



19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 344 154**

51 Int. Cl.:

C08G 18/24 (2006.01) **C08G 18/34** (2006.01)
C08G 18/38 (2006.01) **C08G 18/40** (2006.01)
C08G 18/42 (2006.01) **C08G 18/62** (2006.01)
C08G 18/79 (2006.01) **C09D 175/04** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **06778255 .7**

96 Fecha de presentación : **16.08.2006**

97 Número de publicación de la solicitud: **1915409**

97 Fecha de publicación de la solicitud: **30.04.2008**

54

Título: **Composición de revestimiento que comprende un poliisocianato y un polioli.**

30

Prioridad: **17.08.2005 EP 05107563**
30.08.2005 US 712123 P

45

Fecha de publicación de la mención BOPI:
19.08.2010

45

Fecha de la publicación del folleto de la patente:
19.08.2010

73

Titular/es: **Akzo Nobel Coatings International B.V.**
Velperweg 76
6824 BM Arnhem, NL

72

Inventor/es: **Ganguli, Pokon;**
Van der Putten, Antonius Josephus y
Mulder, Berend

74

Agente: **Elzaburu Márquez, Alberto**

ES 2 344 154 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 revestimiento que comprende un poliisocianato y un polioliol.

5 El invento se refiere a una composición de revestimiento que comprende un poliisocianato, un polioliol, un catalizador basado en metal para la reacción de adición de grupos isocianato y grupos hidroxilo, un compuesto con funcionalidad tiol y un ácido carboxílico. El invento también se refiere a un conjunto de partes para la preparación de la composición de revestimiento y a la utilización de la composición.

10 La composición de revestimiento del tipo mencionado anteriormente es conocida a partir de la solicitud de patente europea EP 0454219A. La reacción está catalizada por un catalizador de estaño y/o de bismuto, que ha sido sometido a formación de complejo mediante reacción con un exceso molar de un agente complejante que se escoge entre compuesto mercapto y/o polifenoles. La composición puede comprender un ácido volátil. De manera específica se mencionan ácido fórmico y ácido acético.

15 Aunque es posible preparar revestimientos con propiedades aceptables a partir de la composición conocida, resulta deseable mejorar el equilibrio de velocidad de curado, vida útil y propiedades de aspecto de las composiciones de revestimiento, en particular en aquellos casos en los que se precisa un elevado o muy elevado contenido en sustancias no volátiles, es decir un bajo contenido de compuestos orgánicos volátiles (VOC). Por ejemplo, el empleo de cantidades bajas de catalizador de curado reduce el riesgo de defectos de revestimiento provocados por el atrapamiento de disolventes y/o de gases. No obstante, esto da lugar a tiempos de secado más prolongados así como a menor firmeza del revestimiento, con el consiguiente riesgo de corrimiento o de acumulación de suciedad. Los tiempos de secado prolongados no resultan deseables, a la vista del elevado rendimiento de las operaciones de revestimiento. Además, las composiciones de revestimiento con bajo contenido en VOC que comprenden una elevada carga de catalizador de curado con el fin de obtener un tiempo de secado reducido sufren de estabilización de espuma en el revestimiento de secado, dando lugar a la formación de poros en la capa seca de revestimiento. Los poros restan calidad al aspecto y durabilidad de las capas de revestimiento. De este modo, con la composición de revestimiento conocida no es posible obtener un buen equilibrio entre elevada velocidad de curado, larga vida útil, bajo contenido en VOC y buen aspecto del revestimiento curado.

30 Por consiguiente, el invento pretende proporcionar una composición de revestimiento que tiene un equilibrio favorable de propiedades, es decir, bajo contenido de disolvente orgánico volátil a la viscosidad de aplicación, elevada velocidad de curado, larga vida útil, dando lugar a revestimientos con buenas propiedades de aspecto, en particular baja susceptibilidad a la formación de poros y buena firmeza. Además, la composición de revestimiento también debería proporcionar revestimientos curados que muestren otras propiedades requeridas para el acabado exterior de vehículos a motor, tales como flexibilidad, resistencia al rayado, brillo, durabilidad y resistencia a sustancias químicas y a la radiación UV.

40 Ahora el invento proporciona una composición de revestimiento que comprende un poliisocianato, un polioliol, un catalizador basado en metal para la reacción de adición de grupos isocianato y grupos hidroxilo, un compuesto con funcionalidad tiol, un ácido carboxílico, en la que el grupo carbonilo del ácido carboxílico está en conjugación con un sistema de electrones- π .

