etilhexilo, 31 g de Trigonox® B y 48 g de acetato de butilo al recipiente de reacción durante 5 horas. Tras la adición, se enjuagaron el recipiente de monómero, la bomba y el tubo con 61,9 g de acetato de butilo. Se mantuvo la mezcla de reacción a 160°C durante tres horas y finalmente se enfrió hasta 80°C y se diluyó con acetato de butilo hasta un contenido en sólidos del 60% y se filtró. El producto resultante tenía un peso molecular promedio en peso de 8144, una polidispersidad de 2,59 y un índice de hidroxilo calculado de 35 mg de KOH/g sobre resina sólida.

50 *Ejemplo de aglutinante 3*

Se cargó un recipiente de reacción de acero equipado con un agitador, un termopar, un condensador, una entrada de nitrógeno y un orificio de adición con 1366 g de acetato de butilo y 23,50 g de hidroperóxido de cumeno y se calentó hasta 160°C y una presión de aproximadamente 2,5 bares. Se bombeó gradualmente una mezcla de 880,5 g de metacrilato de glicidilo, 770,4 g de acrilato de butilo, 202,4 g de metacrilato de 2-hidroxi-etilo, 496,1 g de estireno y 131,0 g de metacrilato de butilo, 31 g de Trigonox® B y 48 g de acetato de butilo al recipiente de reacción durante 5 horas. Tras la adición, se enjuagaron el recipiente de monómero, la bomba y el tubo con 61,9 g de acetato de butilo. A continuación, 30 minutos tras la dosificación principal, se bombeó una mezcla de 6,20 g de Trigonox® 21S y 6,2 g de acetato de butilo al recipiente de reacción. Se mantuvo la mezcla de reacción a temperatura durante una hora y luego se enfrió hasta 90°C y se filtró. El producto resultante tenía un peso molecular promedio en peso de 5563, una polidispersidad de 2,16 y un índice de hidroxilo calculado de 35 mg de KOH/g sobre resina sólida.

60 *Ejemplo de aglutinante 4*

65 Se cargó un recipiente de reacción de acero equipado con un agitador, un termopar, un condensador, una entrada de nitrógeno y un orificio de adición con 1366 g de acetato de butilo y 23,50 g de hidroperóxido de cumeno y se calentó hasta 160°C y una presión de aproximadamente 2,5 bares. Se bombeó gradualmente una mezcla de 1176,0 g de metacrilato de glicidilo, 780,6 g de acrilato de butilo, 202,4 g de metacrilato de 2-hidroxi-etilo y 321,7 g de estireno,

ES 2 328 504 T3

24,8 g de Trigonox® B y 48 g de acetato de butilo al recipiente de reacción durante 5 horas. Tras la adición, se enjuagaron el recipiente de monómero, la bomba y el tubo con 61,9 g de acetato de butilo. A continuación, 30 minutos tras el final de la dosificación principal, se bombeó una mezcla de 6,20 g de Trigonox® 21S y 6,2 g de acetato de butilo al recipiente de reacción y se enjuagó con 31 g de acetato de butilo. Se mantuvo la mezcla de reacción a temperatura durante una hora. A continuación, 90 minutos tras el final de la dosificación principal, se bombeó de nuevo una mezcla de 6,20 g de Trigonox® 21 S y 6,2 g de acetato de butilo al recipiente de reacción y se enjuagó con 31 g de acetato de butilo. Se mantuvo la mezcla de reacción a temperatura durante una hora y luego se enfrió hasta 90°C y se filtró. El producto resultante tenía un peso molecular promedio en peso de 5477, una polidispersidad de 2,22 y un índice de hidroxilo calculado de 35 mg de KOH/g sobre resina sólida.

