(19) OFICINA ESPAÑOLA DE PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

(11) Número de publicación: **2 358 191**

(51) Int. Cl.:
B05D 7/00 (2006.01)
B05D 7/14 (2006.01)
B05D 1/02 (2006.01)

(12) TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA T3

(96) Número de solicitud europea: **03739774 .2**
(96) Fecha de presentación : **13.02.2003**
(97) Número de publicación de la solicitud: **1483059**
(97) Fecha de publicación de la solicitud: **08.12.2004**

(54) Título: **Procedimiento para formar un revestimiento de materiales compuestos multicapa sobre un sustrato.**

(30) Prioridad: **13.02.2002 US 356520 P**
13.02.2003 US 366222

(45) Fecha de publicación de la mención BOPI:
06.05.2011

(45) Fecha de la publicación del folleto de la patente:
06.05.2011

(73) Titular/es: **PPG INDUSTRIES OHIO, Inc.**
3800 West 143rd Street
Cleveland, Ohio 44111, US

(72) Inventor/es: **Purdy, Sean;**
Simpson, Dennis A.;
Foukes, Richard J.;
Aiken, David A. y
Rowley, James P.

(74) Agente: **Carpintero López, Mario**

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).

Venta de fascículos: Oficina Española de Patentes y Marcas. Pº de la Castellana, 75 – 28071 Madrid

DESCRIPCIÓN

CAMPO DE LA INVENCIÓN

La presente invención se refiere a un procedimiento para formar un revestimiento de materiales compuestos multicapa sobre un sustrato, en particular un sustrato de un vehículo de automoción, y a una línea de revestimiento en la que se emplea el procedimiento.

ANTECEDENTES DE LA INVENCIÓN

Los revestimientos de materiales compuestos multicapa, por ejemplo, los sistemas de revestimiento de color y transparencia, que implican la aplicación un revestimiento base coloreado o pigmentado, seguido de la aplicación de una capa transparente sobre la revestimiento base, se han hecho muy populares como acabado original para una serie de productos de consumo incluyendo, por ejemplo, vehículos de automoción. Los sistemas de revestimiento de color y transparencia tienen propiedades de aspecto extraordinarias, tales como brillo y definición de imagen, y proporcionan sistemas de revestimiento excelentes, tales como resistencia a la corrosión, resistencia a arañazos y a la abrasión, y resistencia a condiciones ambientales perjudiciales, tales como la lluvia ácida. Estos sistemas de revestimiento de color y transparencia se han hecho populares para su uso en vehículos de automoción, sustratos aeroespaciales, recubrimientos de suelos, tales como azulejos cerámicos y suelos de madera, materiales de envasado y similares.

Un procedimiento de revestimiento de automoción convencional incluye generalmente la aplicación secuencial de una composición de revestimiento electrodepositable, normalmente una composición catiónica, una composición de revestimiento de imprimación-sellado sobre el revestimiento de electrodepósito, una composición de revestimiento base potenciadora del color y/o potenciadora de efectos sobre el revestimiento de imprimación-sellado, y una composición de revestimiento transparente sobre la revestimiento base. En algunos casos, el revestimiento de electrodepósito se aplica sobre un revestimiento termoendurecible, soldable aplicado con laminador, que se ha aplicado al sustrato metálico de acero en bobina a partir del cual se forma la carrocería (o partes de la carrocería, tales como guardabarros, puertas y capós).

Por ejemplo, tal como se mencionó anteriormente, en la mayoría de las líneas de revestimiento de automoción, la carrocería primero recibe un revestimiento de electrodepósito, normalmente formado por una composición de revestimiento electrodepositable catiónica. Este revestimiento de electrodepósito generalmente después se cura. El revestimiento de electrodepósito debe ser totalmente adherente con el sustrato e inhibe la corrosión del sustrato al cual se aplica. En los revestimientos de electrodepósito convencionales, las propiedades excelentes de adhesión y resistencia a la corrosión pueden derivarse de la inclusión en la composición electrodepositable de resinas formadoras de película iónicas y/o agentes reticulantes

que pueden comprender restos aromáticos. Aunque proporcionan una excelente adhesión y resistencia a la corrosión, estas resinas y/o agentes reticulantes son susceptibles a la degradación por la luz visible y/o ultravioleta, que puede penetrar a través de las capas de revestimiento aplicadas después. Esta fotodegradación puede dar como resultado la deslaminación del revestimiento de electrodepósito del sustrato, provocando un fallo catastrófico en el sistema de revestimiento de materiales compuestos multicapa.

Una composición de revestimiento de imprimación-sellado se aplica generalmente al revestimiento de electrodepósito curado, y el revestimiento de imprimación-sellado después se cura de modo térmico. La composición de revestimiento de imprimación-sellado normalmente comprende una composición polimérica que proporciona un revestimiento resistente y flexible; y generalmente está muy pigmentada, por ejemplo con pigmentos de carga, tales como talco y arcilla, y a menudo contiene pigmentos resistentes a la fotodegradación, por ejemplo, negro de carbono. La capa de revestimiento de imprimación-sellado curada puede tener un espesor de película de hasta 100 micrómetros, pero normalmente está entre 25 y 50 micrómetros. Como tal, el revestimiento de imprimación-sellado puede potenciar la resistencia a desconchones del sistema de revestimiento de materiales compuestos multicapa, y también puede ocultar cualquier defecto de la superficie presente en el revestimiento de electrodepósito, asegurando con ello un aspecto liso de los revestimientos superiores aplicados posteriormente. Además, la imprimación-sellado proporciona una opacidad a la luz visible y ultravioleta para evitar la fotodegradación del revestimiento de electrodepósito aplicado previamente. Una imprimación-sellado conocida es GPX 45379, disponible en el mercado en PPG Industries, Inc., de Pittsburgh, Pensilvania.

Entonces se aplica una composición de revestimiento base, a menudo una composición acuosa, al revestimiento de imprimación-sellado curado. La composición de revestimiento base normalmente contiene pigmentos potenciadores del color y/o potenciadores de efectos.

El revestimiento base generalmente recibe un cocido rápido a una temperatura y durante un tiempo suficiente para eliminar el exceso de disolventes, pero insuficiente para curar la composición de revestimiento base. Entonces se aplica un revestimiento transparente al revestimiento base sin curar. Esto se denomina habitualmente aplicación en húmedo sobre húmedo. El revestimiento transparente puede proporcionar un excelente brillo y definición de imagen, así como una resistencia a arañazos y al deterioro, y una resistencia a condiciones ambientales duras.

En una línea de revestimiento conocida, el sustrato se electrorreviste en una estación de electrorrevestimiento y después se lleva a una zona de imprimación para la aplicación de la imprimación-sellado. Tal como se describió anteriormente, la imprimación-sellado es generalmente un revestimiento relativamente espeso para ocultar los defectos en el sustrato subyacente. La capa

de imprimación-sellado aplica es cura y después la imprimación-sellado curada puede ser pulida para eliminar los defectos de la superficie y para proporcionar una superficie externa lisa para la aplicación de otros revestimientos. Sin embargo, el procedimiento de pulido puede producir partículas pequeñas de polvo o suciedad que después deben cepillarse o limpiarse del sustrato antes de aplicar otros revestimientos. Después de este procedimiento de limpieza, el sustrato se lleva a una zona de revestimiento base en la que se aplica la composición de revestimiento base pigmentada a todo color sobre las porciones recortadas hacia dentro del sustrato. La misma composición de revestimiento base pigmentada a todo color se aplica sobre la imprimación-sellado sobre el exterior del sustrato en una o más estaciones de revestimiento base posteriores. Las composiciones de revestimiento base aplicadas entonces se cuecen para presecar el revestimiento base, y se aplica una composición de revestimiento transparente sobre el revestimiento base sobre el exterior del sustrato. Generalmente, la composición de revestimiento transparente no se aplica sobre el revestimiento base en algunas áreas en las porciones recortadas hacia dentro.