45 La composición de revestimiento del invento proporciona un equilibrio favorable de propiedades, es decir un bajo contenido en disolvente orgánico volátil a la viscosidad de aplicación, una elevada velocidad de curado y una larga vida útil, dando lugar a revestimientos con buenas propiedades de aspecto, en particular baja susceptibilidad a la formación de poros y buena firmeza. Además, la composición de revestimiento también proporciona revestimientos curados que muestran otras propiedades requeridas para el acabado exterior de los vehículos a motor, tales como flexibilidad, resistencia al rayado, brillo, durabilidad y resistencia a sustancias químicas y a la radiación UV.

50 Agentes de reticulación con funcionalidad isocianato apropiados para ser utilizados en la composición de revestimiento son compuestos con funcionalidad isocianato que comprenden al menos dos grupos isocianato. Preferiblemente, el agente de reticulación con funcionalidad isocianato es un poliisocianato, tal como un di-, tri- o tetra-isocianato alifático, cicloalifático o aromático. Ejemplos de diisocianatos incluyen diisocianato de 1,2-propileno, diisocianato de trimetileno, diisocianato de tetrametileno, diisocianato de 2,3-butileno, diisocianato de hexametileno, diisocianato de octametileno, diisocianato de 2,2,4-trimetil hexametileno, diisocianato de dodecametileno, diisocianato de ω,ω' -dipropiléter, diisocianato de 1,3-ciclopentano, diisocianato de 1,2-ciclohexano, diisocianato de 1,4-ciclohexano, diisocianato de isoforona, 4-metil-1,3-diisocianatociclohexano, diisocianato de trans-vinilideno, 4,4'-diisocianato de dicitlohexilmetano (Desmodur[®] W), diisocianato de tolueno, diisocianato de 1,3-bis(isocianometil)benceno, diisocianato de xilileno, diisocianato de $\alpha,\alpha,\alpha',\alpha'$ -tetrametil xilileno (TMXDI[®]), 1,5-dimetil-2,4-bis(2-isocianatoetil) benceno, 1,3,5-trietil-2,4-bis(isocianatometil) benceno, 4,4'-diisocianato de difenilo, 3,3'-dicloro-4,4'-diisocianato de difenilo, 3,3'-difencil-4,4'-diisocianato de difenilo, 3,3'-dimetoxi-4,4'-diisocianato de difenilo, 4,4'-diisocianato de difenil metano, 3,3'-dimetil-4,4'-diisocianato de difenilmetano y diisocianato de naftaleno. Ejemplos de triisocianatos incluyen 1,3,5-triisocianatobenceno, 2,4,6-triisocianatotolueno, 1,8-diisocianato-4-(isocianatometil) octano, y triisocianato de lisina. Los aductos y oligómeros de poliisocianatos, son por ejemplo biurets, isocianuratos, alofanatos, uretdionas, uretanos, y también se incluyen sus mezclas. Ejemplos de dichos oligómeros y aductos son el aducto de 2 moléculas de un diisocianato, por ejemplo 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 (disponible

ES 2 344 154 T3

con el nombre comercial de Desmodur N de Bayer), el aducto de 1 molécula de trimetilol propano con 3 moléculas de diisocianato de tolueno (disponible con el nombre comercial de Desmodur L de Bayer), el aducto de 1 molécula de trimetilol propano con 3 moléculas de diisocianato de isoforona, el aducto de 1 molécula de pentaeritritol con 4 moléculas de diisocianato de tolueno, el aducto de 3 moles de diisocianato de m- α,α',α' -tetrametil xileno con 1 mol de trimetilolpropano, el trímero de isocianurato de 1,6-diisocianatohexano, el trímero de isocianurato de diisocianato de isoforona, el dímero de uretdiona de 1,6-diisocianohexano, el biuret de 1,6-diisocianohexano, el alofanato de 1,6-diisocianohexano y sus mezclas. Además, los (co)polímeros de monómeros con funcionalidad isocianato tales como isocianato de α,α' -dimetil-m-isopropenil bencilo son adecuados para el uso.

10 Ejemplos de polioles apropiados incluyen compuestos que comprenden al menos dos grupos hidroxilo. Estos pueden ser monómeros, oligómeros, polímeros y sus mezclas. Ejemplos de oligómeros con funcionalidad hidróxido y monómeros son aceite de ricino, trimetilol propano y dioles. En particular, se puede mencionar dioles ramificados tales como los descritos en la solicitud de patente internacional WO 98/053013, por ejemplo 2-butil-etil-1,3-propanodiol.