Ejemplo de aglutinante 5

Se cargó un recipiente de reacción de acero equipado con un agitador, un termopar, un condensador, una entrada de nitrógeno y un orificio de adición con 1366 g de acetato de metoxipropilo y 23,50 g de hidroperóxido de cumeno y se calentó hasta 175°C y una presión de aproximadamente 2,5 bares. Se bombeó gradualmente una mezcla de 1176,0 g de metacrilato de glicidilo, 780,6 g de acrilato de butilo, 202,4 g de metacrilato de 2-hidroxietilo y 321,7 g de estireno, 62 g de Trigonox® B y 62 g de acetato de metoxipropilo al recipiente de reacción durante 5 horas. Tras la adición, se enjuagaron el recipiente de monómero, la bomba y el tubo con 61,9 g de acetato de metoxipropilo. A continuación, 30 minutos tras el final de la dosificación principal, se bombeó una mezcla de 6,20 g de Trigonox® 21S y 6,2 g de acetato de metoxipropilo al recipiente de reacción y se enjuagó con 31 g de acetato de metoxipropilo. Se mantuvo la mezcla de reacción a temperatura durante una hora. A continuación, 90 minutos tras el final de la dosificación principal, se bombeó de nuevo una mezcla de 6,20 g de Trigonox® 21S y 6,2 g de acetato de metoxipropilo al recipiente de reacción y se enjuagó con 31 g de acetato de metoxipropilo. Se mantuvo la mezcla de reacción a temperatura durante una hora y luego se enfrió hasta 90°C y se filtró. El producto resultante tenía un peso molecular promedio en peso de 2564, una polidispersidad de 1,92 y un índice de hidroxilo calculado de 35 mg de KOH/g sobre resina sólida.

Ejemplo de aglutinante 6

Se cargó un recipiente de reacción de acero equipado con un agitador, un termopar, un condensador, una entrada de nitrógeno y un orificio de adición con 1366 g de acetato de metoxipropilo y 23,50 g de hidroperóxido de cumeno y se calentó hasta 175°C y una presión de aproximadamente 2,5 bares. Se bombeó gradualmente una mezcla de 880,5 g de metacrilato de glicidilo, 770,4 g de acrilato de butilo, 131,0 g de metacrilato de butilo, 202,4 g de metacrilato de 2-hidroxietilo y 496,1 g de estireno, 62 g de Trigonox® B y 61,5 g de acetato de metoxipropilo al recipiente de reacción durante 5 horas. Tras la adición, se enjuagaron el recipiente de monómero, la bomba y el tubo con 61,9 g de acetato de metoxipropilo. A continuación, 30 minutos tras el final de la dosificación principal, se bombeó una mezcla de 6,20 g de Trigonox® 21S y 6,2 g de acetato de metoxipropilo al recipiente de reacción y se enjuagó con 31 g de acetato de metoxipropilo. Se mantuvo la mezcla de reacción a temperatura durante una hora. A continuación, 90 minutos tras el final de la dosificación principal, se bombeó de nuevo una mezcla de 6,20 g de Trigonox® 21S y 6,2 g de acetato de metoxipropilo al recipiente de reacción y se enjuagó con 31 g de acetato de metoxipropilo. Se mantuvo la mezcla de reacción a temperatura durante una hora y luego se enfrió hasta 90°C y se filtró. El producto resultante tenía un peso molecular promedio en peso de 2837, una polidispersidad de 1,87 y un índice de hidroxilo calculado de 35 mg de KOH/g sobre resina sólida.

Ejemplo de agente reticulante 7

Esta muestra es una reelaboración del ejemplo F de la patente estadounidense 4.703.101. Se preparó un semiéster de poliácido de trimetilolpropano y anhídrido metilhexahidroftálico a partir de la siguiente mezcla: 514,9 g de trimetilolpropano, 1935 g de anhídrido metilhexahidroftálico y 1050 g de metil isobutil cetona. Se cargaron el trimetilolpropano y la metil isobutil cetona en un recipiente de reacción adecuado y se calentaron bajo una atmósfera de nitrógeno hasta 115°C. Se cargó el anhídrido metilhexahidroftálico a lo largo de un periodo de 2 horas mientras se mantenía la temperatura entre 112°C - 117°C. Se mantuvo la mezcla de reacción a esta temperatura durante aproximadamente 3 horas. Entonces se enfrió el producto de reacción hasta temperatura ambiente y tenía un contenido en sólidos del 70,2% y un índice de acidez (con respecto a sólidos) de 287 mg de KOH/g y un peso molecular promedio en número de 511 y una polidispersidad de 1,13.

Ejemplo de agente reticulante 8

Se preparó un semiéster de poliácido tal como sigue: se cargaron 1290 g de metil isobutil cetona, 400,2 g de trimetilolpropano y 0,1 g de dilaurato de dibutylestano en un reactor de acero adecuado y se calentaron hasta 150°C a una presión de aproximadamente 2,8 bares. A continuación, se bombearon gradualmente 1029 g de ϵ -caprolactona al recipiente de reacción durante 2 horas. Tras la adición, se enjuagaron el recipiente, la bomba y el tubo con 30 g de metil isobutil cetona y se mantuvo la mezcla de reacción a 150°C durante 4 horas. Entonces se enfrió la mezcla de reacción hasta 80°C y se filtró. A continuación, se cargaron 916 g de esta disolución del producto intermedio en un recipiente de reacción adecuado y se calentaron bajo una atmósfera de nitrógeno hasta 115°C. Se cargaron 504,3

