



19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 330 793**

51 Int. Cl.:

C08G 18/38 (2006.01)

C08G 18/46 (2006.01)

C08G 18/79 (2006.01)

B05D 7/00 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **06841331 .9**

96 Fecha de presentación : **12.12.2006**

97 Número de publicación de la solicitud: **1963392**

97 Fecha de publicación de la solicitud: **03.09.2008**

54 Título: **Sistema de revestimiento de múltiples capas.**

30 Prioridad: **15.12.2005 EP 05112256**
23.01.2006 US 760930 P

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
15.12.2009

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
15.12.2009

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

72 Inventor/es: **Dogan, Nazire;**
Jonker, Josef Pancratius Maria;
Van der Krogt, Robertus Petrus Cornelis y
Wijnands, Peter

74 Agente: **Elzaburu Márquez, Alberto**

ES 2 330 793 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).

ES 2 330 793 T3

DESCRIPCIÓN

Sistema de revestimiento de múltiples capas.

5 La invención se refiere a un sistema de revestimiento de múltiples capas que comprende por lo menos una capa a) que comprende una composición de revestimiento a) que comprende por lo menos un compuesto isocianato-funcional y por lo menos un compuesto tiol-funcional, y por lo menos una capa b) que comprende una composición de revestimiento acuosa b), en donde por lo menos una capa a) y por lo menos una capa b) tienen por lo menos un límite de capa común. La invención también se refiere a un proceso de preparar el sistema de revestimiento de múltiples capas, 10 y a un kit de partes para la preparación de una composición de revestimiento base.

El Documento de Patente de los EE.UU. de número US 5.578.346 describe revestimientos de materiales compuestos de múltiples capas que comprenden (a) un primer revestimiento que está substancialmente libre de funcionalidad isocianato y que comprende una composición formadora de película capaz de curar o de secar y un catalizador para la 15 reacción de los grupos isocianato y de los grupos hidrógenos activos, y (b) un segundo revestimiento que se aplica a la superficie del primer revestimiento y que comprende un compuesto hidrógeno activo y un poliisocianato. Se describen ejemplos en donde el primer revestimiento comprende dilaurato de dibutilestano y el segundo revestimiento se basa en un polioliol y en un poliisocianato.

20 La solicitud de Documento de Patente Internacional de número WO 0192362 describe una composición de revestimiento foto-activable que comprende una base foto-latente y un material orgánico polimerizable o curable base-catalizado que comprende por lo menos un poliisocianato y por lo menos un compuesto que contiene por lo menos un grupo tiol. La composición de revestimiento foto-activable puede ser una composición de revestimiento transparente que se va a aplicar encima de una composición de revestimiento base. La composición de revestimiento foto-activable 25 tiene una larga vida útil y exhibe un rápido curado bajo irradiación con luz ultravioleta y visible. La composición de revestimiento foto-activable conocida también cura eventualmente en áreas de sombra, es decir, en aquellas áreas de un substrato revestido que no están expuestas a la luz ultravioleta o visible.

Un inconveniente de los sistemas de revestimiento de múltiples capas conocidos es que la velocidad de curado de 30 las capas superiores de los sistemas conocidos no siempre es tan rápida como fuera deseable. El rápido curado de la composición de revestimiento foto-activable según el Documento de Patente Internacional de número WO 0192362 se consigue solamente bajo irradiación con luz visible y/o luz ultravioleta, mientras que la velocidad de curado en áreas de sombra es algo lenta y susceptible de una mejora adicional.

35 La presente invención busca aliviar el inconveniente anteriormente mencionado de los sistemas de revestimiento de múltiples capas conocidos. Más en particular, la composición de revestimiento que comprende por lo menos un compuesto isocianato-funcional y por lo menos un compuesto tiol-funcional debería ser rápidamente curable también en áreas de sombra o aún sin irradiación alguna con luz visible y/o ultravioleta. La rápida capacidad de curado no se debería conseguir a expensas de la vida útil de la composición. Además, si la composición de revestimiento que 40 comprende por lo menos un compuesto isocianato-funcional y por lo menos un compuesto tiol-funcional es una composición de revestimiento transparente, es deseable que la aplicación de la capa transparente condujera a solamente un pequeño o incluso a ningún efecto penetración en una capa de revestimiento base subyacente.

Ahora se ha encontrado que estos objetivos se pueden conseguir con un sistema de revestimiento de múltiples 45 capas que comprende

- por lo menos una capa a) que comprende una composición de revestimiento a) que comprende por lo menos un compuesto isocianato-funcional y por lo menos un compuesto tiol-funcional, y

50 - por lo menos una capa b) que comprende una composición de revestimiento acuosa b),

en donde por lo menos una capa a) y por lo menos una capa b) tienen por lo menos un límite de capa común, y en donde la composición de revestimiento b) comprende por lo menos 17 mmol/kg, calculados en base al peso de la 55 composición de revestimiento b), de un catalizador para la reacción de adición de por lo menos un compuesto tiol-funcional y de por lo menos un compuesto isocianato-funcional.

En el sistema de revestimiento de múltiples capas según la invención, la composición de revestimiento a) que comprende por lo menos un compuesto isocianato-funcional y por lo menos un compuesto tiol-funcional cura rápidamente también en áreas de sombra o incluso sin irradiación alguna con luz visible y/o luz ultravioleta. Debido a que no se 60 necesitan añadir componentes adicionales, tales como un catalizador, a la composición de revestimiento a), la vida útil de la composición de revestimiento a) no disminuye. Así, la rápida capacidad de curado no se consigue a expensas de la vida útil de la composición. Además, la aplicación de una composición de revestimiento transparente de la composición de revestimiento a) conduce a pequeño o incluso a ningún efecto penetración en una capa de revestimiento base subyacente producida a partir de una composición de revestimiento base acuosa b).

65 La invención también se refiere a un método de aumentar la velocidad de curado en un sistema de revestimiento de múltiples capas. El método comprende aplicar una composición de revestimiento transparente a) que comprende por lo menos un compuesto isocianato-funcional y por lo menos un compuesto tiol-funcional encima de una capa

ES 2 330 793 T3

de revestimiento base b) preparada a partir de una composición de revestimiento base acuosa b) que comprende por lo menos 17 mmol/kg, calculados en base al peso de la composición de revestimiento b), de un catalizador para la reacción de adición de por lo menos un compuesto tiol-funcional y de por lo menos un compuesto isocianato-funcional.

5

Los compuestos isocianato-funcionales adecuados para su uso en la composición de revestimiento a) son compuestos isocianato-funcionales que comprenden por lo menos un grupo isocianato. Alternativamente, el compuesto isocianato-funcional en la composición de revestimiento a) es un poliisocianato, tal como un di-, tri- o tetra-isocianato alifático, cicloalifático o aromático. Ejemplos de diisocianatos incluyen 1,2-propilen diisocianato, trimetilen diisocianato, tetrametilen diisocianato, 2,3-butilen diisocianato, hexametilen diisocianato, octametilen diisocianato, 2,2,4-trimetil hexametilen diisocianato, dodecametilen diisocianato, ω,ω' -dipropiléter diisocianato, 1,3-ciclopentano diisocianato, 1,2-ciclohexano diisocianato, 1,4-ciclohexano diisocianato, isofoforona diisocianato, 4-metil-1,3-diisocianato-ciclohexano, trans-viniliden-diisocianato, dicitlohexilmetano-4,4'-diisocianato (Desmodur® W), toluen diisocianato, 1,3-bis(isocianatometil) benceno, xililen diisocianato, $\alpha,\alpha,\alpha',\alpha'$ -tetrametilxililen diisocianato (TMXDI®), 1,5-dimetil-2,4-bis(2-isocianatoetil) benceno, 1,3,5-trietil-2,4-bis(isocianatometil) benceno, 4,4'-diisocianato difenilo, 3,3'-dicloro-4,4'-diisocianato difenilo, 3,3'-difetil-4,4'-diisocianato difenilo, 3,3'-dimetoxi-4,4'-diisocianato difenilo, 4,4'-diisocianato-difenil metano, 3,3'-dimetil-4,4'-diisocianato-difenil metano, y diisocianato naftaleno. Ejemplos de triisocianatos incluyen 1,3,5-triisocianatobenceno, 2,4,6-triisocianatotolueno, 1,8-diisocianato-4-(isocianatometil) octano, y linisa triisocianato. Los aductos y oligómeros de poliisocianatos, por ejemplo biurets, isocianuratos, alofanatos, uretdionos, uretanos, y también se incluyen sus mezclas. Ejemplos de tales oligómeros y aductos son el aducto de 2 moléculas de un diisocianato, por ejemplo hexametilen diisocianato o isofoforona diisocianato, a un diol tal como etilen glicol, el aducto de 3 moléculas de hexametilen diisocianato a 1 molécula de agua (disponible bajo la marca comercial Desmodur N de Bayer), el aducto de 1 molécula de trimetilol propano a 3 moléculas de toluen diisocianato (disponible bajo la marca comercial Desmodur L de Bayer), el aducto de 1 molécula de trimetilol propano a 3 moléculas de isofoforona diisocianato, el aducto de 1 molécula de pentaeritritol a 4 moléculas de toluen diisocianato, el aducto de 3 moles de $m-\alpha,\alpha',\alpha',\alpha'$ -tetrametil xilen diisocianato a 1 mol de trimetilol propano, el isocianurato trímero del 1,6-diisocianato hexano, el isocianurato trímero del isofoforona diisocianato, el uretdion dímero del 1,6-diisocianato hexano, el biuret del 1,6-diisocianato hexano, el alofanato del 1,6-diisocianato hexano, y sus mezclas. Además, los (co)polímeros de monómeros isocianato-funcionales tales como α,α' -dimetil-m-isopropenil bencil isocianato son adecuados para el uso.

30

El poliisocianato puede comprender grupos hidrófilos, por ejemplo restos de poliéter hidrófilos unidos de forma covalente, que faciliten la formación de dispersiones acuosas.

35

Los compuestos tiol-funcionales que se pueden usar convenientemente en la composición de revestimiento a) incluyen dodecil mercaptano, mercapto etanol, 1,3-propanoditiol, 1,6-hexanoditiol, metiltioglicolato, ácido 2-mercaptoacético, ácido mercaptosuccínico, y cisteína.

40

También son adecuados los ésteres de un ácido carboxílico tiol-funcional con un poliol, tal como ésteres del ácido 2-mercaptoacético, del ácido 3-mercaptopropiónico, del ácido 2-mercaptopropiónico, del ácido 11-mercaptoundecanoico, y del ácido mercaptosuccínico. Ejemplos de tales ésteres incluyen pentaeritritol tetraquis (3-mercaptopropionato), pentaeritritol tetraquis (2-mercaptoacetato), trimetilol propano tris(3-mercaptopropionato), trimetilol propano tris (2-mercaptopropionato), y trimetilol propano tris (2-mercaptoacetato). Un ejemplo adicional de tal compuesto consiste en un núcleo de poliol hiperramificado basado en poliol iniciador, por ejemplo trimetilol propano y ácido dimetilol propiónico, que posteriormente se esterifica con ácido 3-mercaptopropiónico y ácido isononanoico. Estos compuestos se describen en la Solicitud de Documento de Patente Europea de número EP 0448224 A y en la Solicitud de Documento de Patente Internacional de número WO 9317060.

45

Los productos de adición de H_2S a los compuestos epoxídico-funcionales también dan compuestos tiol-funcionales. Estos compuestos pueden tener una estructura de la siguiente fórmula $T[(O-CHR-CH_2-O)_nCH_2CHXCH_2YH]_m$, siendo T un resto orgánico de valencia m en donde m es un número entero entre 1 y 25, siendo R hidrógeno o metilo, siendo n un número entero entre 0 y 30, siendo X e Y oxígeno o azufre, con la condición de que X e Y no sean iguales. Un ejemplo de dicho compuesto está comercialmente disponible de Cognis bajo la marca registrada Capcure® 3/800.

50

55

Otra síntesis para preparar compuestos que comprenden grupos tiol-funcionales 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; la reacción de disulfuros.

60

Hasta ahora se han obtenidos los buenos resultados con pentaeritritol tetraquis(3-mercapto propionato), trimetilolpropano tris(3-mercaptopropionato), y Capcure 3/800 como compuestos tiol-funcionales.