15 Ejemplos de polímeros apropiados incluyen polioles de poliéster, polioles de poliácrlato, polioles de policarbonato, polioles de poliuretano, polioles de melamina y sus mezclas e híbridos. Dichos polímeros resultan generalmente conocidos por los expertos y se encuentran disponibles a nivel comercial. La solicitud de patente internacional WO 96/20968 y la solicitud de patente europea EP 0688840 A describen polioles de poliéster apropiados, polioles de poliácrlato y sus mezclas. La solicitud de patente internacional WO 96/040813 describe ejemplos de polioles de poliuretano apropiados.

Otros ejemplos incluyen resinas epoxi con funcionalidad hidróxido, resinas alquídicas y polioles dendriméricos tales como los descritos en la solicitud de patente internacional WO 93/17060. La composición de revestimiento también puede comprender compuestos con funcionalidad hidróxido latente tales como compuestos que comprenden grupos ortoéster bicíclico, espiro-ortoéster, espiro-orto silicato o acetales de amida bicíclica. Estos compuestos se describen en las solicitudes de patente internacional WO 97/31073, WO 2004/031256 y WO 2005/035613, respectivamente.

Como se ha mencionado anteriormente, la composición de revestimiento del invento también comprende un catalizador basado en metal para la reacción de adición de grupos isocianato y grupos hidroxilo. Dichos catalizadores son conocidos por los expertos. Generalmente, el catalizador se emplea en una cantidad de 0,001 a 10% en peso, preferiblemente de 0,002 a 5% en peso, más preferiblemente en una cantidad de 0,01 a 1% en peso, calculado sobre la materia no volátil de la composición de revestimiento. Metales apropiados para el catalizador basado en metal incluyen cinc, cobalto, manganeso, circonio, bismuto y estaño. Se prefiere que la composición de recubrimiento comprenda un catalizador a base de estaño. Ejemplos muy conocidos de catalizadores a base de estaño son: dilaurato de dimetilestaño, diversatato de dimetilestaño, dioleato de dimetilestaño, dilaurato de dibutilestaño, dilaurato de dioctilestaño y octoato de estaño.

Compuestos apropiados con funcionalidad tiol incluyen dodecil mercaptano, mercapto etanol, 1,3-propanoditiol, 1,6-hexanoditiol, metiltioglucolato, ácido 2-mercaptoacético, ácido mercaptosuccínico y cisteína. También son adecuados los ésteres de un ácido carboxílico con funcionalidad tiol con un polioliol, tal como ésteres del ácido 2-mercaptoacético, ácido 3-mercaptopropiónico, ácido 2-mercaptopropiónico, ácido 11-mercaptoundecanóico y ácido mercaptosuccínico. Ejemplos de tales ésteres incluyen tetraquis(3-mercaptopropionato) de pentaeritritol, tetraquis (2-mercaptoacetato) de pentaeritritol, tris(3-mercaptopropionato) de trimetilol propano, tris (2-mercaptopropionato) de trimetilol propano y tris (2-mercaptoacetato) de trimetilol propano. Un ejemplo adicional de tal compuesto consiste en un núcleo de polioliol hiper-ramificado basado en polioliol iniciador, por ejemplo trimetilol propano y ácido dimetilol propiónico, que posteriormente se somete a esterificación con ácido 3-mercaptopropiónico y ácido isononanóico. Estos compuestos se describen en la solicitud de patente europea EP-A-0 448 224 y en la solicitud de patente internacional WO 93/17060.

Los productos de adición de H₂S a los compuestos con funcionalidad epóxido también dan compuestos con funcionalidad tiol. Estos compuestos pueden presentar la estructura de la siguiente fórmula T[(O-CHR-CH₂-O)_nCH₂CHXHCH₂YH]_m, siendo T un resto orgánico con valencia m, R hidrógeno o metilo, n un número entero entre 0 y 10 e Y oxígeno o azufre, con la condición de que X y Y no son iguales. Un ejemplo de dicho compuesto es el disponible comercialmente en Cognis con el nombre comercial de Capcure@ 3/800.

55 Otra síntesis para preparar compuestos que comprenden grupos con funcionalidad tiol implica: la reacción de un arilo o haluro de alquilo con NaHS para introducir un grupo mercapto colgante en los compuestos arilo y alquilo, respectivamente; la reacción de un reactivo de Grignard con azufre para introducir un grupo mercapto colgante en la estructura; la reacción de un polimercaptano con una poliolefina según una reacción nucleófila, una reacción electrófila o una reacción de radical; y la reacción de disulfuros. Compuestos con funcionalidad tiol preferidos son tetraquis(3-mercapto propionato) de pentaeritritol, tris(3-mercaptopropionato)de trimetilol propano y Capcure 3/800. En otra realización del invento los grupos tiol se encuentran unidos covalentemente a la resina. Tales resinas incluyen resinas de poliuretano con funcionalidad tiol, resinas de poliéster con funcionalidad tiol, resinas de polímero de poliadición con funcionalidad tiol, resinas de poliéter con funcionalidad tiol, resinas de poliamida con funcionalidad tiol, resinas de poliurea con funcionalidad tiol y sus mezclas. Las resinas tiol-funcionales se pueden preparar por la reacción del H₂S con un grupo epoxi o con una resina que contenga enlaces carbono-carbono insaturados, la reacción entre una resina hidroxilo-funcional y un ácido tiol-funcional, y por la reacción de un polímero isocianato-funcional y bien un alcohol tiol-funcional o un compuesto di- o polimercaptano.