Debido al ahorro en los costes resultante, ha habido un reciente interés en el mercado de revestimientos de automoción para reducir el espesor de película curada de una o más de las capas de revestimiento en el revestimiento de composiciones multicapa y/o para eliminar una o más etapas de revestimiento por completo. Por ejemplo, en algunos procedimientos de revestimiento multicapa pueden eliminarse las etapas de aplicación y curado del revestimiento de imprimación-sellado. Es decir, la composición de revestimiento base se aplica directamente sobre el revestimiento de electrodepósito curado. En estos procedimientos de revestimiento modificados, se requiere el revestimiento de electrodepósito y el revestimiento base para cumplir las estrictas especificaciones de durabilidad, aspecto y propiedades físicas.

Además, como se mencionó anteriormente, para algunas aplicaciones se aplica con laminador a los sustrato metálicos un revestimiento de imprimación inhibidor de la corrosión y soldable. La composición de revestimiento base entonces puede aplicarse directamente al revestimiento de imprimación soldable curado sin un revestimiento de electrodepósito intermedio ni revestimiento de imprimación-sellado.

Además, hay partes y accesorios de automoción, por ejemplo partes de la carrocería elastoméricas o no metálicas, tales como parachoques y molduras de los laterales de la carrocería, que generalmente se revisten “en otro lado” y se envían a las plantes de ensamblaje de automóviles. Estos sustratos no requieren resistencia a la corrosión como los sustratos metálicos analizados anteriormente. Por tanto, la composición de revestimiento base puede aplicarse directamente a la superficie del sustrato no metálica o, como alternativa, a un revestimiento de imprimación que estimula la adhesión intermedio previamente aplicado.

La patente de EEUU nº 6.221.949 B1 divulga una formulación de revestimiento para su uso en sistemas de pintura multicapa que comprende una resina de poliuretano diluible en agua que tiene un número ácido de 10 a 60 y un peso molecular numérico medio de 4.000 a 25.000. El poliuretano se prepara haciendo reaccionar un poliéster y/o poliéter poliol que tiene un peso molecular numérico medio de 400 a 5.000 o una mezcla de dichos poliésteres y poléter polioles; un poliisocianato o sus mezclas; un compuesto que tiene en la molécula al menos un grupo reactivo con los grupos isocianato y al menos un grupo capaz de formar aniones o una mezcla de dichos compuestos; y opcionalmente un compuesto orgánico que contiene hidroxilo y/o amino que tiene un peso molecular de 40 a 400, y al menos neutralizar parcialmente el producto de reacción resultante. La composición comprende además pigmentos y/o cargas, siendo la proporción entre ligante a carga de entre 0,5:1 a 1,5:1. En estas composiciones, se requiere la presencia de talco en una cantidad del 20% al 80% en peso de la cantidad global del pigmento. Esta composición se emplea en un procedimiento para formar un sistema de pintura multicapa en el que el sustrato se reviste con un revestimiento de electrodepósito que opcionalmente se preseca o se cuece, se aplica la composición descrita anteriormente al revestimiento de electrodepósito y opcionalmente se preseca sin cocer, se aplica un segundo revestimiento acuoso al revestimiento formado a partir de la composición previamente descrita y opcionalmente se preseca sin cocer, se aplica un revestimiento transparente al revestimiento formado a partir de la segunda composición acuosa, y el sistema de pintura global se cuece.

La patente de EEUU nº 6.221.441 B1 divulga un procedimiento para revestir sustratos metálicos o poliméricos que incluye las etapas de (a) aplicar una composición de revestimiento base líquida a una superficie del sustrato; (b) exponer la composición de revestimiento base al aire que tiene una temperatura que varía de aproximadamente 10 ºC a aproximadamente 50 ºC durante un periodo de al menos aproximadamente 5 minutos para volatilizar al menos una porción de material volátil de la composición de revestimiento base líquida, siendo la velocidad del aire en la superficie de la composición de revestimiento base menor que aproximadamente 0,5 metros por segundo; (c) aplicar radiación infrarroja y aire caliente de modo simultáneo a la composición de revestimiento base durante un periodo de al menos aproximadamente 2 minutos, siendo la velocidad del aire en la superficie de la composición de revestimiento base menor que aproximadamente 4 metros por segundo, aumentado la temperatura del sustrato metálico a una velocidad que varía de aproximadamente 0,4 ºC por segundo a aproximadamente 1,2 ºC por segundo para lograr una temperatura pico del sustrato que varía de aproximadamente 120 ºC a aproximadamente 165 ºC, de manera que se forma un revestimiento base seco sobre la superficie del sustrato; y (d) aplicar una composición de revestimiento superior en polvo sobre el revestimiento base secado.

La patente de EEUU nº 5.976.343 divulga un procedimiento para el lacado multicapa de un sustrato con una primera capa de electrodepósito cocida aplicando una segunda capa de revestimiento de la superficie que tiene un espesor seco de 10 a 30 micrómetros que consiste en un agente de lacado base que contiene una primera resina de poliuretano con base acuosa, y la aplicación en húmedo sobre húmedo de un tercer agente de revestimiento con un espesor de capa seca de 7 a 15 micrómetros. La tercera capa de revestimiento consiste en un segundo agente lacante con base acuosa que contiene una resina de poliuretano. Entonces se aplica una capa de lacado transparente sin cocer el tercer agente de revestimiento, y el sistema multicapa se cuece para curar mútuamente la segunda y la tercera capa de laca y la capa de laca transparente. El primer agente de lacado base tiene una concentración mayor de resina de poliuretano que el segundo agente de lacado base. Además, la patente indica que el primer agente de lacado base se prepara a partir del segundo agente de lacado base mezclando una cantidad apropiada de resina de poliuretano con el segundo agente de lacado base.

El documento EP-0823289 A1 se refiere a un procedimiento para formar una película de revestimiento multicapa que se caracteriza por aplicar un electrorrevestimiento catiónico sobre el material metálico que se va a revestir, curar con calor la película de electrorrevestimiento resultante, aplicar sobre la película de electrorrevestimiento curada con calor un primer revestimiento base de color que tiene un polvo que oculta la subcapa, aplicar sobre la película de revestimiento resultante sin curar sustancialmente la película un segundo revestimiento base de color que tiene transparencia, calentar las dos películas del primer revestimiento base de color y el segundo revestimiento base de color para curarlas, después aplicar un revestimiento transparente, y curar mediante calor la película de revestimiento transparente resultante. Según la presente invención, puede formarse una película de revestimiento multicapa mejor con respecto al aspecto de acabado, efecto estético, resistencia a la corrosión, resistencia a la erosión, resistencia a desconchones, propiedades físicas, etc.