65

En otra realización de la invención el grupo tiol del compuesto tiol-funcional en la composición de revestimiento a) se puede unir covalentemente a una resina. Tales resinas incluyen resinas de poliuretano tiol-funcionales, resinas de poliéster tiol-funcionales, resinas de polímero de poliadición tiol-funcionales, resinas de poliéter tiol-funcionales, resinas de poliamida tiol-funcionales, resinas de poliurea tiol-funcionales, y sus mezclas. Las resinas tiol-funcionales se pueden preparar por la reacción del H_2S con un grupo epoxi o con una resina que contenga enlaces carbono-carbono

ES 2 330 793 T3

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 polimercapto.

Una resina de poliuretano tiol-funcional puede ser el producto de reacción de un compuesto mono-, di-, tri- o tetra-
5 tiol-funcional con un poliuretano isocianato-terminal y es preferentemente el producto de reacción de un compuesto de diisocianato y de compuesto(s) diol-funcional (a). Resinas de poliuretano tiol-funcionales adecuadas se obtienen primero preparando un poliuretano isocianato-funcional a partir de dioles, diisocianatos, y opcionalmente de grupos que contienen bloques constituyentes que faciliten la estabilización de la resina en una dispersión acuosa, seguido de la reacción del poliuretano isocianato-funcional con un tiol polifuncional en una reacción de adición base-catalizada.
10 Se conocen otras resinas de poliuretano tiol-funcionales y se describen, por ejemplo, en el Documento de Patente de Alemania de número DE 2642071 A y en la Solicitud de Documento de Patente Europea de número EP 0794204 A.

La resina tiol-funcional puede ser un poliéster preparado a partir de: (a) por lo menos un ácido policarboxílico o derivados reactivos del mismo, (b) por lo menos un poliol, y (c) por lo menos un ácido carboxílico tiol-funcional.
15 Los poliésteres poseen preferiblemente una estructura ramificada. Los poliésteres ramificados se obtienen convencionalmente por condensación de ácidos policarboxílicos o de sus derivados reactivos, tales como los correspondientes anhídridos o ésteres alquílicos inferiores, con polialcoholes, cuando por lo menos uno de los agentes reaccionantes presenta una funcionalidad de por lo menos 3.

Ejemplos de ácidos policarboxílicos o sus derivados reactivos adecuados son ácido tetrahidroftálico, anhídrido tetrahidroftálico, ácido hexahidroftálico, anhídrido hexahidroftálico, ácido metil hexahidroftálico, anhídrido metil hexahidroftálico, dicarboxilato de dimetilciclohexano, ácido 1,4-ciclohexano dicarboxílico, ácido 1,3-ciclohexano dicarboxílico, ácido ftálico, anhídrido ftálico, ácido isoftálico, ácido tereftálico, ácido 5-tert.-butil isoftálico, anhídrido trimelítico, ácido maleico, anhídrido maleico, ácido fumárico, ácido succínico, anhídrido succínico, anhídrido dodecenil succínico, succinato de dimetilo, ácido glutárico, ácido adípico, adipato de dimetilo, ácido azelaico, y sus mezclas.
25

Ejemplos de polioles adecuados incluyen: trimetilol propano, trimetilol etano, glicerol, 1,2,6-hexanotriol, etilen glicol, 1,2-propilen glicol, 1,3-propilen glicol, 2-metilpropano-1,3-diol, neopentil glicol, 2-butyl-2-etil-1,3-propanodiol, ciclohexano-1,4-dimetilol, el monoéster del neopentil glicol y del ácido hidroxipiválico, Bisfenol A hidrogenado, 1,5-pentano diol, 3-metilpentano diol, 1,6-hexano diol, 2,2,4-trimetilpentano-1,3-diol, ácido dimetilol propiónico, pentaeritritol, di-trimetilol propano, dipentaeritritol y sus mezclas.
30

Ejemplos de ácidos orgánicos tiol-funcionales adecuados incluyen ácido 3-mercaptopropiónico, ácido 2-mercaptopropiónico, ácido tio-salicílico, ácido mercaptosuccínico, ácido mercaptoacético, cisteína, y sus mezclas.
35

Opcionalmente, se pueden usar ácidos monocarboxílicos y monoalcoholes en la preparación de los poliésteres. Preferiblemente, se usan ácidos monocarboxílicos de C₄-C₁₈ y monoalcoholes de C₆-C₁₈. Ejemplos de los ácidos monocarboxílicos de C₄-C₁₈ incluyen ácido piválico, ácido hexanoico, ácido heptanoico, ácido octanoico, ácido nonanoico, ácido 2-etilhexanoico, ácido isononanoico, ácido decanoico, ácido láurico, ácido mirístico, ácido palmítico, ácido isoesteárico, ácido esteárico, ácido hidroxiesteárico, ácido benzoico, ácido 4-terc-butyl benzoico, y sus mezclas. Ejemplos de los monoalcoholes de C₆-C₁₈ incluyen ciclohexanol, 2-etilhexanol, alcohol estearílico y 4-terc-butyl ciclohexanol.
40

Además de los grupos tiol, el poliéster tiol-funcional preparado a partir de los componentes anteriores también puede comprender grupos hidroxilos. Si los grupos hidroxilos están presentes, la relación de grupos tiol a grupos hidroxilos está convenientemente en el intervalo de 90:10 a 10:90, preferentemente 75:25 a 25:75.
45

La resina tiol-funcional puede ser un polímero de poliadición tiol-funcional, por ejemplo un poli(met)acrilato. Tal poli(met)acrilato se deriva de monómeros met(acrílico) hidroxilo-funcionales, tales como hidroxietil (met)acrilato, hidroxipropil (met)acrilato, hidroxibutil (met)acrilato, y otros monómeros polimerizables insaturados etilénicamente como los descritos anteriormente para la preparación del polímero de poliadición. El grupo tiol se introduce por esterificación de (parte de) los grupos hidroxilo del copolímero de acrilato con uno o más de los ácidos carboxílicos tiol-funcionales, descritos anteriormente.
50

Alternativamente, se introduce metacrilato de glicidilo en el polímero para preparar un poli(met)acrilato epoxi-funcional. Se hacen reaccionar entonces los grupos epoxi con ácidos carboxílicos tiol-funcionales, adecuados, tal como se mencionó anteriormente. Alternativamente, se puede introducir el grupo tiol haciendo reaccionar un poli(acrilato) isocianato-funcional con un alcohol tiol-funcional, por ejemplo, mercapto etanol. El polímero de poliadición se prepara por métodos convencionales tales como los descritos anteriormente, por ejemplo, por la adición lenta de monómeros apropiados a una disolución de un iniciador de polimerización apropiado, tal como un iniciador azo o peroxi.
55
60

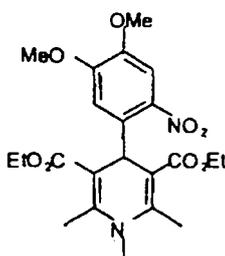
La composición de revestimiento a) en el sistema de múltiples capas según la presente invención puede ser una composición en base agua, una composición en base disolvente o una composición sin disolventes. Puesto que la composición puede estar compuesta de oligómeros líquidos, esta composición es especialmente adecuada para usar como una composición de alto contenido de sólidos o una composición libre de disolventes. Convenientemente, el contenido teórico de compuestos orgánicos volátiles (VOC, del inglés Volatile Organic Content) en la composición de revestimiento a) es menos de 450 g/l, o menos de 350 g/l, o incluso menos de 250 g/l. Alternativamente, la composición de revestimiento a) puede ser una dispersión de revestimiento en polvo acuosa en donde el compuesto tiol-funcional
65

ES 2 330 793 T3

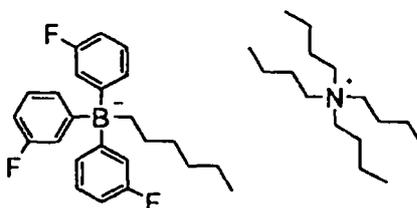
es una resina con una Tg por encima de 20°C. La composición de revestimiento también puede ser una composición de revestimiento en polvo o una composición de revestimiento fundida por calor.

5 En una realización la composición de revestimiento a) comprende una combinación de pentaeritritol tetraquis (3-mercapto propionato) y un poliéster tiol-funcional. Es preferente que el poliéster tiol-funcional comprenda adicionalmente grupos hidroxilos.

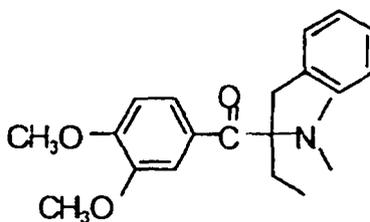
10 Como anteriormente se menciona, en el sistema de múltiples capas según la invención, la composición de revestimiento a) cura rápidamente incluso sin irradiación alguna con luz visible y/o luz ultravioleta. Sin embargo, puede ser deseable aumentar adicionalmente la velocidad de curado por irradiación con luz visible y/o luz ultravioleta. Por consiguiente, en una realización de la invención, la composición de revestimiento a) comprende una base foto-latente. Bases foto-latentes adecuadas incluyen 4-(o-nitrofenil) dihidropiridinas N-sustituidas, opcionalmente sustituidas con grupos alquil éter y/o alquil éster, y fotoiniciadores de organo-boro cuaternario. Ejemplos de 4-(o-nitrofenil) dihidropiridinas N-sustituidas son N-metil nifedipina, N-butil nifedipina, éster de dietilo del ácido N-butil 2,6-dimetil 4-(2-nitrofenil)1,4-dihidropiridina 3,5-dicarboxílico, y una nifedipina según la siguiente fórmula



30 es decir, el éster de dietilo del ácido N-metil 2,6-dimetil 4-(4,5-dimetoxi-2-nitrofenil)1,4-dihidropiridina 3,5-dicarboxílico. Ejemplos de fotoiniciadores de organo-boro cuaternario se describen en el Documento de Patente de número GB 2307473 A, tales como



45 Hasta el momento, los resultados óptimos se han obtenido con una base foto-latente que pertenece al grupo de las α -amino acetofenonas. Ejemplos de α -amino acetofenonas que se pueden usar en las composiciones de revestimiento foto-activables según la presente invención son: 4-(metiltiobenzoil)-1-metil-1-morfolinoetano (Irgacure[®] 907 de Ciba Specialty Chemicals) y (4-morfolinobenzoil)-1-bencil-1-dimetilamino propano (Irgacure[®] 369 de Ciba Specialty Chemicals) descrito en el Documento de Patente Europea de número EP 0898202 A. Es preferente una α -amino acetofenona según la siguiente fórmula



60 La base foto-latente se puede usar en una cantidad de entre 0,01 y 10% en peso en base al material curable sólido de la composición de revestimiento a), preferentemente 0,05 a 5% en peso, más preferentemente 0,05 a 3% en peso.

65 Si la composición de revestimiento a) comprende una base foto-latente, la composición es curable por radiación después de la aplicación y, opcionalmente, después de la evaporación de los disolventes. El curado por irradiación con luz UV es particularmente adecuado. También son adecuadas combinaciones de irradiación de IR/UV. Las fuentes de radiación que se pueden usar son las habituales para UV, tales como las lámparas de mercurio de media y de alta presión. Para evitar cualquier riesgo implicado en la manipulación de la luz UV de longitud de muy corta onda (luz UV-B y/o UV-C), se da preferencia, especialmente para el uso en tiendas de acabado del automóvil, a las lámparas

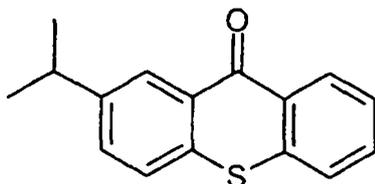
ES 2 330 793 T3

fluorescentes que producen la luz UV-A menos perjudicial. Alternativamente, también es posible usar lámparas de UV equipadas con un filtro que no permita la transmisión de la radiación UV-B y UV-C.

5 Cuando se usa una base foto-latente en la composición de revestimiento a), se puede incluir opcionalmente en la composición de revestimiento a) un agente sensibilizador.