ES 2 344 154 T3

Generalmente, el compuesto con funcionalidad tiol se encuentra presente en una cantidad de 0,001 a 10% en peso, preferiblemente de 0,002 a 5% en peso, más preferiblemente en una cantidad de 0,01 a 2% en peso, calculado sobre la materia no volátil de la composición de revestimiento. La cantidad actual de compuesto con funcionalidad tiol depende del tipo y cantidad de catalizador con base de metal empleado, del peso equivalente de tiol del compuesto con funcionalidad tiol, y del perfil deseado en cuanto a propiedades de la composición de revestimiento. En algunas realizaciones puede resultar beneficioso emplear una cantidad tal de compuesto con funcionalidad tiol que la composición comprenda un exceso molar de grupos tiol con respecto a los átomos de metal del catalizador basado en metal.

Como se ha mencionado anteriormente, la composición de revestimiento del invento comprende un ácido carboxílico en el que el grupo carbonilo del ácido carboxílico se encuentra conjugado con un sistema de electrones- π . Ejemplos de ácidos carboxílicos apropiados son ácidos carboxílicos aromáticos, es decir ácidos carboxílicos en los que el grupo de ácido carboxílico se encuentra unido a un anillo aromático por medio de un enlace covalente sencillo. En este caso, el grupo carbonilo del ácido carboxílico se encuentra conjugado con el sistema aromático de electrones- π . El ácido carboxílico aromático puede ser un ácido monocarboxílico o un poli(ácido carboxílico). Ejemplos apropiados incluyen ácido ftálico, ácido ftálico con sustitución alquilo y/o alcóxido, semi-ésteres de anhídrido ftálico, semi-ésteres de anhídrido ftálico con sustitución alquilo y/o alcóxido, ácido benzoico, ácido benzoico con sustitución alquilo y/o alcóxido y mezclas de dichos ácido mono- y policarboxílicos aromáticos. El ácido benzoico es un ácido carboxílico aromático preferido.

En otra realización, el ácido carboxílico es un ácido carboxílico alfa-beta insaturado. En este caso, el grupo carbonilo del ácido carboxílico se encuentra conjugado con el sistema de electrones- π del doble enlace carbono-carbono o del triple enlace. Ejemplos de ácidos carboxílicos alfa-beta insaturados apropiados son ácido acrílico, ácido metacrílico, ácido itacónico, ácido citracónico, ácido crotónico, ácido fumárico, ácido sórbico, ácido cinámico y ácido maléico. También resultan apropiados los semi-ésteres de ácido fumárico y ácido maléico, tal como maleato de mono-metilo, maleato de mono-etilo o los correspondientes fumaratos.

En una realización, el ácido carboxílico cuyo grupo carbonilo se encuentra en conjugación con el sistema de electrones- π puede estar unido a la cadena principal de un polímero, tal como grupos de ácido carboxílico presentes en poliésteres como consecuencia de una conversión incompleta durante la preparación del poliéster. Cuando el ácido carboxílico se encuentra unido a una cadena principal de polímero de peso molecular más elevado, el efecto beneficioso del ácido carboxílico se hace menos pronunciado, posiblemente como consecuencia del impedimento estérico. Por tanto, si el ácido se encuentra unido a la cadena principal del polímero, es preferible que el número que expresa el peso molecular medio del polímero sea de hasta 1.000, o de hasta 800. De manera apropiada el ácido carboxílico es proporcionado en forma no polimérica.

Generalmente, el ácido carboxílico cuyo grupo carbonilo se encuentra en conjugación con el sistema de electrones- π está presente en una proporción en peso mayor que el catalizador basado en metal o que el compuesto con funcionalidad tiol. La cantidad actual de carboxílico depende del tipo y cantidad de catalizador basado en metal empleado, del tipo y cantidad de compuesto con funcionalidad tiol, del tipo y peso molecular del ácido carboxílico específico empleado y del perfil deseado en cuanto a propiedades de la composición de revestimiento. Ejemplos de cantidades apropiadas de ácido carboxílico son de 0,1 a 18% en peso, ó de 0,2 a 10% en peso, o de 0,5 a 5% en peso, calculado sobre la materia no volátil de la composición de revestimiento.