La patente de EEUU nº 4.820.555 divulga un procedimiento para formar un sistema multicapa sobre un sustrato aplicando primero una composición de electrorrevestimiento a un sustrato y curando la composición de electrorrevestimiento, aplicando una composición de revestimiento selladora sobre el electrorrevestimiento y, opcionalmente, cociendo el revestimiento sellador, aplicando una composición de revestimiento base metálica sobre el revestimiento sellador, secar, cocer con vaporización o cuarar el revestimiento base metálico, aplicando una composición de revestimiento transparente sobre el revestimiento base metálico, y cociendo el sistema multicapa. La composición de revestimiento selladora puede tener una base acuosa o una base de disolventes, y proporciona una mejor orientación de los pigmentos metálicos, suavidad del revestimiento base y adhesión.

Para intentar mitigar algunos de los problemas asociados con los procedimientos de revestimiento conocidos, se ha desarrollado otra línea de revestimiento en la que se ha eliminación la aplicación de una imprimación-sellado. Sin embargo, en este procedimiento la estructura y el funcionamiento de la línea de revestimiento debe alterarse significativamente para solucionar los problemas que surgen de este cambio. Por ejemplo, en este procedimiento, después de la aplicación del revestimiento de electrodepósito se aplica una primera composición de revestimiento base sobre la superficie exterior del sustrato. Esta primera composición de revestimiento base es una composición pigmentada con color, resistente a desconchones, cuyo color puede regularse para que se aproxime al color final deseado del sustrato revestido. La primera composición de revestimiento base entonces se seca para presecar el primer revestimiento base y se aplica una segunda composición de revestimiento base con la pigmentación de color final deseada sobre la primera composición de revestimiento base sobre la superficie exterior. Las porciones recortadas hacia dentro se revisten con la segunda composición base, entre la aplicación de la primera y la segunda composición de revestimiento base. Esta modificación se requiere debido a las áreas de transición de color que serían visibles si las porciones recortadas hacia dentro se revistieran primero, como en un procedimiento de revestimiento típico. Sin embargo, este cambio en la secuencia de revestimiento significa que este procedimiento no puede incorporarse con facilidad en las líneas de revestimiento existentes, que están montadas para revestir las porciones recortadas hacia dentro del sustrato antes que las porciones exteriores. Se aumentan los gastos, porque hay que construir una nueva línea de revestimiento para practicar este procedimiento, o porque hay que modificar una línea existente para llevar la aplicación a las partes recortadas hacia dentro al final de la zona de revestimiento base.

A la vista de lo anterior, sería ventajoso proporcionar un procedimiento para formar un sistema de revestimiento de materiales compuestos multicapa que elimine la aplicación y el curado de un revestimiento de imprimación-sellado, por lo que una primera composición de revestimiento base puede aplicarse directamente sobre un revestimiento de electrodepósito o, como alternativa, sobre un sustrato tratado o no tratado; seguido de una aplicación en húmedo sobre húmedo de un segundo revestimiento base potenciador del color o de efectos, cuya composición puede ser igual o diferente que la de la primera composición de revestimiento base, con la posterior aplicación en húmedo sobre húmedo de un revestimiento transparente. Además, sería deseable que dicho sistema de revestimiento de materiales compuestos multicapa pueda aplicarse en una línea de revestimiento convencional sin modificaciones significativas.

SUMARIO DE LA INVENCIÓN

En una realización, la presente invención se dirige a un procedimiento para formar un revestimiento de materiales compuestos multicapa sobre un sustrato, comprendiendo dicho

procedimiento:

formar una capa de revestimiento de electrodepósito sobre el sustrato mediante el electrodepósito de una composición de revestimiento electrodepositable curable sobre al menos una porción del sustrato;

opcionalmente, calentar el sustrato revestido hasta una temperatura y durante un tiempo suficiente para curar la capa de revestimiento de electrodepósito;

formar una primera capa de revestimiento base sobre la capa de revestimiento de electrodepósito depositando una composición de revestimiento base curable acuosa directamente sobre al menos una porción de la capa de revestimiento de electrodepósito, en el que la composición de revestimiento base comprende:

(i) una primera composición de ligante resinoso que comprende un polímero seleccionado del grupo que consiste en un polímero acrílico, un polímero de poliéster, un polímero de poliuretano, un polímero de poliéter, un polímero de poliepóxido, un polímero que contiene silicio, sus mezclas y sus copolímeros;

(ii) una primera composición de pigmentos que comprende uno o más pigmentos potenciadores del color y/o potenciadores de efectos dispersados en el ligante resinoso (i); y

(iii) una dispersión acuosa de micropartículas poliméricas reticuladas;

opcionalmente, deshidratar la capa de revestimiento base;

formar una capa de revestimiento superior sobre la primera capa de revestimiento base depositando una composición de revestimiento superior curable que está sustancialmente exenta de pigmentos directamente sobre al menos una porción de la capa de revestimiento base;

y curar la capa de revestimiento superior, la capa de revestimiento base y, opcionalmente, la capa de revestimiento de electrodepósito simultáneamente.

BREVE DESCRIPCIÓN DE LOS DIBUJOS

La figura 1 es un diagrama en bloque esquemático (no está a escala) de un sistema de revestimiento que incorpora características de la presente invención; y

la figura 2 es un diagrama en bloque esquemático (no está a escala) de una zona de revestimiento base de otra realización de un sistema de revestimiento que incorpora características de la presente invención.

DESCRIPCIÓN DETALLADA DE LA INVENCIÓN

Tal como se emplean en la presente, los términos espaciales o direccionales tales como “interno”, “externo”, “izquierdo”, “derecho”, “superior”, “inferior”, “horizontal”, “vertical” y similares se refieren a la invención según se muestra en la figura del dibujo. Sin embargo, debe entenderse que la invención puede adoptar diversas orientaciones alternativas y, por consiguiente, dichos términos no deben considerarse limitantes. Además, tal como se emplean en la presente, las expresiones

“depositado sobre”, “aplicado sobre” o “proporcionado sobre” significan depositado, aplicado o proporcionado sobre, pero no necesariamente en contacto con la superficie. Por ejemplo, un material “depositado sobre” un sustrato no excluye la presencia de uno o más materiales distintos con la misma o diferente composición colocados entre el material depositado y el sustrato. Además, las expresiones “corriente arriba” y “corriente abajo” se refieren a la dirección del movimiento de un sustrato en el procedimiento de revestimiento descrito.

Aparte de en los ejemplos de funcionamiento, o cuando se indique lo contrario, debe entenderse que todos los números que expresan cantidades de ingredientes, condiciones de reacción, etc. utilizados en la memoria descriptiva y en las reivindicaiones están modificados en todos los casos por el término “aproximadamente”. Por consiguiente, a menos que se indique lo contrario, los parámetros numéricos indicados en la siguiente memoria descriptiva y en las reivindicaciones adjuntas son aproximaciones que pueden variar dependiendo de las propiedades deseadas que se quieren obtener mediante la presente invención. Como mínimo, y no como un intento de limitar la aplicación de la doctrina de equivalentes al alcance de las reivindicaciones, cada parámetro numérico al menos debe considerarse a la luz del número de dígitos significativos indicados y aplicando técnicas de redondeo habituales.

A pesar de que los intervalos y parámetros numéricos que indican el alcance amplio de la invención son aproximaciones, los valores numéricos indicados en los ejemplos específicos se indican con la mayor precisión posible. Sin embargo, cualquier valor numérico contiene de modo inherente ciertos errores que se producen necesariamente como consecuencia de la desviación estándar que se encuentra en sus respectivas mediciones de ensayo.

Además, debe entenderse que cualquier intervalo numérico indicado en la presente pretende incluir todos los subintervalos incluidos en él. Por ejemplo, un intervalo de 1 a 10 pretende incluir todos los subintervalos entre el valor mínimo indicado de 1 y el valor máximo indicado de 10, ambos inclusive, es decir, tiene un valor mínimo igual o mayor que 1 y un valor máximo igual o menor que 10.