ES 2 328 504 T3

g de anhídrido metilhexahidroftálico a lo largo de un periodo de 2 horas mientras se mantenía la temperatura entre 112°C - 117°C y se enjuagó el recipiente de dosificación con 10 g de metil isobutil cetona y se añadió a la mezcla de reacción. Se mantuvo la mezcla de reacción a esta temperatura durante aproximadamente 3 horas. Entonces se enfrió el producto de reacción hasta 80°C y se filtró. El producto de reacción tenía un contenido en sólidos del 63,2% y un índice de acidez (con respecto a sólidos) de 198 mg de KOH/g y un peso molecular promedio en número de 1031 y una polidispersidad de 1,20.

Ejemplo de agente reticulante 9

Se cargaron 916 g de la disolución del producto intermedio de la muestra de agente reticulante 7 en un recipiente de reacción adecuado y se calentaron bajo una atmósfera de nitrógeno hasta 115°C. Se cargaron 300,3 g de anhídrido succínico a lo largo de un periodo de 2 horas (en partes iguales cada 15 minutos) mientras se mantenía la temperatura entre 112°C - 117°C. Al final se añadieron 10 g de metil isobutil cetona a la mezcla de reacción. Se mantuvo la mezcla de reacción a 115°C durante aproximadamente 3 horas. Entonces se enfrió el producto de reacción hasta 80°C y se filtró. El producto de reacción tenía un contenido en sólidos del 58,8% y un índice de acidez (con respecto a sólidos) de 259 mg de KOH/g y un peso molecular promedio en número de 1053 y una polidispersidad de 1,30.

Ejemplo de agente reticulante 10

Se preparó un semiéster de poliácido de di-trimetilolpropano y anhídrido metilhexahidroftálico a partir de la siguiente mezcla: 300 g de di-trimetilolpropano, 806,4 g de anhídrido metilhexahidroftálico y 400 g de metil isobutil cetona. Se cargaron el di-trimetilolpropano y la metil isobutil cetona en un recipiente de reacción adecuado y se calentaron bajo una atmósfera de nitrógeno hasta 115°C. Se cargó el anhídrido metilhexahidroftálico a lo largo de un periodo de 2 horas mientras se mantenía la temperatura entre 112°C - 117°C. Se enjuagó el recipiente de dosificación con 74 g de metil isobutil cetona y se añadió al reactor. Se mantuvo la mezcla de reacción a esta temperatura durante aproximadamente 3 horas. Entonces se enfrió el producto de reacción hasta 80°C y se filtró. El producto de reacción tenía un contenido en sólidos del 69,8% y un índice de acidez (con respecto a sólidos) de 253 mg de KOH/g y un peso molecular promedio en número de 906 y una polidispersidad de 1,06.

Ejemplo de agente reticulante 11

Se cargaron 250 g de di-trimetilolpropano, 228 g de ϵ -caprolactona y 0,1 g de dilaurato de dibutilestaño en un recipiente de reacción adecuado y se calentaron bajo una atmósfera de nitrógeno hasta 150°C. Se mantuvo la mezcla de reacción durante 4 horas a esta temperatura y luego se enfrió hasta 115°C. Se añadieron 400 g de metil isobutil cetona y luego se cargaron 672 g de anhídrido metilhexahidroftálico a lo largo de un periodo de 2 horas mientras se mantenía la temperatura entre 112°C - 117°C. Se enjuagó el recipiente de dosificación con 92 g de metil isobutil cetona y se añadió al reactor. Se mantuvo la mezcla de reacción a 115°C durante aproximadamente 3 horas. Entonces se enfrió el producto de reacción hasta 80°C y se filtró. El producto de reacción tenía un contenido en sólidos del 72,0% y un índice de acidez (con respecto a sólidos) de 201 mg de KOH/g y un peso molecular promedio en número de 1304 y una polidispersidad de 1,13.