En la composición de revestimiento de acuerdo con el invento, de manera apropiada la relación equivalente de grupos funcionales isocianato con respecto a grupos hidroxilo se encuentra entre 0,5 y 4,0, preferiblemente entre 0,7 y 3,0, y más preferiblemente entre 0,8 y 2,5. De manera general, la relación en peso de aglutinantes con funcionalidad hidróxido con respecto a agentes de reticulación con funcionalidad isocianato en la composición de revestimiento, en base al contenido en sustancias no volátiles, se encuentra entre 85:15 y 15:85, preferiblemente entre 70:30 y 30:70.

Se puede usar la composición de revestimiento y se puede aplicar sin diluyente volátil alguno, en particular cuando se emplean aglutinantes de bajo peso molecular, de manera opcional en combinación con uno más diluyentes reactivos. De manera alternativa, la composición de revestimiento puede comprender opcionalmente un disolvente orgánico volátil. Preferiblemente, la composición de revestimiento comprende menos que 500 g/l de disolvente orgánico volátil, basado en la composición total, más preferiblemente menos que 480 g/l y del modo más preferido 420 g/l o menos. El contenido en sustancias no volátiles de la composición, normalmente denominado contenido en sólidos, preferiblemente es mayor que 50% en peso, basado en la composición total, más preferiblemente mayor que 54% en peso y del modo más preferido mayor que 60% en peso.

Ejemplos de diluyentes orgánicos volátiles apropiados son hidrocarburos, tales como tolueno, xileno, Solvesso 100, cetonas, terpenos, tales como dipenteno o aceite de pino, hidrocarburos halogenados, tales como diclorometano, éteres, tales como dimetil éter de etilenglicol, ésteres, tales como acetato de etilo, propionato de etilo, acetato de n-butilo o ésteres de éter, tales como acetato de metoxipropilo o propionato de etoxietilo. También se pueden emplear mezclas de estos compuestos.

Si se desea, es posible incluir en la composición de revestimiento uno o más de los denominados "disolventes exentos". Un disolvente exento es un compuesto orgánico volátil que no participa en la reacción fotoquímica atmosférica para formar niebla contaminante. Puede ser un disolvente orgánico, pero tarda tanto en reaccionar con los óxidos de nitrógeno en presencia de luz solar que la Environmental Protection Agency de EE.UU. considera que su reactividad

ES 2 344 154 T3

es despreciable. Ejemplos de disolventes exentos que están aprobados para su utilización en pinturas y revestimientos incluyen acetona, acetato de metilo, paraclorobenzotrifluoruro (comercialmente disponible con el nombre comercial de Oxsol 100) y metil siloxanos volátiles. También puede considerarse al acetato de butilo terciario como disolvente exento.

5

Además de los componentes descritos anteriormente, pueden estar presentes otros compuestos en la composición de revestimiento de acuerdo con el presente invento. Tales compuestos pueden ser aglutinantes y/o diluyentes reactivos, que de manera opcional comprenden grupos reactivos que pueden estar reticulados con los compuestos con funcionalidad hidróxido anteriormente mencionados y/o con los agentes de reticulación con funcionalidad de isocianato. Ejemplos de dichos compuestos son resinas de cetona, ésteres de ácido aspárgico y compuestos con funcionalidad amino latente o no latente tales como oxazolidinas, cetiminas, aldiminas, diiminas, aminas secundarias y poliaminas. Estos y otros compuestos son conocidos por las personas expertas y se mencionan, *int. al.*, en el documento de patente de los EE.UU. de número. 5.214.086.

15

La composición de revestimiento puede comprender además otros ingredientes, aditivos o sustancias auxiliares comúnmente empleadas en las composiciones de revestimiento, tales como pigmentos, colorantes, tensioactivos, coadyuvantes de dispersión de pigmentos, agentes igualadores de color, agentes humectantes, agentes anti-craterización, agentes anti-espumantes, agentes anti-corrimento, estabilizadores térmicos, estabilizadores de luz, absorbedores de luz UV, antioxidantes y sustancias de relleno.