Además, tal como se emplea en la presente, el término “polímero” significa oligómeros, y homopolímeros y copolímeros. A menos que se indique lo contrario, tal como se emplean en la memoria descriptiva y en las reivindicaciones, los pesos moleculares son pesos moleculares numéricos medios para los materiales materiales y se indican como “Pn”, y se obtienen mediante cromatografía de permeación en gel utilizando patrones de poliestireno de una manera reconocida en la técnica.

Antes de describir en detalle un ejemplo de práctica de la invención, se describirá brevemente un ejemplo de línea de revestimiento (sistema de revestimiento) que incorpora características de la invención.

La figura 1 representa de modo esquemático un sistema de revestimiento 10 que incorpora características de la invención. Este sistema 10 es adecuado para revestir sustratos, por ejemplo sustratos metálicos o poliméricos, en un procedimiento discontinuo o continuo. En el procedimiento discontinuo, el sustrato es estacionario durante cada etapa del tratamiento, mientras que en el procedimiento continuo, el sustrato está en movimiento continuo a lo largo de la línea de revestimiento. Un ejemplo de procedimiento de la invención se analizará primero en el contexto de revestir un sustrato en una línea de revestimiento continua.

Los sustratos útiles que pueden revestirse según el procedimiento de la presente invención incluyen sustratos metálicos, sustratos poliméricos, tales como materiales de termos y materiales termoplásticos, y sus combinaciones. Los sustratos pueden utilizarse como componentes para fabricar vehículos de automoción incluyendo, pero sin limitarse a automóviles, camiones y tractores. Los sustratos pueden tener cualquier forma, pero en una realización están en forma de componentes de la carrocería de automoción, tales como la estructura (armazón), capós, puertas, guardabarros, parachoques y/o embellecedores para vehículos de automoción.

Haciendo referencia a la figura 1, un sustrato metálico 12 puede limpiarse y desengrasarse en una zona de pretratamiento 14. Un revestimiento de pretratamiento, tal como un pretratamiento de fosfato de cinc CHEMFOS 700® o rico en cinc BONAZINCO® (ambos disponibles en el mercado en PPG Industries, Inc., de Pittsburgh, Pensilvania), puede depositarse sobre la superficie del sustrato metálico 12.

Como alternativa o además, una o más composiciones de revestimiento de electrodepósito se electrodepositan sobre al menos una porción del sustrato metálico 12 en una zona de electrodepósito 16. Un revestimiento de electrodepósito adecuado es el revestimiento POWER PRIME® disponible en el mercado en PPG Industries, Inc., de Pittsburgh, Pensilvania. Los procedimientos de electrodepósito y las composiciones de revestimiento de electrodepósito útiles incluyen composiciones de revestimiento electrodepositables aniónicas o catiónicas convencionales, tales como revestimientos con base de epoxi o de poliuretano. Los revestimientos electrodepositables adecuados se analizan en las patentes de EEUU nº 4.933.056; 5.530.043; 5.760.107; y 5.820.987. El revestimiento de electrodepósito opcional puede opcionalmente secarse o curarse en un dispositivo de secado, tal como un horno 18, antes del posterior procesamiento. Como alternativa, otros revestimientos, como los descritos a continuación, pueden aplicarse en húmedo sobre húmedo sobre el revestimiento de electrodepósito.

A diferencia de las líneas de revestimiento convencionales, la línea de revestimiento de la invención no incluye una zona de imprimación-sellado para la aplicación, el curado y/o el pulido de una imprimación-sellado. Eliminando la necesidad de una imprimación-sellado, el equipo de revestimiento requerido para la aplicación de una imprimación-sellado, por ejemplo cabinas de

revestimiento, aplicadores de revestimiento, hornos de secado, equipo de pulido, y equipo de limpieza también se elimina. Además, la eliminacion de la imprimación-sellado también acelera el procedimiento de revestimiento global y reduce el espacio necesario para revestir el sustrato 12.

Un revestimiento base multicapa puede aplicarse sobre el sustrato 12 en un procedimiento de múltiples etapas en la zona de revestimiento base 20 que comprende una o más estaciones de revestimiento. La zona de revestimiento base 20 puede estar colocada corriente abajo y/o adyacente a la zona de electrodepósito 16. Tal como se emplea en la presente, el término "adyacente" significa que no hay estaciones de revestimiento o estaciones de procesamiento principales intermedias colocadas entre las estaciones adyacentes. En la realización que se muestra en la figura 1, el sustrato 12 se introduce en una estación de recortado 22 que tiene uno o más aplicadores de revestimiento convencionales 24, tales como aplicadores de campana o de pistola convencionales. Como apreciarán los expertos en la técnica del revestimiento de automoción, los aplicadores de campana incluyen generalmente una porción de armazón o campana y una copa rotatoria. La campana está conectada a una fuente de alto voltaje para proporcionar un campo electrostático entre la campana y el sustrato. El campo electrostático da forma al material de revestimiento cargado y atomizado que se descarga desde la campana en un dibujo con forma de cono, pudiéndose varia la forma cambiando la forma del aire expulsado desde un anillo para cambiar la forma del aire en el campana. Los ejemplos no limitantes de aplicadores de campana convencionales adecuados incluyen aplicadores Eco-Bell o Eco-M Bell disponibles en el mercado en Behr Systems Inc., de Auburn Hills, Michigan; aplicadores Meta-Bell disponibles en el mercado en ABB/Ransburg Japan Limited, de Tokio, Japón; aplicadores G-1 Bell disponibles en el mercado en ABB Flexible Automation, de Auburn Hills, Michigan; o aplicadores Sames PPH 605 ó 607 disponibles en el mercado en Sames, de Livonia, Michigan; o similares.

Los aplicadores 24 se conectan y están en comunicación fluida con una fuente 26 de una composición de revestimiento base. En una realización, la composición de revestimiento base en la fuente 26 es la "segunda composición de revestimiento base" descrita en detalle a continuación. En otra realización, la fuente 26 incluye una mezcla de "la primera y la segunda composición de revestimiento base" descritas a continuación. En la estación de recortado 22, la composición de revestimiento base de la fuente 26 se aplica sobre las porciones recortadas hacia dentro del sustrato 12. Como apreciarán los expertos en la técnica del revestimiento de automoción, la expresión "porciones recortadas hacia dentro" se refiere a las áreas del sustrato que normalmente no se someten a la exposición a condiciones atmosféricas corrosivas. Los ejemplos de porciones recortadas hacia dentro incluyen el mecanismo de cierre del interior de las puertas, la parte interior del capó del camión, etc. Un dispositivo de secado opcional, tal como

un horno 28 o una cámara de vaporización, puede colocarse corriente abajo y/o adyacente a la estación de recortado 22 para opcionalmente vaporizar, secar o curar el revestimiento aplicado sobre las porciones recortadas hacia dentro antes de su posterior revestimiento.

Después de la estación de recortado 22, el sustrato 12 puede llevarse a una primera estación de revestimiento base adyacente 30 que tiene uno o más aplicadores convencionales 32, por ejemplo aplicadores de campana o de pistola, conectados o en comunicación fluida con una fuente 34 de una primera composición o material de revestimiento base según se describe con más detalle a continuación. La primera composición de revestimiento base puede aplicarse, por ejemplo pulverizarse, sobre el sustrato 12 mediante uno o más de los aplicadores 32 en la primera estación de revestimiento base 30 en una o más pasadas de pulverización para formar una primera capa de revestimiento base sobre el sustrato 12. Tal como se describirá con más detalle a continuación, la primera composición de revestimiento base incluyen un primer ligante resinoso y una primera composición de pigmentos que comprende uno o más pigmentos dispersados en el primer ligante resinoso.