Agentes sensibilizadores adecuados son tioxantonas tales como isopropil tioxantona según la siguiente fórmula

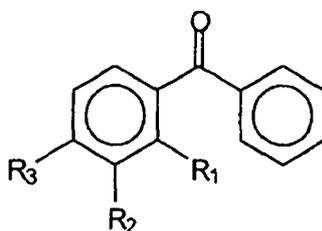
10



15

(Quantacure® ITX de G. Lakes), oxazinas, y rodaminas. Se pueden obtener superficies incoloras con benzofenona y sus derivados. Ejemplos de derivados adecuados de benzofenona son:

20

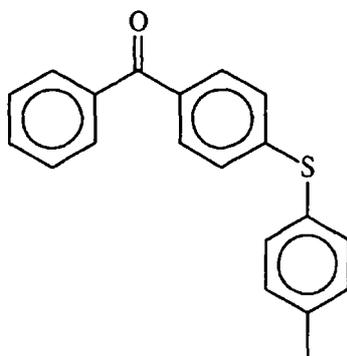


25

30

donde R₁, R₂, y R₃ ser iguales o diferentes y son CH₃ o H (Speedcure® BEM de Lambson),

35

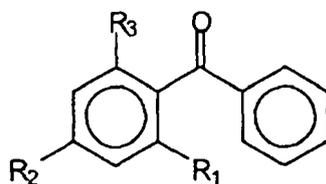


40

45

(Quantacure® BMS de G. Lakes), y

50



55

donde R₁, R₂, y R₃ ser iguales o diferentes y son CH₃ o H (Esacure® TZT de Lamberti).

60

El agente sensibilizador puede estar presente en cantidad de 0,1 a 5% en peso en base al material curable sólido en la composición de revestimiento a), preferentemente 0,5 a 2,5% en peso.

65

Además del compuesto isocianato-funcional y del compuesto tiol-funcional como los descritos anteriormente, pueden estar presente otros compuestos en la composición de revestimiento a). Tales compuestos pueden ser aglutinantes principales y/o diluyentes reactivos, que comprenden opcionalmente grupos reactivos que se pueden reticular con los compuestos funcionales anteriormente indicados. Ejemplos incluyen ligantes hidroxilo-funcionales, por ejemplo polioles de poliéster, polioles de poliéter, polioles de poliácrilatos, polioles de poliuretanos, acetobutirato de celulosa,

ES 2 330 793 T3

resinas epoxi hidroxilo-funcionales, alquidos, y polioles dendriméricos tales como los descritos en la Solicitud de Documento de Patente Internacional de número WO 9317060. También pueden estar presentes monómeros y oligómeros hidroxilo-funcionales, tales como aceite de ricino y trimetilol propano.

- 5 La composición de revestimiento a) también puede comprender compuestos hidroxilo-funcionales latentes tales como compuestos que comprendan grupos bicíclico ortoéster o espiro-ortoéster.

Estos compuestos y sus usos se describen en el Documento de Patente Internacional de número WO 9731073.

- 10 Finalmente, también pueden estar presentes resinas de cetona, ésteres del ácido asparagilo, y compuestos amino-funcionales latentes o no-latentes 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 relación de grupos isocianato-funcional a grupos tiol-funcional en la composición de revestimiento a) está convenientemente entre 0,5:1 y 3:1, preferentemente 0,8:1 a 2:1.

- La composición de revestimiento a) puede además comprender otros ingredientes, aditivos o compuestos auxiliares usados generalmente en composiciones de revestimiento, tales como pigmentos, colorantes, agentes emulsionantes (tensioactivos), compuestos auxiliares para la dispersión de pigmentos, agentes nivelantes, agentes humectantes, agentes para evitar la formación de cráteres, agentes antiespumantes, agentes anticombamamiento, agentes estabilizantes frente al calor, agentes estabilizantes frente a la luz, agentes absorbentes de la radiación UV, agentes antioxidantes, y cargas.
- 20

- 25 Si los compuestos hidroxilo-funcionales están presentes en la composición de revestimiento a), la composición comprende preferentemente uno o más catalizadores para la reticulación de los grupos isocianato con los grupos hidroxilo. Ejemplos de los mismos incluyen catalizadores en base a Sn, tales como dilaurato de dibutil estaño, diacetato de dibutil estaño, y octoato de estaño. También son adecuados catalizadores básicos.

- 30 Como se menciona anteriormente, la composición de revestimiento acuosa b) comprende por lo menos 17 mmol/kg, calculados en base al peso de la composición de revestimiento b), de un catalizador para la reacción de adición de por lo menos un compuesto tiol-funcional y de por lo menos un compuesto isocianato-funcional de la composición de revestimiento a). Tal cantidad de catalizador causa un aumento medible en la velocidad de secado de la composición de revestimiento a) bajo la aplicación sobre la superficie de una capa de revestimiento preparada a partir de la composición de revestimiento b). La cantidad real de catalizador empleada en la composición de revestimiento b) depende además de la actividad catalítica específica del catalizador individual, del peso equivalente del catalizador, de la proporción de otros componentes en la composición de revestimiento b), del tipo de compuesto isocianato-funcional seleccionado, y de la velocidad de curado necesaria de la composición de revestimiento a).
- 35

- 40 Por lo tanto, la cantidad más adecuada de catalizador en la composición de revestimiento b) puede variar en intervalos muy amplios. Generalmente, la cantidad de catalizador en la composición de revestimiento b) está en el intervalo de 17 milimoles a 10 moles de catalizador por kg de composición de revestimiento, ó 35 milimoles a 9 moles por kg, ó 50 milimoles a 8 moles por kg, ó 200 milimoles a 7 moles por kg.

- 45 Catalizadores adecuados en la composición de revestimiento acuosa b) son todos los compuestos capaces de acelerar la reacción de adición de los compuestos tiol-funcionales y de los compuestos isocianato-funcionales.

- Generalmente, los catalizadores adecuados son los catalizadores básicos. Ejemplos son compuestos básicos inorgánicos, tales como hidróxidos y óxidos básicos de metales. Se pueden mencionar explícitamente los hidróxidos de litio, sodio, potasio, calcio, y magnesio.
- 50

También se pueden usar como catalizador en la composición de revestimiento b) los hidróxidos de amonio cuaternarios, tal como el hidróxido del tetraetilamonio.

- 55 Además, las aminas son catalizadores adecuados en la composición de revestimiento b).

- Las aminas primarias adecuadas son, por ejemplo, isopropil amina, butil amina, etanol amina, 3-amino-1-propanol, 1-amino-2-propanol, 2-amino-2-metil-1-propanol o 2-amino-2-metil-1,3-propanodiol. Las aminas secundarias que se pueden usar son, por ejemplo, morfolina, dietil amina, dibutil amina, N-metil etanol amina, dietanol amina y diisopropanol amina. También son adecuadas diaminas y poliaminas, tales como los productos de adición de epóxidos y amoniaco o los productos de adición de epóxidos y aminas primarias, secundarias o terciarias.
- 60

- Las aminas terciarias son una clase particularmente adecuada de catalizadores básicos. Ejemplos de aminas terciarias adecuadas incluyen trimetil amina, trietil amina, triisopropil amina, triisopropanol amina, N,N-dimetil etanol amina, dimetil isopropil amina, N,N-dietil etanol amina, 1-dimetil amino-2-propanol, 3-dimetil amino-1-propanol, 2-dimetil amino-2-metil-1-propanol, N-metil dietanol amina, trietanol amina, N-etil dietanol amina, N-butyl dietanol amina, N,N-dibutil etanol amina, y N-etil morfolina. La N,N-dimetil etanol amina es un catalizador preferente en la composición de revestimiento b).
- 65

ES 2 330 793 T3

También son adecuadas 1,4-diazabicyclo[2.2.2]octano, 1,8-diazabicyclo[5.4.0]undec-7-eno, 1,5-diazabicyclo[4.3.0]non-5-eno, guanidina, guanina, guanosina, melamina, y sus mezclas y derivados.

5 El catalizador de amina en la composición de revestimiento b) también puede ser un polímero o resina opcionalmente formador de película, amino-funcional, tal como un (co)polímero de 2-(dimetilamino)etil (met)acrilato.

Cuando el catalizador en la composición de revestimiento b) es una base, es preferente que la base esté presente como tal, en comparación a estar presente en forma bloqueada o neutralizada.

10 El catalizador en la composición de revestimiento b) puede ser alternativamente un compuesto de metal con un ligante orgánico donde el metal es un metal de los Grupos 3 a 13 de la Tabla Periódica. Preferentemente, el metal es un metal de transición. Más preferentemente, el metal es un metal del Grupo 4 de la Tabla Periódica.

15 Los compuestos de metal comprenden sales de metal y/o complejos de compuestos orgánicos. Los compuestos orgánicos son grupos con 2 a 40 átomos de carbono, que opcionalmente comprenden átomos tales como O, N, y S. Las sales de metal comprenden aniones seleccionados de los grupos de los carboxilatos. Ejemplos de estos incluyen propionato, butirato, pentanoato, 2-etil hexanoato, naftenato, oxalato, malonato, succinato, glutamato, y adipato. Los complejos de metal comprenden ligandos seleccionados del grupo de beta-dicetonas, alquil acetoacetatos, alcoholatos, y sus combinaciones. Ejemplos de estos incluyen acetil acetona (2,4-pentanodiona), 2,4-heptanodiona, 6-metil-2,4-heptadiona, 2,4-octano-diona, propóxido, isopropóxido, y butóxido. Preferentemente, el compuesto de metal es un complejo de metal.

25 Ejemplos de metales incluyen aluminio, titanio, circonio, y hafnio. Ejemplos de complejos de metal incluyen complejos de aluminio con 2,4-pentanodiona (K-KAT[®] XC5218 de King Industries), triacetil acetonato de aluminio, tetraacetil acetonato de circonio, tetrabutóxido de circonio (Tyzor[®] NBZ de Dupont), tetrabutóxido de titanio (Tyzor[®] TBT de Dupont), circonio complejo con 6-metil-2,4-heptadiona, K-KAT[®] XC6212 de King Industries, triisopropóxido de aluminio, y diisopropóxido bis-2,4(pentadionato) de titanio (Tyzor[®] AA de DuPont).

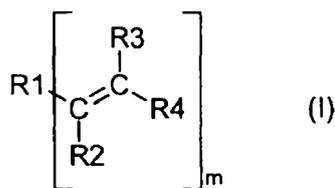
30 Otra clase adicional de catalizadores adecuados en la composición de revestimiento b) son co-catalizadores que comprenden una fosfina y un aceptor de Michael, tal como se describe en la Solicitud de Documento de Patente Internacional de Número WO 0168736. Cuando se usan tales co-catalizadores, es posible que ambos componentes del co-catalizador, es decir, la fosfina y el aceptor de Michael, estén presentes en la composición de revestimiento b). Alternativamente, también es posible incluir solamente uno de los componentes en la composición de revestimiento b) e incluir el otro componente en la composición de revestimiento a). Así, cuando la composición de revestimiento b) comprende un aceptor de Michael, la composición de revestimiento a) puede comprender una fosfina. Es igualmente posible incluir la fosfina en la composición de revestimiento b) e incluir el aceptor de Michael en la composición de revestimiento a).

40 La fosfina empleada como uno de los co-catalizadores es un compuesto según la fórmula $Z(PR_2)_n$, en donde n es un número entero de 1 a 6, R se selecciona independientemente de un grupo arilo o de un grupo (ciclo)alqu(en)ilo que puede ser lineal o ramificado y puede o no contener unos o más heteroátomos tales como átomos de oxígeno y átomos de halógeno, a condición de que los heteroátomos de oxígeno no estén directamente unidos a un átomo de fósforo. Preferentemente, R es un grupo alquilo o arilo, más preferentemente el grupo alquilo tiene 1 a 15 átomos de carbono y el grupo arilo tiene 6 a 15 átomos de carbono.

45 En el caso de que $n=1$, Z es un grupo según R. Tales compuestos se designan de ahora en adelante como monofosfinas. Ejemplos de monofosfinas incluyen trifenil fosfina y triocil fosfina.