20

Como resulta común con las composiciones de revestimiento que comprenden aglutinantes con funcionalidad hidróxido y agente de reticulación con funcionalidad isocianato, la composición de acuerdo con el invento presenta un vida útil limitada. Por tanto, de manera apropiada, la composición se proporciona en forma de composición de multi-componente, por ejemplo como composición de dos componentes o como composición de tres componentes. Por tanto, el invento también se refiere a un conjunto de partes para la preparación de la composición de revestimiento que comprende

25

a) un módulo aglutinante que comprende un poliol,

30

b) un módulo reticulante que comprende un poliisocianato y

c) de manera opcional, un modulo diluyente que comprende un disolvente orgánico volátil,

35

en el que el catalizador basado en metal para la reacción de adición de grupos isocianato y grupos hidroxilo, el compuesto con funcionalidad tiol y el ácido carboxílico cuyo grupo carbonilo se encuentra conjugado con el sistema de electrones- π son distribuidos, de manera individual o en combinación, sobre uno o más de los módulos. En una realización preferida, el catalizador basado en metal, el compuesto con funcionalidad tiol y el ácido carboxílico cuyo grupo carbonilo se encuentra en conjugación con el sistema de electrones- π son distribuidos, de manera individual o en combinación, sobre una o más moléculas a) y c). El hecho de proporcionar los componentes de la composición en forma de conjunto de partes tiene la ventaja adicional de que se pueden proporcionar los componentes con las relaciones molares requeridas. Además, el riesgo de errores provocados por incorrecta relación de mezcla de los componentes individuales queda minimizado.

40

45

La composición de revestimiento del invento se puede aplicar sobre cualquier sustrato. El sustrato puede ser, por ejemplo, metal, por ejemplo, hierro, acero y aluminio, plástico, madera, vidrio, material sintético, papel, cuero u otra capa de revestimiento. La otra capa de revestimiento puede estar formada por la composición de revestimiento del presente invento o puede ser de una composición de revestimiento diferente. Las composiciones de revestimiento del actual invento muestran particular utilidad como revestimientos transparentes, revestimientos de base, revestimientos superiores con pigmentos, imprimaciones y sustancias de relleno. Cuando la composición de revestimiento del invento es un revestimiento transparente, preferiblemente se aplica sobre un revestimiento de base que confiere color y/o efecto. En tal caso, el revestimiento transparente constituye la capa superior de un revestimiento lacado multi-capa tal como los que se aplican sobre el exterior de automóviles. El revestimiento de base puede ser un revestimiento de base acuoso o un revestimiento de base de disolvente.

55

Las composiciones de revestimiento resultan apropiadas para revestir objetos tales como puentes, tuberías, plantas industriales y edificaciones, infraestructuras de gas o de petróleo o barcos. Las composiciones resultan particularmente apropiadas para el acabado y retocado de automóviles y grandes vehículos de transporte, tales como trenes, camiones, autobuses y aeroplanos.

60

La composición de revestimiento aplicada se puede someter a curado eficaz a una temperatura de, por ejemplo, 0-60°C. Si se desea, la composición de revestimiento puede someterse a curado en horno, por ejemplo, a una temperatura dentro del intervalo de 60-120°C. De manera alternativa, es posible proporcionar el curado mediante radiación infrarroja (próxima). Antes del curado a elevada temperatura, la composición de recubrimiento aplicada se puede someter opcionalmente a una fase de evaporación.

65

Debe comprenderse que la expresión composición de revestimiento, según se emplea en la presente memoria, incluye también su utilización como composición adhesiva.

ES 2 344 154 T3

Ejemplos

Abreviaturas y materias primas empleadas:

5	Trigonox B	Un iniciador de polimerización basado en peróxido de Akzo Nobel Chemicals
10	Disolución BYK 331	Una mezcla formada por 10% en peso de BYK 331, un aditivo de silicona de BYK Chemie y 90% en peso de acetato de n-butilo
15	Tinuvin 1130	Un absorbedor de luz UV de Ciba Specialty Chemicals
	Tinuvin 292	Un estabilizador de luz de Ciba Specialty Chemicals
20	Disolvente	Una mezcla de acetato de n-butilo y metil isoamil cetona con una relación en peso de 72/16
25	Disolución DBTL	Una mezcla formada por 10% en peso de dilaurato de dibutil estaño y 90% en peso de acetato de n-butilo
30	PTMP	(Tetraquis) 3-mercaptopropionato de pentaeritritol
35	Disolución de ácido benzoico	Una mezcla formada por 12% en peso de ácido benzoico, 72% en peso de acetato de n-butilo y 12% en peso de metil isoamil cetona
40	Disolución de ácido acético	Una mezcla formada por 12% en peso de ácido acético, 72% en peso de acetato de n-butilo y 12% en peso de metil isoamil cetona
45	Endurecedor	Una mezcla formada por 70% en peso de Tolonate HDL-LV, el trímero de isocianurato de diisocianato de hexametileno de Rhodia y 15% en peso de acetato de n-butilo y 15% en peso de propionato de etoxi etilo
50		