Un dispositivo de secado opcional, tal como un horno 36 o una cámara de vaporización, puede colocarse corriente abajo y/o adyacente a la primera estación de revestimiento base 30 para opcionalmente vaporizar, secar o curar el revestimiento aplicado en la primera estación de revestimiento 30 (y opcionalmente al revestimiento aplicado sobre las porciones recortadas hacia dentro) antes de su posterior revestimiento. La temperatura y la humedad en el dispositivo de secado deben controlarse para controlar la evaporación de la primera composición de revestimiento base depositada para formar una primera capa de revestimiento base con suficiente contenido en humedad o “estado mojado” para que se obtenga una película sustancialmente lisa, sustancialmente nivelada con un espesor sustancialmente uniforme sin deformaciones. En una realización, no se deshidrata la primera composición de revestimiento base aplicada antes de la aplicación de la segunda composición de revestimiento base descrita a continuación.

Una segunda estación de revestimiento base 40 puede colocarse corriente abajo y/o adyacente a la primera estación de revestimiento base 30 y puede tener uno o más aplicadores convencionales 42, por ejemplo aplicadores de campana o de pistola, conectados y en comunicación fluida con una fuente 46 de una segunda composición de revestimiento base como se describe con más detalle a continuación. La segunda composición de revestimiento base puede aplicarse, por ejemplo pulverizarse, sobre la primera composición de revestimiento base mediante uno o más aplicadores 42 en la segunda estación de revestimiento base 40 en una o más pasadas de pulverización para formar una segunda capa de revestimiento base sobre la primera capa de revestimiento base. En una realización, la segunda composición de revestimiento base se aplica “en húmedo sobre húmedo” sobre la primera composición de revestimiento base, es

decir, no hay deshidratación de la primera composición de revestimiento base aplicada antes de la aplicación de la segunda composición de revestimiento base. Por tanto, puede formarse un revestimiento base de materiales compuestos multicapa mediante una o más segundas capas de revestimiento base aplicadas sobre una o más primeras capas de revestimiento base. Tal como se emplean en la presente, los términos “capa” o “capas” se refieren a regiones o áreas de revestimiento general que pueden aplicarse mediante una o más pasadas de pulverización, pero no significa necesariamente que haya una interfase diferenciada o abrupta entre las capas adyacentes, es decir, puede haber un grado de migración de los componentes entre la primera y la segunda capa de revestimiento base. Tal como se describirá con más detalle a continuación, la segunda composición de revestimiento base incluye un segundo ligante resinoso que puede ser igual o diferente del primer ligante resinoso. La segunda composición de revestimiento base también incluye una segunda composición de pigmentos que puede ser igual o diferente de la primera composición de pigmentos.

Un dispositivo de secado convencional, tal como un horno 50, puede colocarse corriente abajo y/o adyacente a la segunda estación de revestimiento 40, en la que el revestimiento o revestimientos aplicados en la estación de recortado 22 y/o la primera estación de revestimiento de base 30 y/o la segunda estación de revestimiento base 40 pueden secarse o curarse. Para revestimientos base con base acuosa, “seco” significa la ausencia casi completa de agua en las composiciones aplicadas. El secado del revestimiento base permite la aplicación de una posterior capa superior protectora o capa transparente, como se describe a continuación, de forma que la calidad de la capa transparente no se vea afectada de forma adversa por el secado posterior del revestimiento base. Si hay demasiada agua en el revestimiento base, el revestimiento transparente aplicado posteriormente puede agrietarse, burbujear o “reventar” durante el secado del revestimiento transparente cuando el vapor de agua intente pasar a través del revestimiento transparente. El horno 50 puede ser un horno de secado convencional o un aparato de secado, tal como un horno de radiación infrarroja disponible en el mercado en BGK-ITW Automotive Group, de Minneápolis, Minnesota.

Después de que las composiciones de revestimiento base sobre el sustrato 12 se hayan opcionalmente secado (y curado y/o enfriado, si se desea) en el horno 50, uno o más revestimientos transparentes o revestimiento superiores convencionales pueden aplicarse sobre el revestimiento base en la zona de revestimiento transparente 52, que comprende una o más estaciones de revestimiento transparente 54. Cada estación de revestimiento transparente incluye uno o más aplicadores convencionales 56 (por ejemplo, aplicadores de campana) conectados y en comunicación fluida con una fuente 58 de material de revestimiento transparente.

En la realización que se muestra en la figura 1, una estación de secado 60 se coloca corriente abajo y/o adyacente a la estación de revestimiento transparente 54 para secar y/o curar el material de revestimiento transparente aplicado y/u opcionalmente una o más de las composiciones de revestimiento base aplicadas previamente. Tal como se emplea en la presente, “curar” significa que cualquier componente reticulable del material se reticula sustancialmente como se analiza con más detalle a continuación. Esta etapa de curado puede realizarse mediante cualquier técnica de secado convencional, tal como secado por convección de aire caliente utilizando un horno de convección de aire caliente (tal como el horno de convección/pared radiante de automoción disponible en el mercado en Durr, Haden o Thermal Engineering Corporation) o, si se desea, calentamiento por infrarrojos, de forma que cualquier componente reticulable del material de revestimiento transparente líquido se reticule hasta un grado que la industria de automoción acepte el procedimiento de revestimiento como suficientemente completo para transportar la carrocería de automoción revestida sin daños para el revestimiento transparente. En general, el material de revestimiento transparente líquido se calienta hasta una temperatura de 120 ºC a 150 ºC durante un periodo de 20 a 40 minutos para curar el revestimiento transparente líquido.

Como alternativa, si una o más de las composiciones de revestimiento base no se curan antes de aplicar el material de revestimiento transparente líquido, las composiciones de revestimiento base y el material de revestimiento transparente líquido deben curarse juntos aplicando convección de aire caliente y/o calentamiento por infrarrojos utilizando aparatos convencionales para curar las composiciones de revestimiento base y el material de revestimiento transparente líquido.

La figura 2 ilustra una zona de revestimiento base alternativa 20a que puede utilizarse en la práctica de la invención. Tal como se muestra por medio de líneas discontinuas, en esta realización la estación de recortado 22 puede colocarse opcionalmente entre el primera y la segunda estación de revestimiento base 30, 40 (es decir, corriente abajo de la primera estación de revestimiento base 30). Como alternativa, la estación de recortado 22 puede colocarse corriente abajo de la segunda estación de revestimiento base 40. Otros dispositivos de secado opcionales (no se muestran) también pueden colocarse opcionalmente corriente abajo de una o más de la primera estación de revestimiento base 30, la estación de recortado 22 y/o la segunda estación de revestimiento base 40, si se desea.

Habiendo descrito ejemplos de sistemas de revestimiento de la invención, a continuación se describirán ejemplos de procedimientos de revestimiento de la invención.