50 En el caso de que $n \geq 2$, Z se selecciona de un grupo arileno, un grupo (ciclo)alqu(en)il-(id)eno que puede ser lineal o ramificado y puede o no contener heteroátomos tales como oxígeno, fósforo, nitrógeno, a condición de que los heteroátomos de oxígeno y de nitrógeno no estén directamente unidos a un átomo de fósforo, y/o a los grupos seleccionados de carboxilo, anhídrido, cicloalquilo, arilo, o pueda ser un enlace sencillo. Tales compuestos se designan de ahora en adelante como polifosfinas. Ejemplos de polifosfinas incluyen bis(2-difenilfosfinoetil)-fenilfosfina, 1,4-bis(difenilfosfino) butano, bis(difenilfosfino) metano, 1,3-bis(difenilfosfino) propano, 1,5-bis(difenilfosfino) pentano, trans-1,2-bis(difenilfosfino) etileno, cis-1,2-bis(difenilfosfino) etileno, (R)-(+)-2,2'-bis(difenilfosfino)-1,1'-binaftilo, tetrafenilbifosfina, tris 2-(difenilfosfino) (etil)fosfina, 1,1-bis-(difenilfosfino) etileno, 1,1,1-tris(difenilfosfinometil) etano, 2,3-(difenilfosfino) anhídrido maleico, 1,2-bis(difenilfosfino) benceno, 1,2-bis(pentafluorofenil)(fosfino) etano, (2R,3R)-(-)-2,3-bis(difenilfosfino)bicyclo[2.2.1]-hept-5-eno, y etileno-bis(2-metoxifenil) (fenilfosfina). Polifosfinas preferentes son en las que Z es un grupo alquileno, lineal o ramificado, con 1 a 8 átomos de carbono que opcionalmente comprenden un átomo de fósforo y R es un grupo arilo. Las fosfinas más preferentes son 1,4-bis(difenilfosfino) butano o trimetilfosfina.

65 El aceptor de Michael comprende preferentemente uno o más grupos insaturados olefínicamente, el grupo insaturado olefínicamente comprende por lo menos una funcionalidad aceptora de electrones unida a un átomo de carbono del enlace insaturado. El enlace insaturado olefínicamente puede ser un doble o un triple enlace. Generalmente, el aceptor de Michael tiene una estructura según la siguiente fórmula I:



5

10 en donde por lo menos uno de R1, R2, R3, y R4 comprende una funcionalidad aceptora de electrones unida a un átomo de carbono del enlace insaturado y m es un número entero de 1 a 6.

Ejemplos de funcionalidad aceptora de electrones incluyen carbonilo, carboxilo, éster, tiocarbonilo, tiocarboxilo, tioésteres, sulfóxido, sulfonilo, sulfo, fosfato, fosfito, fosfonito, fosfinito, nitro, nitrilo, y amida.

15

En el caso de que m sea 1, por lo menos uno de R1, R2, R3, y/o R4 comprende la funcionalidad aceptora de electrones y la funcionalidad aceptora de electrones puede estar unida a un átomo de hidrógeno, a un alquilo lineal o ramificado, a un cicloalquilo, a un alqueno, a un ciclo-alqueno, a un alquinilo, a un ciclo-alquinilo, y a un arilo que puede opcionalmente estar sustituido con otras funcionalidades diferentes, tales como ácido carboxílico o hidróxido. Si no comprenden una funcionalidad aceptora de electrones, R1, R2, R3, y/o R4 se pueden seleccionar independientemente de un átomo de hidrógeno, un alquilo lineal o ramificado, un cicloalquilo, un alqueno, un ciclo-alqueno, un alquinilo, un ciclo-alquinilo, y un arilo que puede opcionalmente estar sustituido con diferentes funcionalidades, tales como ácido carboxílico o hidróxido. R1 y R3 ó R2 y R4 pueden también formar un anillo que comprenda unas o más funcionalidadesceptoras de electrones.

20

25

En caso que m sea 2 a 6, R1 se selecciona de un enlace sencillo, una funcionalidad aceptora de electrones, y un grupo polivalente derivado de un compuesto hidrocarbonado que opcionalmente comprende heteroátomos tales como -O-, -S-, -Si-, y -P-, grupos tales como amida, urea, y grupos éster, y/o unas o más funcionalidadesceptoras de electrones. El compuesto hidrocarbonado puede ser un alcano sustituido o no, un cicloalcano, un alqueno, un cicloalqueno, un alquino, un cicloalquino, un areno, o sus combinaciones. El grupo polivalente preferentemente se deriva de un polialcohol. Ejemplos de tales polialcoholes incluyen: trimetilol propano, trimetilol etano, glicerol, 1,2,6-hexanotriol, etilen glicol, 1,2-propilen glicol, 1,3-propilen glicol, 2-metilpropano-1,3-diol, neopentil glicol, 2-butyl-2-etil-1,3-propanodiol, ciclohexano-1,4-dimetilol, el monoéster del neopentil glicol y del ácido hidroxipiválico, Bisfenol A hidrogenado, 1,5-pentanodiol, 3-metil pentanodiol, 1,6-hexanodiol, 2,2,4-trimetil pentano-1,3-diol, ácido dimetilol propiónico, pentaeritritol, di-trimetilol propano, y dipentaeritritol. Alternativamente, R3 puede también formar un anillo con R1 que comprenda unas o más funcionalidadesceptoras de electrones.

30

35

Ejemplos de aceptores de Michael son isobornil acrilato, isooctil acrilato, 2,2'-metilen bis (6-t.butil 4-metil fenol) monoacrilato, fenoxietil acrilato, lauril acrilato, dicitlopentadien acrilato, N-butyl maleimida, bencil acrilato, trimetilol propano tri-acrilato, anhídrido maleico, un aducto trifuncional del isoforona diisocianato a 2-hidroxietil maleimida, dietil maleato, metoxipropil citraconimida, dietilbenciliden malonato, o un aldehído α,β -insaturado, por ejemplo, cinnamaldehído o citral. Ejemplos de aceptores de Michael preferentes son trimetilol propano triacrilato, Irganox 3052 o N-butyl maleimida.

40

45

En una realización un sistema de revestimiento de múltiples capas, la composición de revestimiento b) consiste esencialmente en el catalizador anteriormente descrito y agua como portador líquido. En este caso, la capa b) del sistema de revestimiento de múltiples capas consiste esencialmente en el catalizador anteriormente descrito después de la evaporación del agua.

50

En otra realización, la composición de revestimiento b) también comprende un aglutinante formador de película. El aglutinante formador de película en la composición de revestimiento b) puede ser cualquier resina normalmente usada en las composiciones de revestimiento acuosas, tales como polímero de poliadición, poliuretano, poliéster, poliéter, poliamida, poliurea, poliuretano-poliéster, poliuretano-poliéter, aglutinantes en base a celulosa, tales como acetobutirato de celulosa, y/o resinas híbridas. Estas resinas pueden estar presentes en la composición de revestimiento acuosa b) bajo la forma de una disolución en un medio portador acuoso o bajo la forma de una dispersión en medio portador acuoso.

55

Como resinas de polímero de poliadición adecuadas se pueden mencionar los (co)polímeros de monómeros insaturados etilénicamente. El polímero de poliadición se puede preparar por métodos convencionales de polimerización iniciada por radicales libres. Alternativamente, las técnicas de polimerización avanzadas, tales como la polimerización por transferencia de grupo (GTP, del inglés Group Transfer Polymerization), la polimerización por radical de transferencia de átomo (ATRP, del inglés Atom Transfer Radical Polymerization), y la polimerización por transferencia de cadena de fragmentación de adición reversible (RAFT, del inglés Reversible Addition Fragmentation Chain Transfer), también se pueden utilizar para la preparación de las resinas de polímero de poliadición.

60

65

El polímero de poliadición puede ser un poliol acrílico derivado de monómeros acrílicos hidroxifuncionales, tales como hidroxietil (met)acrilato, hidroxipropil (met)acrilato, hidroxibutil (met)acrilato, otros monómeros acrílicos tales como ácido (met)acrílico, metil (met)acrilato, butil (met)acrilato, isobutil (met)acrilato, opcionalmente conjuntamente

ES 2 330 793 T3

con un derivado de vinilo tal como estireno, y similares, o sus mezclas, los términos (met)acrilato y ácido (met)acrílico se refieren al metacrilato y al acrilato, así como al ácido metacrílico y al ácido acrílico, respectivamente.

5 En una realización, la resina en la composición de revestimiento b) es una dispersión acuosa de un polímero de adición. La dispersión acuosa se puede mezclar con un pigmento metálico tal como aluminio, o con un pigmento tal como una mica recubierta de óxido de metal, para así poder obtener revestimientos de un aspecto metálico.

10 El polímero de adición es convenientemente un copolímero preparado en 2 o más etapas por polimerización en emulsión, y obtenido por la copolimerización en una primera etapa de 60-95 partes en peso, calculadas en base a 100 partes en peso del polímero de adición, de una mezcla de monómero A que consiste en 65-100% en moles de una mezcla 60-100% en moles de (ciclo)alquil (met)acrilato del cual el grupo (ciclo)alquilo contiene 4-12 átomos de carbono, y 0-40% en moles de un di(ciclo)alquil maleato y/o de un di(ciclo)alquil fumarato del cual los grupos (ciclo)alquilo contienen 4-12 átomos de carbono, y 0-35% en moles de un monómero insaturado monoetilénicamente, copolimerizable y diferente, y por la copolimerización en una etapa posterior de 5-40 partes en peso (calculadas en base a 100 partes en peso del polímero de adición) de una mezcla de monómero B de 10-60% en moles de ácido (met)acrílico y 40-90% un monómero insaturado monoetilénicamente, copolimerizable y diferente, con los grupos ácido carboxílico derivados del ácido (met)acrílico que están por lo menos parcialmente ionizados. Preferentemente, el polímero de adición se obtiene por la copolimerización de 80-90 partes en peso de la mezcla de monómero A y de 10-20 partes en peso de la mezcla de monómero B, calculadas ambas en base a 100 partes en peso del polímero de adición. Por polimerización en emulsión se entiende en la presente invención la polimerización de un monómero insaturado etilénicamente en agua en presencia de un iniciador soluble en agua o insoluble en agua y usando 0,1-9% en peso, calculado en base al monómero, de un emulsionante.

25 Como ejemplos de (ciclo)alquil (met)acrilatos adecuados para su uso en la mezcla del monómero A y con un grupo (ciclo)alquilo con 4-12 átomos de carbono se pueden mencionar: butil acrilato, butil metacrilato, 2-etilhexil acrilato, 2-etilhexil metacrilato, octil acrilato, octil metacrilato, isobornil acrilato, isobornil metacrilato, dodecil acrilato, dodecil metacrilato, ciclohexil acrilato y ciclohexil metacrilato. Es preferente que la mezcla del monómero A contenga 70-95, más particularmente 80-95% en moles del anteriormente mencionado (ciclo)alquil (met)acrilato. Como ejemplos de di(ciclo)alquil maleatos y/o fumaratos con grupos di(ciclo)alquilo con 4-12 átomos de carbono adecuados para su uso 30 en la mezcla del monómero A se pueden mencionar: dibutil maleato, dibutil fumarato, 2-etilhexil maleato, 2-etilhexil fumarato, octil, maleato, isobornil maleato, dodecil maleato, y ciclohexil maleato.

35 Como compuestos monómeros monoetilénicamente insaturados adecuados de los cuales como máximo 35, y preferentemente 5-20% en moles se pueden utilizar en la mezcla del monómero A se pueden mencionar: alquil (met)acrilatos con menos de 4 átomos de carbono en el grupo alquilo, tal como metil metacrilato, metil acrilato, etil acrilato, etil metacrilato, propil acrilato, propil metacrilato, isopropil acrilato; alquil maleatos y fumaratos con menos de 4 átomos de carbono en los grupos alquilo, tales como dimetil maleato, dietil maleato, dietil fumarato, y dipropil maleato; (met)acrilatos con grupos éter tales como 2-metoxietil metacrilato, 2-etoxietil metacrilato, 3-metoxipropil acrilato; hidroxialquil (met)acrilatos, por ejemplo 2-hidroxietil acrilato, 2-hidroxietil metacrilato, 2-hidroxipropil acrilato, 2-hidroxipropil metacrilato, 4-hidroxibutil acrilato, 6-hidroxihexil acrilato, p-hidroxiciclohexil acrilato, p-hidroxiciclohexil metacrilato, hidroxipolietilen glicol (met)acrilatos, hidroxipolipropilen glicol (met)acrilatos y sus correspondientes derivados alcoxi; epoxi (met)acrilatos, tales como glicidil acrilato, glicidil metacrilato; hidrocarburos aromáticos monovinilo, tales como estireno, vinil tolueno, α -metil estireno, vinil naftaleno; también acrilamida y metacrilamida, acilonitrilo, metacilonitrilo, N-metilol acrilamida, N-metilol metacrilamida; N-alquil (met)acrilamidas, tales como 45 N-isopropil acrilamida, N-isopropil metacrilamida, N-t-butil acrilamida, N-t-octil acrilamida, N,N-dimetil aminoetil metacrilato, N,N-dietil aminoetil metacrilato; monómeros, tales como cloruro de vinilo, acetato de vinilo, propionato de vinilo, y monómeros que contienen uno o más grupos urea o uretano, tales como por ejemplo el producto de reacción de 1 mol de isocianatoetil metacrilato y de 1 mol de butilamina, 1 mol de bencilamina, 1 mol de butanol, de 1 mol de 2-etilhexanol, y 1 mol de metanol, respectivamente. También se pueden usar las mezclas de estos compuestos. 50 Puesto que en la primera etapa se debe formar un polímero no reticulado, los monómeros en la mezcla del monómero A no contienen grupos que reaccionen los unos con los otros.