Preparación de un polioliol de poliéster

55 En un recipiente de reacción equipado con agitador magnético, sistema de calefacción, termopar, columna de relleno, condensador y separador de agua, se introdujeron 440 partes en peso de trimetilol propano, 170 partes en peso de anhídrido hexahidroftálico y 390 partes en peso de Edenor V85. Además, se añadió como catalizador una cantidad de 1% en peso, calculada sobre los bloques estructurales, de ácido fosfórico acuoso al 85% en peso. Se aumentó gradualmente la temperatura hasta 240°C bajo la acción de gas inerte. Se destiló el agua de reacción a una velocidad tal que la temperatura en la parte superior de la columna no superó 102°C. Se continuó la reacción hasta obtener un poliéster con un valor de hidróxido de 306 mg de KOH/g.

Preparación de un polioliol de poliacrilato

65 Se preparó un polioliol de poliacrilato en acetato de n-butilo en un recipiente de polimerización a partir de 5,7 partes en peso de ácido metacrílico, 110,3 partes en peso de metacrilato de butilo, 164,7 partes en peso de metacrilato de hidroxietilo y 224 partes en peso de metacrilato de butilo terciario. Se usaron 25,3 partes en peso de Trigonox B como

ES 2 344 154 T3

iniciador de polimerización. La disolución de polioli de poliacrilato presentó un contenido en sustancias no volátiles de 67% en peso. Datos de GPC: Mn 2090, Mw 4470, número de OH teórico: 140 mg KOH/g, calculado sobre los sólidos de la resina, es decir excluyendo el disolvente.

5 Preparación de composiciones de revestimiento

Se prepararon la composición de revestimiento 1 de acuerdo con el invento y las composiciones comparativas A a D por medio de mezcla de los componentes indicados en la Tabla 1. Las cantidades de la Tabla 1 se aportan en partes en peso.

10

TABLA 1

15

Componente	Ejemplo A	Ejemplo B	Ejemplo C	Ejemplo D	Ejemplo 1
poliacrilato polioli	136,8	136,8	136,8	136,8	136,8
Polioli de poliéster	51,1	51,1	51,1	51,1	51,1
Disolución BYK 331	2,4	2,4	2,4	2,4	2,4
Tinuvin 292	2,4	2,4	2,4	2,4	2,4
Tinuvin 1130	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5
Disolvente	67,3	67,3	13,9	13,9	13,9
Disolución DBTL	7,3	7,3	7,3	7,3	7,3
PTMP	-	1,2	-	1,2	1,2
Disolución de ácido benzoico	-	-	60,8	-	60,8
Disolución de ácido acético	-	-	-	60,8	-
Endurecedor	139,8	139,8	139,8	139,8	139,8
Viscosidad (s)	14,5	14,3	15,0	13,7	14,6
Vida útil (minutos)	21	69	57	75	100

55

Se midió la viscosidad con un DIN-cup y se expresó en segundos. La viscosidad que se muestra en la Tabla 1 es la viscosidad inicial después de mezcla. La vida útil es el tiempo requerido hasta que se alcanza la viscosidad de 21 segundos, después de mezclar la composición.

60

Se aplicaron mediante pulverización las composiciones de revestimiento de los ejemplos comparativos A a D y del Ejemplo 1 de acuerdo con el invento, en 2 ó 3 capas, como revestimientos transparentes, sobre paneles metálicos que habían sido pre-revestidos con un revestimiento de base. Se sometieron a curado los revestimientos durante 30 minutos a 60°C y posteriormente se almacenaron a temperatura ambiente. El espesor de la capa seca de los revestimientos transparentes fue de alrededor de 60 μm para dos capas y de 85 μm en el caso de 3 capas.

65

Tras el curado, se compararon el número de poros entre varias muestras y se tradujo el resultado en una puntuación de defectos sobre una escala de 1 a 10 (1 = formación severa de poros, 10 = muy pocos poros o ausencia de poros).

ES 2 344 154 T3

El aspecto se expresó como retención del esmalte (EHO) y se determinó visualmente con el fin de evaluar el aspecto general. Se tuvieron en cuenta los siguientes parámetros: brillo, arrugamiento, flujo, nitidez de imagen/claridad de imagen. Se combinaron estos aspectos para dar lugar a una puntuación sobre una escala de 1-10 (1= muy mal aspecto, 10 = aspecto excelente).

5

Se determinó manualmente la adherencia en caliente sometiendo a presión con el dedo la superficie del revestimiento caliente tras curado a 60°C. Los resultados se expresan sobre un escala de 1 a 10 (1 = muy adherente, 10 = sin adherencia).