Ejemplo de agente reticulante 12

Se cargaron 400 g de metil isobutil cetona y 336 g de Polyol PP30 de Perstorp en un recipiente de reacción adecuado y se calentaron bajo una atmósfera de nitrógeno hasta 115°C. Entonces, se cargaron 806,4 g de anhídrido metilhexahidroftálico a lo largo de un periodo de 2 horas mientras se mantenía la temperatura entre 112°C - 117°C. Se enjuagó el recipiente de dosificación con 90 g de metil isobutil cetona y se añadió al reactor. Se mantuvo la mezcla de reacción a 115°C durante aproximadamente 3 horas. Entonces se enfrió el producto de reacción hasta 80°C y se filtró. El producto de reacción tenía un contenido en sólidos del 70,2% y un índice de acidez (con respecto a sólidos) de 245 mg de KOH/g y un peso molecular promedio en número de 943 y una polidispersidad de 1,09.

Ejemplo de agente reticulante 13

Se cargaron 201 g de trimetilolpropano, 171 g de ϵ -caprolactona y 0,1 g de dilaurato de dibutilestaño en un recipiente de reacción adecuado y se calentaron bajo una atmósfera de nitrógeno hasta 150°C. Se mantuvo la mezcla de reacción durante 4 horas a esta temperatura y luego se enfrió hasta 115°C. Se añadieron 400 g de metil isobutil cetona y luego se cargaron 504 g de anhídrido metilhexahidroftálico a lo largo de un periodo de 2 horas mientras se mantenía la temperatura entre 112°C - 117°C. Se enjuagó el recipiente de dosificación con 40 g de metil isobutil cetona y se añadió al reactor. Se mantuvo la mezcla de reacción a 115°C durante aproximadamente 3 horas. Entonces se enfrió el producto de reacción hasta 100°C y se añadieron 252 g de diisocianato de hexametileno durante una filtración de una hora. Se enjuagó el recipiente de dosificación con 43 g de metil isobutil cetona y se añadió a la mezcla de reacción. Se calentó la mezcla de reacción hasta 115°C y se mantuvo a esta temperatura durante 45 minutos y luego se enfrió hasta 80°C y se filtró. El producto de reacción tenía un contenido en sólidos del 71,7% y un índice de acidez (con respecto a sólidos) de 145 mg de KOH/g y un peso molecular promedio en número de 1463 y una polidispersidad de 1,96.

ES 2 328 504 T3

Ejemplo de agente reticulante 14

El ejemplo de agente reticulante 14 es Pripol® 1040 de Uniqema.

5

Composiciones de recubrimiento 1-9

Se mezclaron los aglutinantes apropiados con los agentes reticulantes apropiados según la tabla 1 y se añadieron y mezclaron en 100 partes de pintura sólida 1,0 partes del catalizador N,N-dimetiletanolamina, 0,1 partes de Byk® 306, 10 0,15 partes de Byk® 331 y 3,0 partes de Tinuvin® 328. Se diluyó la pintura con Dowanol® PM acetato hasta 28 s copa DIN 4 a 23°C.

Ejemplo de composición de recubrimiento comparativo 1

15

Se mezclaron 74,8 g (sólidos) de Setalux 8503 SS-60, 25,2 g (sólidos) de ejemplo de agente reticulante 7, 1,0 g de N,N-dimetiletanolamina, 0,1 g de BYK® 306, 0,15 g de BYK® 331 y 3,0 g de Tinuvin® 328 y luego se diluyeron con Dowanol® PM acetato hasta viscosidad de pulverización (28 segundos copa DIN 4, 23°C).

20

Ejemplo de composición de recubrimiento comparativo 2

Se mezclaron 57,5 g (sólidos) de ejemplo de aglutinante 5, 42,5 g (sólidos) de ejemplo de agente reticulante 10, 1,0 g de N,N-dimetiletanolamina, 0,1 g de BYK® 306, 0,15 g de BYK® 331 y 3,0 g de Tinuvin® 328 y luego se diluyeron con Dowanol® PM acetato hasta viscosidad de pulverización (28 segundos copa DIN 4, 23°C).

25

Ejemplo de composición de recubrimiento comparativo 3

Se mezclaron 59,9 g (sólidos) de ejemplo de aglutinante 2, 31 g (sólidos) de ejemplo de agente reticulante 8, 9,1 g (sólidos) de Setamine US-138 BB-70, 1,0 g de N,N-dimetiletanolamina, 0,1 g de BYK® 306, 0,15 g de BYK® 331 y 3,0 g de Tinuvin® 328 y luego se diluyeron con Dowanol® PM acetato hasta viscosidad de pulverización (28 segundos copa DIN 4, 23°C).