55 Como ejemplos de compuestos insaturados monoetilénicamente que se pueden usar en la mezcla de monómero B además del ácido del (met)acrílico se pueden mencionar: hidrocarburos aromáticos de monovinilo, tales como estireno, vinil tolueno, α -metil estireno, y vinil naftaleno; nitrilos, tales como acilonitrilo, metacilonitrilo; ésteres acrílicos o metacrílicos, tales como metil metacrilato, metil acrilato, etil acrilato, etil metacrilato, propil acrilato, propil metacrilato, isopropil acrilato, butil acrilato, butil metacrilato, 2-hidroxietil acrilato, 2-hidroxietil metacrilato, 2-hidroxipropil acrilato, 2-hidroxipropil metacrilato, 4-hidroxibutil acrilato, 6-hidroxihexil acrilato, p-hidroxiciclohexil acrilato, 2-etilhexil acrilato, 2-metoxietil metacrilato, 2-etoxietil metacrilato, 3-metoxipropil acrilato; hidroxipolietilen glicol (met)acrilatos, hidroxipolipropilen glicol (met)acrilatos y sus correspondientes derivados alcoxi; ácidos monocarboxílicos insaturados etilénicamente tales como ácido crotonico y ácido itacónico, y compuestos tales como cloruro de vinilo, acetato de vinilo, propionato de vinilo, vinil pirrolidona, acrilamida, metacrilamida, N-alquil (met)acrilamidas tales como N-isopropil acrilamida, N-t-butil acrilamida, N-t-octil acrilamida. También se pueden usar las mezclas de estos compuestos. Es preferente que la mezcla de monómero B contenga 15-50, más particularmente 20-60 40% en moles de ácido del (met)acrílico y 50-85, más particularmente 60-80% en moles de un monómero insaturado etilénicamente, copolimerizable y diferente. La copolimerización de la mezcla del monómero B generalmente producirá un copolímero con un índice de acidez de 30-450 y preferentemente de 60-350, y un índice de hidroxilo de 0-

ES 2 330 793 T3

450 y preferentemente de 60-300. El índice de acidez y el índice de hidroxilo se expresan en mg del KOH por g de copolímero. Opcionalmente, se pueden usar sucesivamente mezclas diferentes de monómeros A y/o B.

5 Los emulsionantes cuyo uso se hace preferentemente en la polimerización en emulsión son de una naturaleza aniónica o no iónica. Ejemplos de emulsionantes aniónicos incluyen: laurato de potasio, estearato de potasio, oleato de potasio, decil sulfato de sodio, dodecil sulfato de sodio, y rosinato de sodio. Ejemplos de emulsionantes no iónicos incluyen: polietilén glicol de alquilo y de alquilarilo lineal y ramificado, y éteres y tioéteres de polipropilén glicol, alquil fenoxipoli(etilenooxi) etanoles tales como el aducto de 1 mol de nonil fenol a 5-12 moles de óxido de etileno, o la sal de amonio del sulfato de este aducto. También, en la polimerización en emulsión se pueden usar los
10 iniciadores de radicales convencionales en las cantidades habituales. Ejemplos de iniciadores de radicales adecuados incluyen: persulfato de amonio, persulfato de sodio, persulfato de potasio, bis(2-etilhexil) peroxidicarbonato, di-n-butil peroxidicarbonato, t-butil perpivalato, t-butil hidroperóxido, hidroperóxido de cumeno, dibenzoil peróxido, dilauroil peróxido, 2,2'-azobisisobutironitrilo, y 2,2'-azobis-2-metilbutironitrilo. Como agentes reductores adecuados que se pueden usar conjuntamente con por ejemplo un hidroperóxido se pueden mencionar: ácido ascórbico, sulfoxilato de sodio formaldehído, tiosulfatos, bisulfatos, hidrosulfatos, aminas solubles en agua tales como dietilén triamina, trietilén tetraamina, tetraetilén pentamina, N,N'-dimetil etanolamina, N,N-dietil etanolamina, y sales reductoras tales como sulfatos de cobalto, hierro, níquel, y de cobre. Opcionalmente, también se puede usar un regulador de longitud de cadena, por ejemplo n-octil mercaptano, dodecil mercaptano, ácido 3-mercaptopropiónico.

20 La copolimerización de las mezclas de monómeros se realiza generalmente a presión atmosférica y a una temperatura de 40-100°C, preferentemente 60-90°C, en una atmósfera de un gas inerte, tal como nitrógeno. Opcionalmente, sin embargo, la copolimerización también se puede realizar a presión elevada y a una temperatura de 40-100°C o mayor.

25 Los grupos ácido carboxílico derivados del ácido acrílico y/o del ácido metacrílico están por lo menos 40-100% ionizados por la adición de 0,5-1,5, preferentemente 0,8-1,3 equivalentes de un agente de ionización por equivalente de grupo ácido carboxílico. Como agentes de ionización adecuados para el ácido carboxílico se pueden mencionar amoníaco y aminas tales como N,N-dimetil etanolamina, N,N-dietil etanolamina, trietilamina, y morfolina. Es preferente que la ionización de los grupos ácido carboxílico se realice después de la polimerización.

30 La composición de revestimiento b) puede comprender opcionalmente por lo menos una segunda resina. Tal segunda resina no es idéntica a la resina ya presente en la composición b) y se puede seleccionar del mismo grupo de resinas de polímero de poliadición, poliéster, poliuretano, poliéter o una de sus mezclas.

35 Poliuretanos adecuados se pueden en general preparar a partir de poliisocianatos y polioles tales como los conocidos por el experto. Ejemplos de estos incluyen Neorez R970 (de NeoResins) y Daotan VTW 2275 (de Vianova Resins). También se incluyen en la definición de poliuretanos los híbridos de poliuretanos tales como híbridos de acrilato poliuretano. Ejemplos de estos incluyen Neopac E115 (de NeoResins) y Daotan VTW 6460 (de Vianova Resins).

40 Preferentemente, el poliuretano es una poliurea de poliuretano. Más preferentemente, la poliurea de poliuretano comprende:

i) por lo menos 200 milimoles por 100 g de sólidos de grupos carbonato incorporados químicamente --O--CO--O--, y

45 ii) un total combinado de hasta 320 milimoles por 100 g de sólidos de grupos uretano incorporados químicamente --NH--CO--O-- y de grupos urea incorporados químicamente --NH--CO--NH--.

50 Tales dispersiones de poliurea de poliuretano se conocen del Documento de Patente de número DE 39 36 794.

Preferentemente, la poliurea de poliuretano comprende por lo menos 250 milimoles, por 100 g de contenido de sólidos, de grupos carbonato incorporados químicamente --O--CO--O--, y un total combinado de 200 a 300 miliequivalentes, por 100 g del contenido de sólidos, de grupos uretano --NH--CO--O-- y grupos urea --NH--CO--NH--.

55 La poliurea de poliuretano se puede preparar en una manera conocida haciendo reaccionar

a) poliisocianatos orgánicos que no contengan grupos hidrófilos o grupos convertibles en grupos hidrófilos con

60 b) compuestos polihidroxilados orgánicos de peso molecular relativamente elevado que no tengan grupos hidrófilos o grupos convertibles en grupos hidrófilos,

c) opcionalmente, composiciones de peso bajo molecular que contienen por lo menos dos grupos isocianato-reactivos pero no grupos hidrófilos o grupos capaces de convertirse a grupos hidrófilos,

65 d) opcionalmente, componentes de partida hidrófilos no iónicos que contienen por lo menos un grupo isocianato o por lo menos un grupo isocianato-reactivo, y

ES 2 330 793 T3

e) opcionalmente, componentes de partida que contienen por lo menos un grupo iónico o por lo menos un grupo capaz de convertirse a un grupo iónico, así como por lo menos un átomo de hidrógeno isocianato-reactivo,

5 a condición de que las cantidades de grupos no iónicos y de grupos iónicos presentes en los componentes d) y e) sean suficientes para asegurar la dispersabilidad de las poliureas de poliuretano en agua.

10 La reacción entre los grupos isocianato y los grupos hidroxilo tiene como resultado grupos uretano, mientras que cualquier grupo urea presente en los productos de reacción se forma a partir de componentes de partida con grupos funcionales amino y/o de la reacción entre los grupos isocianato y el agua de dispersión, lo que es siempre posible durante la preparación de las dispersiones acuosas de poliuretano.

15 El componente de poliisocianato a) incluye cualquier poliisocianato conocido de la química de los poliuretanos. Estos poliisocianatos generalmente tienen un peso molecular de 112 a 1.000, preferentemente 140 a 400. Poliisocianatos adecuados son aquellos que se corresponden con la fórmula $Q(NCO)_n$, en donde Q representa un grupo orgánico obtenido de eliminar los grupos isocianato de un poliisocianato orgánico con un peso molecular de 112 a 1.000, preferentemente 140 a 400, y n es un número de 2 a 4, preferentemente 2 ó 3, y más preferentemente 2. En la fórmula anterior Q representa preferentemente un grupo hidrocarbonado alifático divalente con 4 a 18 átomos de carbono, un grupo hidrocarbonado cicloalifático divalente con 5 a 15 átomos de carbono, un grupo hidrocarbonado aromático divalente con 6 a 15 átomos de carbono o un grupo hidrocarbonado aralifático con 7 a 15 átomos de carbono. Ejemplos de poliisocianatos adecuados incluyen tetrametilen diisocianato, 1,6-diisocianatohexano (HDI), dodecametilen diisocianato, 2,2,4-trimetilhexano diisocianato, undecano diisocianato-(1,11), lisina éster diisocianato, ciclohexano-1,3- y -1,4-diisocianato, 1-isocianato-3-isocianatometil-3,5,5-trimetil ciclohexano (IPDI), y 4,4'-diisocianato dicitclohexilmetano. También son adecuados diisocianatos aromáticos tales como 2,4-diisocianato tolueno y/o 2,6-diisocianato tolueno, 4,4'-diisocianato difenil metano, y 1,4-diisocianato isopropil benceno. HDI, IPDI, y las mezclas de estos diisocianatos son particularmente preferentes.

20 El componente b) incluye compuestos polihidroxilados orgánicos con un peso molecular de 300 a 5.000, preferentemente de 500 a 3.000, y conteniendo por lo menos 50% en peso, preferentemente más del 70% en peso, de policarbonatos polihidroxilados. Los policarbonatos polihidroxilados son ésteres del ácido carbónico obtenidos por la reacción de los derivados del ácido carbónico, por ejemplo, difenil carbonato o fosgeno, con dioles. Ejemplos de estos dioles incluyen etilen glicol, propano-1,2- y 1,3-diol, butano-1,4- y -1,3-diol, hexano-1,6-diol, octano-1,8-diol, neopentil glicol, 1,4-bis-hidroximetil ciclohexano, 2 metil-propano-1,3-diol, 2,2,4-trimetilpentano-1,3-diol, dietilen glicol, tri y tetraetilen glicol, dipropilen glicol, polipropilen glicoles, dibutilen glicol, polibutilen glicoles, Bisfenol A y tetrabromo Bisfenol A. El componente diol contiene preferentemente de 40 a 100% en peso de un hexano diol, preferentemente hexano-1,6-diol, y/o derivados del hexano diol que contengan preferentemente grupos éter o éster además de los grupos OH terminales, por ejemplo, los productos obtenidos por la reacción de 1 mol de hexano diol con ≥ 1 mol, preferentemente 1 a 2 moles, de caprolactona según el Documento de Patente de Número DE 17 70 245 o los productos obtenidos por la auto-éterificación del hexano diol para formar dihexilen o trihexilen glicol según el Documento de Patente de número DE 15 70 540. También son muy adecuados los dioles de policarbonato de poliéter descritos en el Documento de Patente de número DE 37 17 060.