10

Se determinó el igualado de forma visual evaluando el flujo y la suavidad del revestimiento curado. Los resultados se expresan sobre una escala de 1 a 10 (1 = igualado muy pobre, 10 = igualado excelente).

La Tabla 2 recoge algunas propiedades de los revestimientos.

15

TABLA 2

20

	Ejemplo A	Ejemplo B	Ejemplo C	Ejemplo D	Ejemplo 1
Aspecto (EHO)	6	4	6	6	8
Defectos	3	1	3	3	7
Adherencia en caliente	7,5	9	8	9	9
Igualado	4	5	7	7,5	7,5

25

30

35

Se puede deducir a partir de la Tabla 1 que la composición de revestimiento de acuerdo con el invento presenta un vida útil más prolongada que el resto de composiciones comparativas. A partir de la Tabla 2, se puede concluir que el aspecto del revestimiento transparente es mejor que el aspecto de los revestimientos transparentes comparativos. De igual forma, hubo ausencia virtual de poros en el revestimiento transparente del Ejemplo 1 de acuerdo con el invento. Tras curado durante 30 minutos a 60°C, todas las muestras exhibieron un bajo grado de adherencia, lo que indicó una buena velocidad de curado. Estos resultados demuestran que la composición de revestimiento del invento presenta un mejor equilibrio de propiedades.

40

45

50

55

60

65

REIVINDICACIONES

- 5 1. Una composición de revestimiento que comprende un poliisocianato, un polioliol, un catalizador basado en metal para la reacción de adición de grupos isocianato y grupos hidroxilo, un compuesto con funcionalidad tiol y un ácido carboxílico, que se **caracteriza** porque el grupo carbonilo del ácido carboxílico se encuentra en conjugación con un sistema de electrones- π .
- 10 2. La composición de revestimiento de la reivindicación 1, en la que el ácido carboxílico es un ácido carboxílico aromático.
3. La composición de revestimiento de la reivindicación 1, en la que el ácido carboxílico es un ácido carboxílico alfa-beta insaturado.
- 15 4. La composición de revestimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en la que el catalizador para la reacción de adición de grupos isocianato y grupos hidroxilo está basado en un metal que se escoge entre estaño, bismuto, circonio y sus mezclas.
- 20 5. La composición de revestimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en la que la cantidad de catalizador basado en metal se encuentra dentro del intervalo de 0,001 a 10% en peso, calculado sobre el contenido de materia no volátil de la composición.
- 25 6. La composición de revestimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en la que la cantidad de compuesto con funcionalidad tiol se encuentra dentro del intervalo de 0,001 a 10% en peso, calculado sobre el contenido en materia no volátil de la composición.
- 30 7. La composición de revestimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en la que el cantidad de ácido cuyo grupo carbonilo se encuentra en conjugación con el sistema de electrones- π se encuentra dentro del intervalo de 0,1 a 18% en peso, calculado sobre el contenido en materia no volátil de la composición.
- 35 8. La composición de revestimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en la que la composición comprende un disolvente orgánico no volátil.
9. La composición de revestimiento de la reivindicación 8, en la que la cantidad de disolvente orgánico no volátil no supera 420 g/l de composición de revestimiento.
- 40 10. Un conjunto de partes para preparar la composición de revestimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores que comprende
- 45 a) un módulo aglutinante que comprende un polioliol,
- b) un módulo reticulante que comprende un poliisocianato y
- c) de manera opcional, un modulo diluyente que comprende un disolvente orgánico volátil,
- 50 en el que el catalizador basado en metal para la reacción de adición de grupos isocianato y grupos hidroxilo, el compuesto con funcionalidad tiol y el ácido carboxílico cuyo grupo carbonilo se encuentra conjugado con el sistema de electrones- π son distribuidos, de manera individual o en combinación, sobre uno o más de los módulos.
- 55 11. El conjunto de partes de la reivindicación 10, en el que el catalizador con base de metal para la reacción de adición de grupos isocianato y grupos hidroxilo, el compuesto con funcionalidad tiol y el ácido carboxílico cuyo grupo carbonilo se encuentra en conjugación con el sistema de electrones- π son distribuidos, de manera individual o en combinación, sobre uno o más moléculas a) y c).
- 60 12. La utilización de la composición de revestimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores 1 a 8 para formar una capa de revestimiento en el acabado o retocado de automóviles y de vehículos de transporte.
13. La utilización de acuerdo con la reivindicación 12, en la que la capa de revestimiento formada es una capa de un revestimiento lacado multi-capas.
- 65 14. La utilización de acuerdo con la reivindicación 13, en la que la capa de revestimiento formada es una capa de revestimiento superior de un revestimiento lacado multi-capas.