Tal como se describió anteriormente, en una realización, la presente invención se dirige a un procedimiento para formar un revestimiento de materiales compuestos multicapa sobre un

sustrato. El procedimiento comprende formar una capa de revestimiento de electrodepósito sobre el sustrato mediante el electrodepósito de una composición de revestimiento electrodepositable curable sobre al menos una porción del sustrato; opcionalmente, calentar el sustrato revestido hasta una temperatura y durante un tiempo suficiente para curar la capa de revestimiento de electrodepósito; formar una capa de revestimiento base sobre la capa de revestimiento de electrodepósito mediante el depósito de una composición de revestimiento superior curable acuosa directamente sobre al menos una porción de la capa de electrodepósito; opcionalmente, dehidratar la capa de revestimiento base; formar una capa de revestimiento superior sobre la capa de revestimiento base depositando una composición de revestimiento superior curable que está sustancialmente exenta de pigmentos directamente sobre al menos una porción de la capa de revestimiento base; y curar la capa de revestimiento superior, la capa de revestimiento base y, opcionalmente, la capa de revestimiento de electrodepósito simultáneamente.

La composición de revestimiento de electrodepósito puede aplicarse a sustratos de metal desnudo o de metal pretratado. Un “metal desnudo” significa un sustrato de metal virgen que no se ha tratado con una composición de pretratamiento, tal como disoluciones fosfatantes convencionales, enjuagados de metales pesados y similares. Además, para los objetivos de la presente invención, los sustratos de “metal desnudo” pueden incluir un borde de corte de un sustrato que está tratado de otra forma y/o que está revestido en las superficies del sustrato que no son los bordes.

Antes de cualquier tratamiento o aplicación de cualquier composición de revestimiento, el sustrato puede formarse opcionalmente en un producto manufacturado. Una combinación de más de un sustrato metálico puede ensamblarse para formar dicho producto manufacturado.

El “sustrato” sobre el cual se deposita la composición de revestimiento de electrodepósito puede comprender cualquier sustrato electroconductor, incluyendo los descritos en detalle a continuación, sobre el cual uno o más revestimientos de pretratamiento y/o imprimación se han aplicado previamente. Por ejemplo, el “sustrato” puede comprender un sustrato metálico y un revestimiento de imprimación soldable sobre al menos una porción de la superficie del sustrato. La composición de revestimiento electrodepositable descrita anteriormente entonces se electrodeposita y se cura sobre al menos una porción de la superficie del sustrato. Posteriormente se aplica una o más composiciones de revestimiento superior, según se describe en detalle a continuación, sobre al menos una porción del revestimiento electrodepositado curado.

Por ejemplo, el sustrato puede comprender cualquiera de los anteriores sustratos electroconductores y una composición de pretratamiento aplicada sobre al menos una porción del sustrato, comprendiendo la composición de pretratamiento una disolución que contiene uno o más

compuestos que contienen elementos del grupo IIIB o IVB, o sus mezclas, solubilizados o dispersados en un medio vehículo, generalmente un medio acuoso. Los elementos del grupo IIIB y IVB son definidos por la tabla periódica de los elementos de CAS como se muestra, por ejemplo, en the Handbook of Chemistry and Physics (60ª ed., 1980). Los compuestos de metales de transición y los compuestos de metales de tierras raras generalmente son compuestos de circonio, titanio, hafnio, itrio y cerio, y sus mezclas. Los compuestos de circonio típicos pueden seleccionarse de ácido hexafluorocircónico, sus sales de metal alcalino y amonio, carbonato de circonio y amonio, nitrato de circonilo, carboxilatos de circonio e hidroxicarboxilatos de circonio, tales como ácido hidrofluorocircónico, acetato de circonio, oxalato de circonio, glicolato de circonio y amonio, lactato de circonio y amonio, citrato de circonio y amonio, y sus mezclas.

El vehículo de la composición de pretratamiento también puede contener una resina formadora de película, por ejemplo, los productos de la reacción de una o más alcanolaminas y un material con funcionalidad epoxi que contenga al menos dos grupos epoxi, tales como los descritos en el documento U.S. 5.653.823. Otras resinas adecuadas incluyen poli(ácidos acrílicos) solubles en agua y dispersables en agua, tales como las descritas en las patentes de EEUU nº 3.912.548 y 5.328.525; resinas de formaldehído-fenol, según se describen en la patente de EEUU nº 5.662.746, incorporada en la presente como referencia; poliamidas solubles en agua, tales como las descritas en el documento WO 95/33869; copolímeros del ácido maleico o acrílico con éter alílico, según se describe en la solicitud de patente canadiense 2.087.352; y resinas dispersables y solubles en agua, incluyendo resinas epoxídicas, aminoplastos, resinas de formaldehído-fenol, taninos, y polivinilfenoles, según se analiza en la patente de EEUU nº 5.449.415.

Además, pueden pretratarse sustratos metálicos ferrosos o no ferrosos con una capa no aislante de organofosfatos u organofosfonatos, tales como los descritos en las patentes de EEUU nº 5.294.265 y 5.306.526. Estos pretratamientos con organofosfatos u organofosfonatos están disponibles en el mercado en PPG Industries, Inc., con el nombre comercial de NEPAL®. La aplicación al sustrato de un revestimiento no conductor, tal como NUPAL, generalmente es seguido de la etapa de enjuagar el sustrato con agua desionizada antes de la coalescencia del revestimiento. Esto asegura que la capa de revestimiento no conductor sea lo suficientemente fina para no ser aislante, es decir, suficientemente fina de modo que el revestimiento no conductor no interfiera con la electroconductividad del sustrato, permitiendo el posterior electrodepósito de una composición de revestimiento electrodepositable. La composición de revestimiento de pretratamiento también puede comprender tensioactivos que actúan como adyuvantes para mejorar la humidificación del sustrato. En general, los materiales tensioactivos están presentes en una cantidad menor que aproximadamente 2% en peso, basado en el peso total de la composición

de revestimiento de pretratamiento. Otros materiales opcionales en el medio vehículo incluyen desespumantes y agentes humedecedores del sustrato.

Debido a problemas medioambientales, la composición de revestimiento de pretratamiento puede estar exenta de materiales que contienen cromo, es decir, la composición contiene menos de aproximadamente 2% en peso de materiales que contienen cromo (expresado como CrO_3), generalmente menos de aproximadamente 0,05% en peso de materiales que contienen cromo.

En el procedimiento de pretratamiento, antes de depositar la composición de pretrataminto sobre la superficie del sustrato metálico, una práctica habitual es eliminar la materia extraña de la superficie metálica mediante una limpieza y desengrasado a fondo de la superficie. La superficie del sustrato metálico puede limpiarse por medios físicos o químicos, tales como raspando de modo mecánico la superficie o limpiando/desengrasando con agentes de limpieza ácidos o alcalinos disponibles en el mercado que son muy conocidos por los expertos en la técnica, tales como metasilicato de sodio e hidróxido de sodio. Un ejemplo no limitante de un agente de limpieza adecuado es CHEMKLEEN® 163, un limpiador de base alcalina disponible en el mercado en PPG Pretreatment and Specialty Products, de Troy, Michigan. También pueden emplearse limpiadores ácidos. Tras la etapa de limpieza, el sustrato metálico habitualmente se enjuaga con agua para eliminar cualquier residuo. El sustrato metálico puede secarse al aire utilizando un cuchillo de aire, puede vaporizarse el agua mediante una breve exposición del sustrato a una alta temperatura, o el sustrato puede hacerse pasar a través de rodillos enjuagadores. La composición de revestimiento de pretratamiento puede depositarse sobre al menos una porción de la superficie exterior del sustrato metálico. Preferiblemente, la superficie exterior completa del sustrato metálico se trata con la composición de pretratamiento. El espesor de la película de pretratamiento puede variar pero en general es menor que aproximadamente 1 micrómetro, preferiblemente varía de aproximadamente 1 a 500 nanómetros, y más preferiblemente varía de aproximadamente 10 a aproximadamente 300 nanómetros.