25 Los policarbonatos hidroxilados deben ser substancialmente lineales aunque pueden, si se desea, ser ligeramente ramificados por la incorporación de componentes polifuncionales, particularmente polioles de bajo peso molecular tales como glicerol, trimetilol propano, hexano-1,2,6-triol, butano-1,2,4-triol, trimetilol propano, pentaeritritol, quinitol, manitol y sorbitol, metil glicósido y 1,4,3,6-dianhidrohexitoles.

30 Además de los policarbonatos polihidroxilados, el componente de partida b) puede contener otros compuestos polihidroxilados conocidos con los pesos moleculares previamente descritos, por ejemplo,

35 b1) poliésteres dihidroxilados obtenidos de ácidos dicarboxílicos tales como ácido succínico, ácido adípico, ácido subérico, ácido azelaico, ácido sebácico, ácido ftálico, ácido isoftálico, ácido tereftálico, ácido tetrahidroftálico, y de los dioles tales como etilen glicol, propano-1,2-diol, propano-1,3-diol, dietilen glicol, butano-1,4-diol, hexano-1,6-diol, octano-1,8-diol, neopentil glicol, 2-metil propano-1,3-diol, y los diferentes bis-hidroximetil ciclohexanos isómeros;

40 b2) polilactonas tales como los polímeros de ϵ -caprolactona iniciada con los alcoholes dihidricos anteriormente mencionados; y

45 b3) poliéteres, por ejemplo, los polímeros o copolímeros de tetrahidrofurano, óxido de estireno, óxido de propileno, óxido de etileno, óxidos de butileno o epilorohidrina iniciados con moléculas de partida divalentes tales como agua, los dioles anteriormente mencionados o aminas que contengan 2 enlaces NH, particularmente los polímeros y copolímeros del óxido de propileno y opcionalmente del óxido de etileno. El óxido de etileno se puede usar como una porción de la cantidad total de moléculas de éter, a condición de que el diol de poliéter resultante no contenga más del 10% en peso de unidades de óxido de etileno. Es preferente usar dioles de poliéter que se hayan obtenido sin la adición de óxido de etileno, especialmente aquellos basados sólo en óxido de propileno y tetrahidrofurano.

50 Los compuestos de partida c) usados opcionalmente son compuestos conocidos de bajo peso molecular que tienen un peso molecular por debajo de 300, contienen grupos hidroxilo y/o amino, y son por lo menos difuncionales en las

ES 2 330 793 T3

reacciones de adición de isocianato. Los compuestos que son difuncionales en las reacciones de adición de isocianato (extendedores de cadena), los compuestos que son por lo menos trifuncionales en las reacciones de adición de isocianato (agentes de reticulación), y las mezclas de tales compuestos se pueden usar como los componentes de partida c). Ejemplos de estos compuestos incluyen los alcoholes polihídricos de bajo peso molecular tales como etilen glicol, propano-1,2- y -1,3-diol, butano-1,4- y -1,3-diol, hexano-1,6-diol, octano-1,8-diol, neopentil glicol, 1,4-bis-hidroxi metil ciclohexano, 2-metil-propano-1,3-diol, 2,2,4-trimetil pentano-1,3-diol, glicerol, trimetilol propano, trimetilol etano, los hexano trioles isómeros y pentaeritritol; diaminas de bajo peso molecular tales como etilen diamina, 1,2- y 1,3-diamino propano, 1,3-, 1,4- y 1,6-diamino hexano, 1,3-diamino-2,2-dimetil propano, isoforona diamina, 4,4'-diamino-diciclohexil metano, 4,4-diamino-3, 3'-dimetildiciclohexil metano, 1,4-bis-(2-amino-prop-2-il)-ciclohexano, hidracina, hidrazida, y mezclas de tales diaminas e hidracinas; poliaminas funcionales superiores tales como dietilen triamina, trietilen tetramina, dipropilen triamina, y tripropilen tetramina; productos hidrogenados de la adición del acrilonitrilo a diaminas alifáticas o cicloalifáticas, preferentemente aquellas obtenidas por la adición de un grupo acrilonitrilo a una molécula de una diamina, por ejemplo, hexametilen propilen triamina, tetrametilen propilen triamina, isoforona propilen triamina ó 1,3-ciclohexano propilen triamina, y las mezclas de tales poliaminas.

Los componentes de partida hidrófilos d) son composiciones que contienen unidades de óxido de etileno incorporadas dentro de las cadenas del poliéter, específicamente:

d1) diisocianatos y/o composiciones que contienen átomos de hidrógeno isocianato-reactivos y son difuncionales en reacciones de poliadición de isocianato, los diisocianatos y las composiciones que también contienen cadenas laterales de poliéter que contienen unidades de óxido de etileno, y

d2) monoisocianatos y/o composiciones que son monofuncionales en las reacciones de poliadición de isocianato y que contienen átomos de hidrógeno isocianato-reactivos, los monoisocianatos y las composiciones que también contienen cadenas de poliéter terminal que contienen unidades de óxido de etileno, y

d3) mezclas de d1) y d2).

La preparación de estos componentes de partida hidrófilos se realiza por métodos análogos a los descritos en los Documentos de Patente de los EE.UU. de números US 3.920.598, US 3.905.929, US 4.190.566, y US 4.237.264.

Los compuestos usados como componente de partida e) tienen por lo menos un grupo isocianato-reactivo y por lo menos un grupo (potencialmente) iónico. Estos incluyen los grupos amino terciarios que contienen alcoholes, ácidos hidroxí carboxílicos, ácidos hidroxí sulfónicos, ácidos amino carboxílicos, y ácidos amino sulfónicos descritos en el Documento de Patente de los EE.UU. de número. 3.479.310. En vez de estos componentes de partida que contienen grupos potencialmente iónicos, se pueden usar sus derivados tipo sal correspondiente, es decir, grupos iónicos formados por la cuaternización o la neutralización de los grupos potencialmente iónicos. Ejemplos de agentes de cuaternización y de neutralización adecuados para convertir los grupos potencialmente iónicos a grupos iónicos también se establecen en el Documento de Patente de los EE.UU. de número. 3.479.310. Cuando se usan componentes de partida potencialmente iónicos, la por lo menos conversión parcial de los grupos potencialmente iónicos en grupos iónicos se realiza por cuaternización o neutralización después o durante de la preparación de las poliureas del poliuretano.

Los componentes de partida e) preferentes incluyen ácidos 2,2-bis-(hidroximetil)-alcano monocarboxílicos con un total de 5 a 8 átomos de carbono y/o sus sales obtenidas por neutralización parcial o completa con aminas orgánicas o NH_3 . El ácido 2,2-dimetilol propiónico (ácido 2,2-bis-hidroximetil propiónico) y/o sus sales son particularmente preferentes para su uso como componente de partida e).

La preparación de poliuretanos a partir de los componentes de partida a) a e) se realiza de una manera conocida en una o más etapas usando los reactivos en tales proporciones que la relación equivalente de grupos isocianato presentes en los componentes de partida a los grupos isocianato-reactivos presentes en los componentes de partida es 0,8:1 a 2:1, preferentemente 0,95:1 a 1,5:1, y más preferentemente 0,95:1 a 1,2:1.

El componente d) se usa en una cantidad tal que la poliurea de poliuretano contiene 0 al 30% en peso, preferentemente de 1 al 20% en peso, de unidades de óxido de etileno incorporadas en las cadenas de poliéter laterales o terminales.

La cantidad del componente e) y del grado de neutralización requerido para formar grupos iónicos se calcula para asegurar que el poliuretano finalmente obtenido contenga 0 a 120, preferentemente 1 a 80 milimoles, de grupos iónicos por 100 g de sólidos. La cantidad total de unidades de óxido de etileno y de grupos iónicos debe ser lo suficiente para asegurar la dispersabilidad de las poliureas de poliuretano en agua.

La reacción de los componentes de partida a) a e) se puede realizar en unas o más etapas, opcionalmente en la presencia de un disolvente isocianato-inerte, miscible en agua, de modo que los productos de reacción se obtengan bajo la forma de una disolución en tal disolvente. En este contexto, el término "disolución" indica bien una disolución verdadera o bien una emulsión de agua en aceite que se puede formar si, por ejemplo, se usan componentes de partida individuales bajo la forma de disoluciones acuosas. Ejemplos de disolventes adecuados incluyen acetona, metiltil cetona, N-metil pirrolidona, y cualquier mezcla de tales disolventes. Estos disolventes generalmente se usan

ES 2 330 793 T3

en cantidades tales que los productos de reacción de los componentes de partida a) a e) se obtienen bajo la forma de una disolución con un contenido de no-volátiles de 10 al 70% en peso.

5 Cuando la preparación de las poliureas de poliuretano se realiza como una reacción en una etapa, los componentes de partida que contienen los grupos isocianato-reactivos preferentemente se mezclan y después se hacen reaccionar con los componentes de partida que contienen los grupos isocianato. Esta reacción se realiza preferentemente inicialmente en ausencia de disolventes a temperaturas de 50 a 150°C, opcionalmente en presencia de catalizadores conocidos.

10 La viscosidad de la mezcla aumenta durante el curso de la reacción y así, uno de los disolventes anteriormente mencionados se añade gradualmente a la mezcla. El contenido de poliuretano de la disolución orgánica finalmente obtenida se ajusta a una concentración de 10 al 70% en peso, particularmente 15 al 55% en peso.

15 Cuando se emplea un proceso de dos etapas, en primer lugar se prepara preferentemente un prepolímero de isocianato libre de disolvente a aproximadamente 50 a 150°C a partir de cantidades en exceso de componentes de partida que contienen isocianato y de componentes de partida que contienen hidroxilos en una relación equivalente de NCO/OH de 1,1:1 a 3,5:1, preferentemente 1,2:1 a 2,5:1, con o sin un disolvente, y a continuación este prepolímero de isocianato se recoge en un disolvente si no se ha usado disolvente en esta etapa. A continuación, la disolución obtenida se hace reaccionar de forma adicional con agentes reticulantes c) o extendedores de cadena, que opcionalmente se usan bajo la forma de disoluciones acuosas y son preferentemente componentes de partida del tipo anteriormente mencionado que 20 contienen grupos amino primarios y/o secundarios. La cantidad de componentes de partida c) usados en la segunda etapa se calcula para asegurar que la relación equivalente de todos los componentes de partida usados en la primera y segunda etapas sea conforme las condiciones previamente indicadas.

25 Los productos finales de ambas variaciones (etapa única y dos etapas) son disoluciones de los productos de reacción en el disolvente anteriormente mencionado con un contenido en sólidos dentro de los intervalos anteriormente indicados.

30 Si están presentes cualquiera de los grupos potencialmente iónicos, su por lo menos conversión parcial a grupos iónicos por cuaternización o neutralización se realiza ventajosamente antes de la adición del agua de dispersión. Si el componente de partida e) contiene grupos carboxilos, lo que es preferente, particularmente ácido dimetilol propiónico, los agentes de neutralización usados son preferentemente aminas terciarias tales como trietilamina, tri-n-butilamina, N,N,N-trimetil ciclohexilamina, N-metil morfolina, N-metil, piperacina, N,N-dimetil etanolamina, N-metil piperidina y trietanolamina. Para la neutralización de los grupos carboxilos también es preferente usar amoniaco bajo las condiciones establecidas en el Documento de Patente Europea de número EP 0269972 A.

35 Después de la adición de agua como disolvente o como medio dispersante, por lo menos la proporción principal del disolvente auxiliar usado se elimina opcionalmente por destilación. El agua se usa en una cantidad que sea suficiente para proporcionar un producto con un contenido en sólidos de 10 al 60% en peso, preferentemente 20 al 45% en peso.

40 Las poliureas de poliuretano también se pueden preparar por otros métodos conocidos en la técnica, por ejemplo usando hidracina o diaminas como extendedores de cadena c) en forma de bloques, es decir, bajo la forma de las azinas o cetiminas correspondientes, según lo descrito en los Documento de Patente de los EE.UU. de números US 4.269.748 y US 4.829.122.

45 Alternativamente, también se puede usar el denominado proceso de mezcla del prepolímero. En este proceso, un prepolímero de NCO se prepara inicialmente tal como se describe anteriormente y después de por lo menos la conversión parcial de algunos de los grupos potencialmente iónicos presentes a los grupos iónicos, el prepolímero se mezcla con agua para formar una emulsión. A continuación, los grupos de NCO del prepolímero se hacen reaccionar en la fase acuosa por la adición de los extendedores de cadena amina-funcionales o de los agentes de reticulación c) 50 y/o por una reacción con agua.