30

Se aplicaron mediante pulverización composiciones de recubrimiento a paneles de acero con capa galvánica recubiertos con un imprimador comercial y un revestimiento base azul oscuro comercial. Se aplicó el revestimiento base en dos capas con una evaporación de 1 minuto entre las capas. Se aplicó la composición de recubrimiento tras una evaporación de 5 minutos, también en dos capas. Tras una evaporación de 10 minutos, se coció el sistema completo durante 30 minutos a 140°C.

35

Se determinó la resistencia al lavado de coches con la ayuda de un dispositivo de lavado de microcoches según la especificación de Renault RNUR 2204 - C.R. PO n.º 2204. En esta prueba, se sometió el panel recubierto durante 10 minutos a un cepillo de lavado giratorio similar a los usados en un lavado de coches comercial. Durante esta operación, se pulveriza de manera continua una suspensión de pasta de óxido de aluminio Durmax 24H de Prolabo Paris sobre el panel. Se toma la pérdida de brillo como una medida de la resistencia al lavado de coches. Se define la pérdida de brillo observada tal como sigue: Pérdida de brillo observada = (brillo inicial - brillo final)/brillo inicial * 100%. Se define el brillo inicial como el brillo del recubrimiento curado antes de la prueba de lavado de coches. Se define el brillo final como el brillo del recubrimiento curado tras la prueba de lavado de coches. Se midió el brillo según la norma ISO 2813 usando un aparato Haze Gloss de Byk Gardner GmbH. El tiempo transcurrido entre la prueba de lavado de coches y la medición de la pérdida de brillo fue de aproximadamente 1-3 horas. Se almacenaron todas las muestras a temperatura ambiente entre la prueba de lavado de coches y la medición del brillo.

40

Para las mediciones de DTMA, se preparó una película de recubrimiento autoestable aplicando la composición de recubrimiento sobre paneles de polipropileno en un espesor de capa húmeda de 100 micras usando una rasqueta. Tras un periodo de evaporación de 10 minutos, se cocieron los paneles durante 30 minutos a 140°C. El recubrimiento curado puede despegarse fácilmente del panel de polipropileno para producir una película de recubrimiento autoestable. A partir de la película autoestable, se cortó una muestra para las mediciones de DMTA de 3 mm de anchura y al menos 30 mm de longitud. La longitud entre las abrazaderas del banco de tracción del DTMA era de 30 mm. Se realizó una medición de DTMA a 11 Hz y una velocidad de calentamiento de 5°C/min., a partir de la cual se evaluaron el comienzo de la temperatura de transición vítrea $T_{g, \text{comienzo}}$ (en K), la amplitud de la temperatura de transición vítrea ΔT_g (en °C) y el parámetro de densidad de reticulación X (en KPa/K) tal como se describió anteriormente. Se calculó la pérdida de brillo (LoG) usando la fórmula (I). Además, se determinaron los diversos parámetros de la composición de recubrimiento, en particular Mn, MF, NCO, AVX, CL, EEW y LPF, cuando era apropiado, determinados tal como se describió anteriormente. Todos los resultados se resumen en la tabla 2 y 3.

45

Se demuestra claramente que las composiciones de recubrimiento basadas en las composiciones de recubrimiento de los ejemplos 1-9 tienen una pérdida de brillo observada inferior y por consiguiente una resistencia al lavado de coches mejorada en comparación con las composiciones de recubrimiento de los ejemplos comparativos 1, 2 y 3. La

50

55

60

65

ES 2 328 504 T3

pérdida de brillo calculada LoG según la formula (I) predice con precisión los valores de pérdida de brillo observada. Además, los valores de L según la formula (II) predicen con precisión las composiciones que conducen a una pérdida de brillo observada baja.

5

Ejemplo de composición de recubrimiento comparativo 4

10 Se reelaboró la composición de recubrimiento de la patente estadounidense 4.764.430 de la técnica anterior. El polímero acrílico que contenía epoxi era una reelaboración del ejemplo A y el anhídrido trimetilolpropano-metilhexahidroftálico eran una reelaboración del ejemplo C. Se mezclaron 3,0 g de Tinuvin 328, 46,9 g metil isobutil cetona, 1,0 g de Dow Corning 200, 16,8 g de ERL-4299, 2,0 g de Armeen DM 12D, 53,4 g de un polímero acrílico que contenía epoxi (con un contenido en sólidos del 56,9%), 20,4 g de Cymel 303, 41,0 g de anhídrido trimetilolpropano-metilhexahidroftálico (con un contenido en sólidos del 80,0%) y 10,0 g de ácido 2-etilhexanoico. La composición de recubrimiento formulada resultante contenía un 56 por ciento de sólidos de resina y tenía una viscosidad de copa Ford n.º 4 de 16 segundos.