La composición de revestimiento de pretratamiento se aplica a la superficie del sustrato mediante cualquier técnica de aplicación convencional, tal como revestimiento mediante pulverización, inmersión o rodillos en un procedimiento discontinuo o continuo. La temperatura de la composición de revestimiento de pretratamiento en la aplicación es generalmente de aproximadamente 10 ºC a aproximadamente 85 ºC, y preferiblemente de aproximadamente 15 ºC a aproximadamente 60 ºC. El pH de la composición de revestimiento de pretratamiento en la aplicación en general varía de 2,0 a 5,5, y generalmente de 3,5 a 5,5. El pH del medio puede ajustarse utilizando ácidos minerales, tales como ácido hidrofluórico, ácido fluorobórico, ácido fosfórico y similares, incluyendo sus mezclas; ácidos orgánicos, tales como ácido láctico, ácido acético, ácido cítrico, ácido sulfámico o sus mezclas; y bases solubles en agua o dispersables en

agua, tales como hidróxido de sodio, hidróxido de amonio, amoniaco, o aminas, tales como trietilamina, metiletilamina o sus mezclas.

Los procedimientos continuos generalmente se emplean en la industria del revestimiento de bobinas y también para la aplicación con laminador. La composición de revestimiento de pretratamiento puede aplicarse mediante cualquiera de estos procedimientos convencionales. Por ejemplo, en la industria de bobinas, el sustrato generalmente se limpia y se enjuaga y después se pone en contacto con la composición de revestimiento de pretratamiento mediante revestimiento con rodillos con un revestidor químico. La tira tratada entonces se seca mediante calentamiento, se pinta y se cuece mediante procedimientos de revestimiento de bobinas convencionales.

La aplicación con laminador de la composción de pretratamiento puede ser mediante revestimiento por inmersión, pulverización o rodillos aplicado a la tira metálica recién fabricada. El exceso de composición de pretratamiento generalmente se elimina mediante rodillos escurridores. Después de aplicar esta composición de pretratamiento sobre la superficie metálica, el metal puede enjuagarse con agua desionizada y secarse a temperatura ambiente o a temperaturas elevadas para eliminar el exceso de humedad de la superficie del sustrato tratada y curar cualquier componente del revestimiento curable para formar el revestimiento de pretratamiento. Como alternativa, el sustrato tratado puede calentarse hasta una temperatura que varía de 65 ºC a 125 ºC durante 2 a 30 segundos para producir un sustrato revestido que tiene un residuo seco de la composición de revestimiento de tratamiento sobre él. Si el sustrato ya viene calentado del procedimiento de producción en estado fundido caliente no se requiere la aplicación posterior de calor al sustrato tratado para facilitar el secado. Las temperaturas y el tiempo para secar el revestimiento dependerán de variables tales como el porcentaje de sólidos en el revestimiento, los componentes de la composición de revestimiento y el tipo de sustrato.

La cobertura de película del residuo de la composición de pretratamiento en general varía de 1 a 10.000 miligramos por metro cuadrado (mg/m^2), y habitualmente de 10 a 400 mg/m^2.

También puede aplicarse una capa de una imprimación soldable sobre el sustrato, tanto si el sustrato ha sido o no tratado. Los ejemplos no limitantes de imprimaciones soldables adecuadas incluyen los descritos en las patentes de EEUU nº 5.580.371; 5.652.024; 5.584.946; y 3.792.850. La imprimación soldable puede comprender un polímero formador de película que contiene un grupo funcional reactivo, por ejemplo un polímero de poliepóxido o un polímero acrílico que tiene grupos funcionales epoxi; y un agente reticulante adaptado para reaccionar con los grupos funcionales del polímero formador de película. La composición de imprimación soldable comprende también uno o más pigmentos conductores, tales como negro de carbono, presente en una cantidad suficiente para hacer que la imprimación curable sea soldable. Una imprimación soldable típica es BONAZINC®, una composición formadora de película orgánica, aplicada con

laminador y rica en cinc, que está disponible en el mercado en PPG Industries, Inc., de Pittsburgh, Pensilvania. BONAZINC puede aplicarse hasta un espesor de al menos 1 micrómetros y generalmente hasta un espesor de 3 a 4 micrómetros. Otras imprimaciones soldables, tales como imprimaciones ricas en fosfuro de hierro, están disponibles en el mercado.

La etapa de electrodepósito de la presente invención puede incluir sumergir el sustrato electroconductor en un baño de electrodepósito de una composición electrodepositable acuosa, actuando el sustrato como cátodo en un circuito eléctrico que comprende el cátodo y un ánodo. Se aplica una corriente eléctrica suficiente entre los electrodos para depositar una película adherente sustancialmente continua de la composición de revestimiento electrodepositable sobre la superficie, o sobre al menos una porción de la superficie del sustrato electroconductor. También debe entenderse que, tal como se emplea en la presente, una composición electrodepositable o revestimiento formado “sobre” al menos una porción de un “sustrato” se refiere a una composición formada directamente sobre al menos una porción de la superficie del sustrato, así como una composición o revestimiento formado sobre cualquier revestimiento o material de pretratamiento que se haya aplicado previamente al menos a una porción del sustrato. El electrodepósito habitualmente se realiza a un voltaje constante en el intervalo de 1 voltio a varios miles de voltios, generalmente entre 50 y 500 voltios. La densidad de corriente habitualmente es entre 10,8 y 161,5 amperios por metro cuadrado, y tiende a disminuir con rapidez durante el procedimiento de electrodepósito, indicando la formación de una película autoaislante continua.

Tras aplicar las composiciones de revestimiento electrodepositables (descritas en detalle a continuación) como se describió anteriormente, formando con ello una capa de revestimiento de electrodepósito sobre el sustrato, opcionalmente la capa de revestimiento de electrodepósito se calienta hasta una temperatura y durante un tiempo suficiente para curar la capa de revestimiento de electrodepósito. El sustrato revestido puede calentarse hasta una temperatura que varía de 121,1 ºC a 232,2 ºC, a menudo de 121,1 ºC a 204,4 ºC, y generalmente de 148,9 ºC a 180 ºC. El tiempo de curado puede depender de la temperatura de curado, así como de otras variables, por ejemplo el espesor de película del revestimiento electrodepositado, el nivel y el tipo de catalizador presente en la composición y similares. Para los objetivos de la presente invención, sólo es necesario que el tiempo sea suficiente para realizar el curado del revestimiento electrodepositado sobre el sustrato. Por ejemplo, el tiempo de curado puede variar de 10 minutos a 60 minutos, y generalmente de 10 a 30 minutos. El espesor del revestimiento electrodepositado curado resultante normalmente varía de 15 a 50 μm (micrómetros).

Tal como se emplea en la presente, el término “curar”, utilizado con respecto a composiciones, por ejemplo “una composición curada”, significa que cualquier componente reticulable de la composión está reticulado al menos parcialmente. En ciertas realizaciones de la

presente invención, la densidad de reticulación del componente reticulable, es decir el grado de reticulación, varía del 5% al 100% de reticulación completa. En otra realización, la densidad de reticulación varía del 35% al 85% de reticulación completa. En otra realización, la densidad de reticulación varía del 50% al 85% de reticulación completa. Los expertos en la técnica entenderán que la presencia y el grado de reticulación, es decir la densidad de reticulación, puede determinarse mediante una diversidad de procedimientos, tales como un análisis térmico mecánico dinámico (DMTA) utilizando un instrumento analizador TA DMA 2980 DMTA bajo una atmósfera de nitrógeno. Este procedimiento determina la temperatura de transición vítrea y la densidad de reticulación de películas libres de revestimientos o polímeros. Estas propiedades físicas de un material curado se relacionan con la estructura de la red reticulada.