Un ejemplo de tal dispersión de poliurea del poliuretano es Bayhydrol VPLS 2952 de Bayer. Se pueden usar mezclas de poliuretanos.

55 La composición de revestimiento b) comprende opcionalmente un agente de curado capaz de reacción química con los grupos funcionales presentes en la composición de revestimiento b). Ejemplos de tales grupos funcionales son los grupos hidroxilo. Ejemplos de agentes de curado adecuados capaces de reacción química son los poliisocianatos anteriormente descritos. En este caso la composición de revestimiento b) es por lo menos en parte curable por reacción química.

60 Un menor grado de reticulación en la capa b) puede ser beneficioso para el comportamiento del sistema de revestimiento de múltiples capas, particularmente a la vista de una adherencia mejorada entre la capa a) y la capa b). Por lo tanto, en una realización preferente la composición de revestimiento b) es una composición de revestimiento que se seca esencialmente por secado físico, es decir, por evaporación del agua, y en un menor grado por reticulación.

65 Cuando la composición de revestimiento b) se seca esencialmente por reticulación, la movilidad y/o la disponibilidad del catalizador en por lo menos un límite de capa de la capa a) y de la capa b) del sistema de múltiples capas según la invención puede ser insuficiente para curar con eficacia la composición de revestimiento a) en la capa a).

ES 2 330 793 T3

Por consiguiente, es preferente que la composición de revestimiento b) no sea una composición de revestimiento que comprenda un poliisocianato y un compuesto tiol-funcional.

5 La capa de revestimiento b) es preferentemente una capa de revestimiento base que imparte color y/o efecto preparada a partir de una composición de revestimiento base acuosa. Tal composición de revestimiento base comprende generalmente pigmentos que imparten color y/o efecto. Los pigmentos que imparten color y/o efecto son bien conocidos en la técnica. Se pueden mencionar específicamente las partículas de aluminio y las partículas de mica.

10 Como se menciona anteriormente, la composición de revestimiento b) es una composición de revestimiento acuosa. Esto significa que el líquido portador volátil es principalmente agua. Sin embargo, la composición de revestimiento b) también puede comprender cantidades pequeñas de disolventes orgánicos que sean compatibles con las composiciones de revestimiento acuosas. Como disolventes orgánicos adecuados se pueden mencionar alcoholes que contienen grupos éter tales como butoxietanol, 1-metoxi-propanol-2, 1-etoxi-propanol-2, 1-propoxi-propanol-2, 1-butoxi-propanol-2, y 1 isobutoxi-propanol-2; alcoholes, tales como metanol y hexanol; y dioles, tales como etilen glicol y dietilen glicol.

15 La invención también se refiere a un kit de partes para la preparación de una composición de revestimiento base acuosa que comprende un módulo tóner que comprende por lo menos una resina y por lo menos un pigmento que imparte color y/o efecto, opcionalmente un módulo conector que comprende por lo menos una resina compatible con la resina del módulo tóner, y un módulo reductor esencialmente libre de resinas y de pigmentos, en donde uno de los
20 módulos comprende una cantidad eficaz de un catalizador para la reacción de adición de un compuesto tiol-funcional y de un compuesto isocianato-funcional. Preferentemente, la cantidad eficaz de un catalizador para la reacción de adición de un compuesto tiol-funcional y de un compuesto isocianato-funcional está comprendida en el módulo conector o en el módulo reductor. El catalizador está presente en forma no-neutralizada cuando el catalizador es un catalizador básico.

25 Para la producción del sistema de revestimiento de múltiples capas de la invención, se pueden aplicar las composiciones de revestimiento a) y b) una después de la otra sin secado intermedio, denominada aplicación "húmedo-sobre-húmedo". Alternativamente, puede haber una etapa de secado intermedia. Las composiciones de revestimiento a) y b) se pueden aplicar en orden aleatorio y pueden ser una composición de material de relleno, una composición de imprimación, una composición de revestimiento base, una composición de revestimiento transparente, y/o una composición
30 de revestimiento superior.

Por consiguiente, la invención también se refiere a un proceso de preparar un sistema de revestimiento de múltiples capas que comprende las etapas de

35 (i) aplicar una capa b) de una composición de revestimiento acuosa b) que comprende por lo menos 17 mmol/kg, calculados en base al peso de la composición de revestimiento b), de un catalizador para la reacción de adición de un compuesto tiol-funcional y de un compuesto isocianato-funcional a un sustrato,

40 (ii) antes de o subsiguiente a la aplicación de la capa b), aplicar una capa a) de una composición de revestimiento a) que comprende por lo menos un compuesto isocianato-funcional y por lo menos un compuesto tiol-funcional de modo que la capa a) y la capa b) tengan por lo menos un límite de capa común, y

45 (iii) curar la capa a) a temperatura ambiente o a elevada temperatura, opcionalmente soportada por irradiación con luz UV y/o luz visible.

En una realización, la composición de revestimiento b) se aplica primero sobre un sustrato opcionalmente revestido y posteriormente, la composición de revestimiento a) se aplica encima de la composición de revestimiento b) para obtener el sistema de revestimiento de múltiples capas según la invención.

50 La aplicación sobre un sustrato puede ser vía cualquier método conocido por personas expertas, por ejemplo, vía laminado, pulverizado, cepillado, revestimiento por flujo, inmersión, y revestimiento por rodillo. Preferentemente, por lo menos una de las composiciones de revestimiento a) y b) tal como se describe anteriormente se aplica por pulverizado. La composición de revestimiento a) y la composición de revestimiento b) también pueden ser composiciones de
55 revestimiento pulverizables.

Las composiciones de revestimiento según la presente invención pueden aplicarse a 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, tal como una capa de imprimación o capa de material de relleno.

60 Las temperaturas de curado están generalmente entre 0 y 80°C, o entre 20 y 60°C.

Una aplicación específica del sistema de revestimiento es como un sistema de revestimiento base/revestimiento transparente, tal como es de uso frecuente en el revestimiento de automóviles y de vehículos de transporte. En este caso, la composición de revestimiento b) puede ser una composición de revestimiento base acuosa y la composición de revestimiento a) puede ser una composición de revestimiento transparente. El sistema de revestimiento y el proceso son especialmente útiles en la industria del acabado, particularmente en el taller de reparaciones, para el acabado y la reparación de automóviles. El sistema de revestimiento y el proceso también son aplicables en la industria del

ES 2 330 793 T3

automóvil y para el acabado de grandes vehículos de transporte, tales como trenes, autobuses, camiones, y aviones, y sus partes.

Ejemplos

Materias primas usadas:

Sikkens Autowave®:	Sistema de revestimiento base modular en base agua comercialmente disponible de Akzo Nobel Car Refinishes
577, 504, 098, 888EC, 888YA Activador WB:	Módulos comercialmente disponibles de Sikkens Autowave de Akzo Nobel Car Refinishes Reductor acuoso comercialmente disponible de Akzo Nobel Car Refinishes
Tolonato HDT-LV	Poliisocianato de Rhodia
Sanduvor 3206:	Estabilizador frente a la luz de Clariant
Byk 306	Aditivo humectante de Byk Chemie
DMEA:	N,N-Dimetil etanolamina

Preparación de un polirol de poliéster 1:

Se prepara de polirol de poliéster a partir de los siguientes componentes:

Anhídrido hexahidroftálico	13,30 kg
Trimetilol propano	16,80 kg
Ácido isononanoico	6,18 kg
Dimetilol ciclohexano	0,33 kg
Disolución acuosa de ácido fosfórico del 85%	0,04 kg

Los componentes se colocan en un reactor de acero inoxidable equipado con un agitador, una columna de relleno, un condensador, un sistema de calentamiento por aceite, controles de temperatura, una línea de vacío, y una entrada de nitrógeno. La mezcla de reacción se calienta bajo una corriente de nitrógeno.

La temperatura de la mezcla se eleva gradualmente a 240°C. El agua de la reacción se destila a una velocidad tal que la temperatura en el parte superior de la columna de relleno no excede de 103°C. Finalmente, se aplica un vacío de 200 mbar mientras se mantiene la corriente de nitrógeno, y se deja que transcurra la reacción a 240°C durante una hora hasta que se alcanza un índice de ácido por debajo de 5 mg KOH/g. El índice de hidroxilo del polirol de poliéster es 269 mg KOH/g. El polirol de poliéster tiene un Mn de 1.114 y un Mw de 2.146, medido con cromatografía de permeación de gel usando el poliestireno como patrón. El producto de reacción finalmente se enfría a 130°C. y se diluye con n-butil acetato para dar una disolución de polirol de poliéster con un contenido en sólidos del 77%.

ES 2 330 793 T3

Preparación de un poliéster tiol-funcional:

En un reactor revestido de vidrio equipado con un agitador, un sistema de destilación sin columna, un condensador, un sistema de calentamiento por aceite, controles de temperatura, vacío, y una entrada de nitrógeno se cargan 19,76 kg de la disolución de polioliol de poliéster 1 anteriormente descrita.

El acetato de butilo se destila a 150°C y 70 mbar. Se añaden 3,87 kg de ácido 3-mercaptopropiónico a presión atmosférica. La reacción de esterificación se realiza a 150°C bajo vacío (manteniendo el flujo de nitrógeno) hasta que se alcanza un índice de ácido de aproximadamente 25 mg KOH/g. Se añade una segunda porción de 1,93 kg del ácido 1,3-mercaptopropiónico. Se continúa con la esterificación hasta un índice de ácido de aproximadamente 30 mg KOH/g. Se añaden 10 g de ácido metano sulfónico y se continúa con la esterificación hasta que no se recoge más agua de reacción. Se añaden 4,98 kg de acetato n-butilo y se destila a 150°C y 10 mbar. La mezcla de reacción se enfría a 130°C y se diluye con 4,98 kg de acetato n-butilo. El producto se enfría a 50-60°C y se filtra con un filtro de paño de 10 micrómetros. Se obtiene un poliéster tiol-funcional con un contenido en sólidos de 80,0%, un índice de ácido de 10 mg KOH/g, un valor-SH de 146 mg KOH/g, y un índice de hidroxilo de 61 mg KOH/g, todos en base a sólidos. El poliéster tiol-funcional tiene un Mn de 1.126 y un Mw de 2.297, medidos por cromatografía de permeación de gel usando poliestireno como patrón.

Preparación de una composición de revestimiento a) que comprende un compuesto isocianato-funcional y compuestos tiol-funcionales

Se prepara una composición de revestimiento transparente pulverizable con una relación molar de grupos isocianato-reactivos a grupos isocianato de 100 a 150 mezclando los siguientes componentes:

25

Pentaeritritol tetraquis(3-mercaptopropionato)	250 g
Disolución de poliéster tiol-funcional según la reparada anteriormente	579 g
Acetato de n-butilo	616 g
Sanduvor 3206	24 g
Byk 306	11 g
Disolución al 10 % en peso de dilaurato de dibutilestaño en acetato de n-butilo/xileno 1:1	20 g
Tolonato HDT-LV	1.000 g
Base foto-latente de α -amino acetofenona	10 g

50

Preparación de una composición de revestimiento acuosa comparativa b α)

Se prepara una composición de revestimiento base blanca en base agua pulverizable y de secado físico mezclando los siguientes componentes:

60

AW 098 (módulo tóner)	900 g
Activador WB (módulo reductor)	100 g

65

ES 2 330 793 T3

Preparación de una composición de revestimiento acuosa comparativa bβ)

Se prepara una composición de revestimiento base verde en base agua pulverizable y de secado físico mezclando los siguientes componentes:

577 (módulo tóner)	900 g
Activador WB (módulo reductor)	100 g

Preparación de una composición de revestimiento acuosa comparativa bγ)

Se prepara una composición de revestimiento base roja en base agua pulverizable y de secado físico mezclando los siguientes componentes:

504 (módulo tóner)	900 g
Activador WB (módulo reductor)	100 g

Preparación de una composición de revestimiento acuosa comparativa bδ)

Se prepara una composición de revestimiento base metálica de plata en base agua pulverizable y de secado físico mezclando los siguientes componentes:

888EC (módulo tóner)	900 g
Activador WB (módulo reductor)	100 g

Preparación de una composición de revestimiento acuosa comparativa bε)

Se prepara una composición de revestimiento base metálica de oro en base agua pulverizable y de secado físico mezclando los siguientes componentes:

888YA (módulo tóner)	900 g
Activador WB (módulo reductor)	100 g

Los sistemas de revestimiento de múltiples capas comparativos A a E se preparan aplicando y secando las capas de revestimiento base de las composiciones de revestimiento comparativas bα) a bε) a paneles de aluminio imprimados tal como se prescribe en la documentación técnica de Autowave. El espesor de la capa seca de los revestimientos base es aproximadamente 15 a 40 μm.