15

20 Se aplicó la formulación de revestimiento transparente en dos revestimientos sobre un revestimiento base azul portado por disolvente con una evaporación de 90 segundos a temperatura ambiente entre los revestimientos. Tras haberse aplicado el segundo revestimiento transparente, se proporcionó al recubrimiento una evaporación al aire durante cinco minutos y luego se coció (panel en posición horizontal) durante 30 minutos a 140°C y se sometió a prueba para determinar la resistencia al lavado de coches.

25

30 Se pulverizó también la misma formulación de revestimiento transparente sobre paneles de polipropileno (PP) usando las mismas condiciones de curado y pulverización. El revestimiento transparente podía soltarse de los paneles de PP para llevar a cabo el análisis de DMA. El brillo inicial del revestimiento transparente de los paneles de lavado de coches era de 82 GU (unidades de brillo). Tras el lavado de los coches se encontró un brillo final de 53 GU, lo que significa una pérdida de brillo observada de 0,35. Se encontraron los siguientes parámetros para el revestimiento transparente: Tg comienzo era de 58°C, ΔTg era de 23°C y la densidad de reticulación era de 8,8 kPa/K. Basándose en estos datos de DMA medidos, se calculó una LoG (usando la fórmula 1 de la reivindicación 1) de 0,44. Se realizó una prueba con xileno para someter a prueba la resistencia química. Ya tras 1 minuto, el recubrimiento comenzaba a hincharse. Claramente, el recubrimiento de la técnica anterior tiene una resistencia química y resistencia al lavado de coches inferior.

35

40

(Tabla pasa a página siguiente)

45

50

55

60

65

Tabla 1:

FORMULACIONES DE PINTURA:	Ejemplos de recubrimiento										Ejemplos comparativos		
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	1	2	3	
Ejemplo de aglutinante 1 (s)	65,9		65,8						59,8	74,8		66,2	
Ejemplo de aglutinante 2 (s)		65,9											
Ejemplo de aglutinante 3 (s)													
Ejemplo de aglutinante 4 (s)				56,7									
Ejemplo de aglutinante 5 (s)						51,8	56,7	43,7			57,5		
Ejemplo de aglutinante 6 (s)					58,9								
Ejemplo de agente reticulante 7 (s)										25,2		24,7	
Ejemplo de agente reticulante 8 (s)	34,1	34,1											
Ejemplo de agente reticulante 9 (s)													
Ejemplo de agente reticulante 10 (s)											42,5		

ES 2 328 504 T3

5
10
15
20
25
30
35
40
45
50
55
60
65

Ejemplo de agente reticulante 11	(s)					41,1	48,2												
Ejemplo de agente reticulante 12	(s)		43,3					43,3											
Ejemplo de agente reticulante 13	(s)								56,3										
Ejemplo de agente reticulante 14	(s)			34,2										31,1					
Setamine® US-138 BB-70	(s)																		9,1
Desmodur® N3390	(s)													9,1					
N,N-dimetilelanoLamina						1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
Byk® 306						0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1
Byk® 331						0,15	0,15	0,15	0,15	0,15	0,15	0,15	0,15	0,15	0,15	0,15	0,15	0,15	0,15
Tinuvin® 328						3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3
Dowanol® PM acetato hasta 28 s copa DIN 4/23 C						--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--
Razón de epoxi:ácido						10:9	10:9	1:1	1:1	1:1	1:1	1:1	1:1	1:1	1:1	1:1	1:1	1:1	1:1

Tabla 2:

Recubrimiento	Ej. de aglutinante n.º	Ej. de agente reticulante n.º	Mn	LPF	EEW	CL	AVX exp.	MF	NCO mmol/g
Ejemplo 1	1	8	2777	0,227	569	0,0884	198	0	0
Ejemplo 2	2	8	3144	0,226	569	0,0884	198	0	0
Ejemplo 3	1	14	2777	0,227	569	0,0257	287	0	0
Ejemplo 4	4	12	2467	0,178	300	0	245	0	0
Ejemplo 5	6	11	1517	0,214	401	0,0771	201	0	0
Ejemplo 6	5	11	1335	0,163	300	0,0904	201	0	0
Ejemplo 7	5	12	1335	0,178	300	0	245	0	0
Ejemplo 8	5	13	1335	0,138	300	0,1346	145	0	0
Ejemplo 9	1	14	2777	0,206	569	0,2274	190	0	0,47
Ej. comparativo 1	1	7	2777	0,258	569	0,019	287	0	0
Ej. comparativo 2	5	10	1335	0,181	300	0,0442	253	0	0
Ej. comparativo 3	1	7	2777	0,227	569	0,019	287	0,1	0

Tabla 3:

Recubrimiento	Ej. de aglutinante n.º	Ej. de agente reticulante n.º	ΔTg (°C)	Tg comienzo K	X kPa/K	Brillo inicial	% de LoG observada	LoG ajustada	L
Ejemplo 1	1	8	24	317	10,7	86	15	0,12	0,15
Ejemplo 2	2	8	29	318	11,4	86	16	0,12	0,15
Ejemplo 3	1	14	29	291	7,1	84	8	0,08	0,17
Ejemplo 4	4	12	27	344	45,3	83	18	0,24	0,21
Ejemplo 5	6	11	26	321	16,3	84	12	0,15	0,17
Ejemplo 6	5	11	25	327	23,7	84	17	0,20	0,20
Ejemplo 7	5	12	25	331	25,7	83	14	0,2496	0,10
Ejemplo 8	5	13	24	330	25,8	84	18	0,24	0,19
Ejemplos 9	1	14	29	301	7,9	87	7	0,09	0,11
Ej. comparativo 1	1	7	27	340	11,8	86	51	0,54	0,49
Ej. comparativo 2	5	10	24	347	27,9	84	33	0,32	0,28
Ej. comparativo 3	1	7	37	352	30	87	36	0,34	0,33

REIVINDICACIONES

1. Composición de recubrimiento para la fabricación de un recubrimiento resistente al lavado de coches que comprende al menos un aglutinante epoxi-funcional seleccionado del grupo de aglutinantes acrílicos epoxi-funcionales, aglutinantes de poliéster epoxi-funcionales o aglutinantes de poliéter epoxi-funcionales y uno o más agentes reticulantes ácido-funcionales reactivos con grupos reactivos del aglutinante, en la que el aglutinante y los agentes reticulantes se seleccionan de manera que, tras el curado para dar un recubrimiento, el recubrimiento tiene un brillo inicial de al menos 81 GU y una pérdida de brillo (LoG) inferior a 0,25, estando determinada la pérdida de brillo por la fórmula (I)

$$\text{LoG} = (1 - e^{(A/X)}) / (1 + e^K) + (1 - e^{D \cdot \Delta T_g}) \quad (\text{I})$$

en la que $K = B \cdot (T_{g \text{ comienzo}} - C)$;

en la fórmula I $A = -8,03$, $B = -0,21$, $C = 328$ y $D = -0,00304$

X refleja el parámetro de densidad de reticulación en kPa/K, $T_{g \text{ comienzo}}$ la temperatura de comienzo de la transición T_g en K y ΔT_g la amplitud de la temperatura de transición vítrea en K, determinándose los tres parámetros en una prueba de DMA a 11 Hz y una velocidad de calentamiento de 5°C/min.

y en la que, en el caso de que al menos un aglutinante epoxi-funcional sea un aglutinante acrílico, el aglutinante acrílico comprende (1) al menos el 20% en peso basado en el peso total de los monómeros de monómeros que contienen grupos epoxi y este aglutinante acrílico comprende (2) más del 10% en moles de monómeros seleccionados del grupo de monómeros de T_g baja no epoxi-funcionales con una T_g de monómero que no excede de 253 K para monómeros acrílicos no epoxi-funcionales, o que no excede de 293 K para monómeros metacrílicos o no acrílicos no epoxi-funcionales, y en la que (3) el aglutinante acrílico tiene un valor de EEW de entre 200 y 700 g/mol (siendo EEW el peso equivalente de epoxi promedio) y un valor de OHVC inferior a 30 mg de KOH/g de recubrimiento sólido.