Posteriormente, la composición de revestimiento transparente pulverizable a) tal como la descrita anteriormente se aplica por pulverización sobre las capas de revestimiento base. Las capas transparentes aplicadas tienen un espesor de capa seca de aproximadamente 50 a 80 μm. Las capas transparentes se dejan secar a temperatura ambiente (20 a 24°C).

ES 2 330 793 T3

Preparación de una composición de revestimiento acuosa b1) según la invención

Se prepara una composición de revestimiento base blanca en base agua pulverizable y de secado físico mezclando los siguientes componentes:

098 (módulo tóner)	900 g
Activador WB (módulo reductor)	90 g
DMEA	10 g

Preparación de una composición de revestimiento acuosa b2) según la invención

Se prepara una composición de revestimiento base verde en base agua pulverizable y de secado físico mezclando los siguientes componentes:

577 (módulo tóner)	900 g
Activador WB (módulo reductor)	90 g
DMEA	10 g

Preparación de una composición de revestimiento acuosa b3) según la invención

Se prepara una composición de revestimiento base roja en base agua pulverizable y de secado físico mezclando los siguientes componentes:

504 (módulo tóner)	900 g
Activador WB (módulo reductor)	90 g
DMEA	10 g

Preparación de una composición de revestimiento acuosa b4) según la invención

Se prepara una composición de revestimiento base metálica de plata en base agua pulverizable y de secado físico mezclando los siguientes componentes:

888EC (módulo tóner)	900 g
Activador WB (módulo reductor)	90 g
DMEA	10 g

ES 2 330 793 T3

Preparación de una composición de revestimiento acuosa b5) según la invención

Se prepara una composición de revestimiento base metálica de oro en base agua pulverizable y de secado físico mezclando los siguientes componentes:

888YA (módulo tóner)	900 g
Activador WB (módulo reductor)	90 g
DMEA	10 g

Las composiciones de revestimiento b1) a b5) según la invención contienen 1% en peso, calculado en base al peso total de la composición, de N,N-dimetil etanolamina (DMEA) como catalizador básico. Esto corresponde a 112 mmol/kg de catalizador básico, calculado en base al peso de la composición de revestimiento b). Los sistemas de revestimiento de múltiples capas 1 a 5 según la invención se preparan aplicando y secando capas de revestimiento base de las composiciones de revestimiento b1) a b5) a paneles de aluminio imprimados tal como se prescribe en la documentación técnica de Autowave.

El espesor de la capa seca de los revestimientos base es aproximadamente 15 a 40 μm .

Posteriormente, la composición de revestimiento transparente pulverizable a) tal como la descrita anteriormente se aplica por pulverización sobre las capas de revestimiento base. Las capas transparentes aplicadas tienen un espesor de capa seca de aproximadamente 50 a 80 μm . Las capas transparentes se dejan secar a temperatura ambiente (20 a 24°C) en un laboratorio con iluminación normal, es decir, sin radiación UV.

El secado de las capas transparentes se determina manualmente. La capa transparente se considera seca al polvo cuando al frotar suavemente con el dedo pulgar apenas se deja una marca. Una torunda de algodón, dejada caer en la pintura, se puede retirar soplando. La capa transparente se considera seca para manipular cuando la marca de presionar firmemente con el dedo pulgar desaparece después de 1-2 minutos.

Los resultados se resumen en la Tabla 1:

Ejemplo	Revestimiento base	Revestimiento transparente	Tiempo de secado para el revestimiento transparente
A	Composición de revestimiento b α)	Composición de revestimiento a)	Secado al polvo: 85 min Secado para manipular: 155 min
1	Composición de revestimiento b1)	Composición de revestimiento a)	Secado al polvo: 70 min Secado para manipular: 140 min
B	Composición de revestimiento b β)	Composición de revestimiento a)	Secado al polvo: 140 min Secado para manipular: 170 min
2	Composición de revestimiento b2)	Composición de revestimiento a)	Secado al polvo: 85 min Secado para manipular: 155 min
C	Composición de revestimiento b γ)	Composición de revestimiento a)	Secado al polvo: 140 min Secado para manipular: 180 min

ES 2 330 793 T3

Ejemplo	Revestimiento base	Revestimiento transparente	Tiempo de secado para el revestimiento transparente
3	Composición de revestimiento b3)	Composición de revestimiento a)	Secado al polvo: 120 min Secado para manipular: 170 min
D	Composición de revestimiento bδ)	Composición de revestimiento a)	Secado al polvo: 90 min Secado para manipular: 170 min
4	Composición de revestimiento b4)	Composición de revestimiento a)	Secado al polvo: 85 min Secado para manipular: 155 min
E	Composición de revestimiento bε)	Composición de revestimiento a)	Secado al polvo: 110 min Secado para manipular: 170 min
5	Composición de revestimiento b5)	Composición de revestimiento a)	Secado al polvo: 85 min Secado para manipular: 155 min

De la Tabla 1 se puede deducir que la adición de un catalizador básico a la composición de revestimiento b) conduce a una velocidad de secado aumentada de una composición de revestimiento a) que comprende un compuesto isocianato-funcional y compuestos tiol-funcionales, aplicada encima de una capa de la composición de revestimiento b). En los sistemas de revestimiento de múltiples capas 1 a 5 según la invención, los tiempos de secado de las capas transparentes son más cortos que los tiempos de secado de las capas transparentes en los correspondientes sistemas de revestimiento de múltiples capas comparativos A a E. Esto indica un aumento de la velocidad de curado también cuando la capa transparente no se irradia con radiación UV. Los sistemas de revestimiento de múltiples capas según la invención también tienen otras propiedades deseables, tales como baja penetración, buena dureza, flexibilidad, resistencia al rallado, alto brillo, y buena resistencia a los disolventes orgánicos y al agua.

ES 2 330 793 T3

REIVINDICACIONES

1. Un sistema de revestimiento de múltiples capas que comprende

5 - por lo menos una capa a) que comprende una composición de revestimiento a) que comprende por lo menos un compuesto isocianato-funcional y por lo menos un compuesto tiol-funcional, y

10 - por lo menos una capa b) que comprende una composición de revestimiento acuoso b), por lo menos una capa a) y por lo menos una capa b) con por lo menos un límite de capa común, **caracterizado** porque la composición de revestimiento b) comprende por lo menos 17 mmol/kg, calculados en base al peso de la composición de revestimiento b), de un catalizador para la reacción de adición de por lo menos un compuesto tiol-funcional y de por lo menos un compuesto isocianato-funcional.

15 2. Un sistema de revestimiento de múltiples capas según la reivindicación 1, **caracterizado** porque la composición de revestimiento a) comprende pentaeritritol tetraquis(3-mercapto propionato).

3. Un sistema de revestimiento de múltiples capas según la reivindicación 1 ó 2, **caracterizado** porque la composición de revestimiento a) comprende un poliéster tiol-funcional.

20 4. Un sistema de revestimiento de múltiples capas según la reivindicación 3, **caracterizado** porque el poliéster tiol-funcional comprende adicionalmente grupos hidroxilo.

25 5. Un sistema de revestimiento de múltiples capas según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, **caracterizado** porque la composición de revestimiento a) comprende pentaeritritol tetraquis(3-mercapto propionato) y un poliéster tiol-funcional.

6. Un sistema de revestimiento de múltiples capas según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, **caracterizado** porque la composición de revestimiento a) comprende una base foto-latente.

30 7. Un sistema de revestimiento de múltiples capas según la reivindicación 6, **caracterizado** porque la base foto-latente es una α -amino acetofenona.

35 8. Un sistema de revestimiento de múltiples capas según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, **caracterizado** porque la capa a) es una capa de revestimiento transparente.

9. Un sistema de revestimiento de múltiples capas según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, **caracterizado** porque el catalizador para la reacción de adición de por lo menos un compuesto tiol-funcional y de por lo menos un compuesto isocianato-funcional en la composición de revestimiento b) es una amina terciaria.

40 10. Un sistema de revestimiento de múltiples capas según la reivindicación 9, **caracterizado** porque la amina terciaria es N,N-dimetil etanolamina.

45 11. El sistema de revestimiento de múltiples capas según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes 1 a 8, **caracterizado** porque el catalizador para la reacción de adición de por lo menos un compuesto tiol-funcional y de por lo menos un compuesto isocianato-funcional en la composición de revestimiento b) es un compuesto de metal con un ligando orgánico donde el metal es un metal de los Grupos 3 a 13 de la Tabla Periódica.

50 12. Un sistema de revestimiento de múltiples capas según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes 1 a 8, **caracterizado** porque el catalizador para la reacción de adición de por lo menos un compuesto tiol-funcional y de por lo menos un compuesto isocianato-funcional en la composición de revestimiento b) es un co-catalizador que comprende un componente de fosfina y un componente aceptor de Michael.

13. Un sistema de revestimiento de múltiples capas que comprende

55 - por lo menos una capa a) que comprende una composición de revestimiento a) que comprende por lo menos un compuesto isocianato-funcional y por lo menos un compuesto tiol-funcional, y

60 - por lo menos una capa b) que comprende una composición de revestimiento acuoso b), por lo menos una capa a) y por lo menos una capa b) con por lo menos un límite de capa común, **caracterizado** porque la composición de revestimiento b) comprende una cantidad eficaz de por lo menos un componente de un co-catalizador que comprende un componente de fosfina y un componente aceptor de Michael, y el otro componente de fosfina y del componente aceptor de Michael está presente en la composición de revestimiento a).

65 14. Un sistema de revestimiento de múltiples capas según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, **caracterizado** porque la capa b) es una capa de revestimiento base que imparte un color y/o efecto.

ES 2 330 793 T3

15. Un sistema de revestimiento de múltiples capas según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, **caracterizado** porque la composición de revestimiento b) comprende a agente de curado capaz de reacción química con grupos funcionales presentes en la composición de revestimiento b).

5 16. Un proceso de preparar un sistema de revestimiento de múltiples capas que comprende las etapas de

i. aplicar una capa b) de una composición de revestimiento acuosa b) que comprende por lo menos 17 mmol/kg, calculados en base al peso de la composición de revestimiento b), de un catalizador para la reacción de adición de un compuesto tiol-funcional y de un compuesto isocianato-funcional a un sustrato,

10

ii. antes de o subsiguiente a la aplicación de la capa b), aplicar una capa a) de una composición de revestimiento a) que comprende por lo menos un compuesto isocianato-funcional y por lo menos un compuesto tiol-funcional de modo que la capa a) y la capa b) tengan por lo menos un límite de capa común, y

15

iii. curar la capa a) a temperatura ambiente o a elevada temperatura, opcionalmente soportada por irradiación con luz UV y/o luz visible.

20

17. Un proceso según la reivindicación 16, **caracterizado** porque el proceso se implementa para el acabado o el retoque de automóviles, de grandes vehículos del transporte, o de sus partes.

25

18. Un método de aumentar la velocidad de secado en un sistema de revestimiento de múltiples capas que comprende aplicar una composición de capa transparente a) que comprende por lo menos un compuesto isocianato-funcional y por lo menos un compuesto tiol-funcional encima de una capa de revestimiento base b) preparada a partir de una composición de revestimiento base acuosa b) que comprende por lo menos 17 mmol/kg, calculados en base al peso de la composición de revestimiento b), de un catalizador para la reacción de adición del por lo menos un compuesto tiol-funcional y de por lo menos un compuesto isocianato-funcional.

19. Un kit de partes para la preparación de una composición de revestimiento base acuosa que comprende

30

i) un módulo tóner que comprende por lo menos una resina y por lo menos un pigmento que imparte color y/o efecto,

35

ii) opcionalmente, un módulo conector que comprende por lo menos una resina compatible con la resina del módulo tóner, y

iii) un módulo reductor esencialmente libre de resinas y de pigmentos,

40

en donde por lo menos uno del módulo reductor y del módulo conector comprende una cantidad eficaz de un catalizador para la reacción de adición de un compuesto tiol-funcional y de un compuesto del isocianato-funcional, y

en donde dicho catalizador está presente en forma no-neutralizada cuando el catalizador es un catalizador básico.

45

50

55

60

65