2. Composición de recubrimiento según la reivindicación 1, en la que el al menos un aglutinante epoxi-funcional es un aglutinante acrílico epoxi-funcional, el aglutinante y los agentes reticulantes juntos ascienden a al menos el 90% en peso del contenido en sólidos de la composición de recubrimiento, y el aglutinante y los agentes reticulantes también se seleccionan de manera que, tras el curado para dar el recubrimiento, el recubrimiento tiene una pérdida de brillo L inferior a 0,25, estando determinada la pérdida de brillo por la fórmula (II)

$$\begin{aligned} L = & A1 + A2 \cdot Mn + A3 \cdot LPF + A4 \cdot EEW + A5 \cdot CL + A6 \cdot AVX + \\ & A7 \cdot MF + A8 \cdot NCO + A9 \cdot Mn \cdot CL + A10 \cdot Mn \cdot AVX + A11 \cdot Mn \cdot MF + \\ & A12 \cdot (LPF)^2 \end{aligned} \quad (\text{II})$$

en la que Mn representa el peso molecular promedio en número de todos los aglutinantes epoxi-funcionales en la composición, LPF la fracción de baja polaridad promediada en peso de monómeros de T_g baja en el aglutinante acrílico, EEW el peso equivalente de epoxi promedio, CL la longitud del carbono de los agentes reticulantes, AVX el índice de acidez promediado en peso del agente reticulante ácido-funcional, MF la fracción en peso del agente reticulante de amino con respecto a los sólidos totales en la composición de recubrimiento, NCO se define como la concentración total de grupos NCO presentes en la composición de recubrimiento curada expresada en mmoles de grupos NCO/g, en la que $A1 = 0,479$, $A2 = 0,000932$, $A3 = -28,103$, $A4 = -0,000858$, $A5 = 6,788$, $A6 = 0,00920$, $A7 = -7,003$, $A8 = 0,391$, $A9 = -0,00269$, $A10 = -0,00000343$, $A11 = 0,00311$, $A12 = 79,122$.

3. Composición de recubrimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 2, **caracterizada** porque está sustancialmente libre de siloxano.

4. Composición de recubrimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, **caracterizada** porque está sustancialmente libre de pigmentos.

5. Composición de recubrimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, **caracterizada** porque está sustancialmente libre de partículas nanoscópicas.

6. Composición de recubrimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, **caracterizada** porque la amplitud de la temperatura de transición vítrea ΔT_g del recubrimiento es inferior a 70°C.

7. Composición de recubrimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, en la que tras el curado el recubrimiento tiene i) un brillo inicial de al menos 81 GU; ii) una pérdida de brillo (LoG) inferior a 0,25 y iv) un parámetro de densidad de reticulación X de entre 7 y 45 kPa/K.

ES 2 328 504 T3

8. Composición de recubrimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, en la que el agente reticulante comprende un compuesto de melamina funcionalizada.
- 5 9. Composición de recubrimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8, en la que el agente reticulante comprende un compuesto de isocianato o isocianato bloqueado-funcional.
- 10 10. Composición de recubrimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9, en la que el agente reticulante ácido-funcional comprende una lactona como extendedor de cadena, preferiblemente e-caprolactona.
- 10 11. Composición de recubrimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 10, en la que el aglutinante comprende al menos el 10% en peso basado en el peso total de los monómeros de monómeros de baja polaridad.
- 15 12. Kit de partes para la fabricación de un recubrimiento resistente al lavado de coches, que comprende una primera parte que comprende al menos un agente reticulante ácido-funcional y una segunda parte que comprende al menos un aglutinante epoxi-funcional, que cuando se combinan forman una composición de recubrimiento según las reivindicaciones 1 a 11.
- 20 13. Método para preparar un recubrimiento resistente al lavado de coches, **caracterizado** porque se aplica una composición de recubrimiento según la reivindicación 11 a un sustrato y se cura en una etapa posterior, en el que tras el curado el recubrimiento tiene un brillo inicial de al menos 81 GU y una pérdida de brillo (LoG) inferior a 0,25.
- 20 14. Método según la reivindicación 13, en el que el recubrimiento se cura a una temperatura de al menos 60°C.
- 25 15. Método según la reivindicación 13 ó 14, en el que el al menos un agente reticulante ácido-funcional se hace reaccionar con un extendedor de cadena.
16. Uso de una composición de recubrimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 11, o de un kit de partes según la reivindicación 12, para preparar un recubrimiento resistente al lavado de coches.
- 30 17. Uso de una composición de recubrimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 11, o de un kit de partes según la reivindicación 12, en el acabado y el retocado de motocicletas, coches, trenes, autobuses, camiones y aviones, preferiblemente como un revestimiento de terminación libre de pigmentos o un revestimiento transparente.
- 35 18. Artículos, en particular partes de carrocería de motocicletas, coches, trenes, autobuses, camiones y aviones, que están revestidos al menos parcialmente con un recubrimiento, preferiblemente un revestimiento de terminación libre de pigmentos o un revestimiento transparente, fabricado a partir de una composición de recubrimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 - 11 o de un kit de partes según la reivindicación 12.

40

45

50

55

60

65