La composición de revestimiento electrodepositable empleada en los procedimientos de la presente invención puede ser cualquiera de las composiciones de revestimiento electrodepositables aniónicas o catiónicas muy conocidas en la técnica. Como se mencionó anteriormente, las composiciones catiónicas electrodepositables se emplean generalmente en el electrorrevestimiento de sustratos de vehículos a motor o de automoción.

Las composiciones de revestimiento electrodepositables habitualmente comprenden una fase resinosa dispersa en un medio acuoso, comprendiendo dicha fase resinosa (a) una resina iónica que contiene un grupo hidrógeno activo, sin gelificar, y (b) un agente de curado que tiene grupos funcionales reactivos con los grupos hidrógeno activos de (a). Estas composiciones de revestimiento electrodepositables generalmente están en forma de un baño de electrodepósito.

“Sin gelificar” significa que las resinas están sustancialmente exentas de reticulación y tienen una viscosidad intrínseca cuando se disuelven en un disolvente adecuado, según se determina, por ejemplo, según ASTM-D1795 o ASTM-D4243. La viscosidad intrínseca del producto de la reacción es una indicación de su peso molecular. Un producto de la reacción gelificado, por otra parte, puesto que fundamentalmente tiene un peso molecular infinitamente alto, tendrá una viscosidad intrínseca demasiado elevada como para medirla. Tal como se emplea en la presente, un producto de la reacción que está “sustancialmente exento de reticulación” se refiere a un producto de la reacción que tiene un peso molecular medio ponderado (Pm), determinado mediante cromatografía de permeación en gel, menor que 1.000.000.

La expresión “hidrógeno activo” se refiere a aquellos grupos que son reactivos con isocianatos, según se determina mediante el ensayo de Zerewitnoff como se describe en the JOURNAL OF THE AMERICAN CHEMICAL SOCIETY, vol. 49, p. 3181 (1927). Por ejemplo, los hidrógenos activos pueden derivarse de grupos hidroxilo, grupos amino primarios y/o grupos amino secundarios.

Los ejemplos de resinas formadoras de películas adecuadas para su uso en

composiciones de baño de electrodepósito aniónico son polímeros que contienen ácido carboxílico, solubilizados con bases, tales como el producto de la reacción o aducto de un aceite secante o éster de ácido graso semisecante con un ácido dicarboxílico o un anhídrido; y el producto de la reacción de un éster de ácido graso, un ácido insaturado o un anhídrido y cualquier otro material modificador insaturado que se hace reaccionar después con un poliol. También son adecuados los interpolímeros al menos parcialmente neutralizados de ésteres de hidroxialquilo de ácidos carboxílicos insaturados, ácido carboxílico insaturado y al menos otro monómero etilénicamente insaturado. Otra resina electrodepositable adecuada comprende un vehículo de alquid-aminoplasto, es decir, un vehículo que contiene una resina de alquid y una resina de aminoaldehído. Otra composición de resina electrodepositable aniónica comprende ésteres mixtos de un poliol resinoso. Estas composiciones se describen en detalle en la patente de EEUU nº 3.749.657 en la columna 9, líneas 1 a 75, y en la column 10, líneas 1 a 13. También pueden utilizarse otros polímeros con funcionalidad ácido, tales como poliepóxido fosfatizado o polímeros acrílicos fosfatizados, como conocen bien los expertos en la técnica.

Los polímeros catiónicos adecuados para su uso en las composiciones de revestimiento electrodepositables pueden incluir cualquiera de una serie de polímeros catiónicos muy conocidos en la técnica, con la condición de que los polímeros sean “dispersables en agua”, es decir, adaptados para ser solubilizados, dispersados o emulsionados en agua. Estos polímeros comprenden grupos funcionales catiónicos para impartir una carga positiva.

Los ejemplos adecuados de resinas formadoras de película catiónicas incluyen resinas que contiene grupos de sal de amina, tales como los productos de la reacción solubilizados en ácidos de poliepóxidos y aminas primarias o secundarias, tales como los descritos en las patentes de EEUU nº 3.663.389; 3.984.299; 3.947.338; y 3.947.339. Habitualmente, estas resinas que contienen grupos de sal de amina se emplean en combinación con un agente de curado de isocianato bloqueado. El isocianato puede estar totalmente bloqueado como se describe en la patente de EEUU nº 3.984.299 mencionada anteriormente, o el isocianato puede estar parcialmente bloqueado y hacerse reaccionar con el esqueleto de resina como se describe en la patente de EEUU nº 3.947.338. Además, pueden utilizarse composiciones de un solo componente como se describe en la patente de EEUU nº 4.134.866 y el documento DE-OS nº 2.767.405 como resina formadora de película. Ademas de los productos de la reacción de epoxi-amina, las resinas formadoras de película también pueden seleccionarse de resinas acrílicas catiónicas, tales como las descritas en las patentes de EEUU nº 3.455.806 y 3.928.157.

Además de las resinas que contienen grupos de sal de amina también pueden emplearse resinas que contienen grupos de sal de amonio cuaternario. Los ejemplos de estas resina son las que se forman haciendo reaccionar un poliepóxido orgánico con una sal de amina terciaria. Estas

resinas se describen en las patentes de EEUU nº 3.962.165; 3.975.346; y 4.001.101. Los ejemplos de otras resinas catiónicas son resinas que contienen grupos de sal de sulfonio terciario y resinas que contienen grupos de sal de fosfonio cuaternario, tales como las descritas en las patentes de EEUU nº 3.793.278 y 3.984.922, respectivamente. Además, pueden utilizarse resinas formadoras de película que se curan a través de una transesterificación, como se describe en la solicitud europea nº 12463. Además, pueden utilizarse composiciones catiónicas preparadas a partir de bases de Mannich, como se describe en la patente de EEUU nº 4.134.932.

Más a menudo, la resina (a) es una resina cargada positivamente que contiene grupos amina primaria y/o secundaria. Estas resinas se describen en las patentes de EEUU nº 3.663.389; 3.947.339; y 4.116.900. En la patente de EEUU nº 3.947.339, un derivado de poliquetimina de una poliamina, tal como dietilentriamina o trietilentetraamina, se hace reaccionar con un poliepóxido. Cuando el producto de la reacción se neutraliza con un ácido y se dispersa en agua, se generan grupos amina primaria libres. Además, se forman productos equivalentes cuando el poliepóxido se hacer reaccionar con un exceso de poliaminas, tales como dietilentriamina y trietilentetraamina, y el exceso de poliamina se elimina mediante destilación al vacío de la mezcla de reacción. Estos productos se describen en las patentes de EEUU nº 3.663.389 y 4.116.900.

La resina electrodepositable iónica que contiene hidrógeno activo descrita anteriormente puede estar presente en los baños de electrodepósito utilizados en los procedimientos de la presente invención en cantidades que varían del 1% al 60% en peso, a menudo del 5% al 25%, basado en el peso total del baño de electrodepósito.

La fase resinosa de los baños de electrodepósito adecada para su uso en los procedimientos de la presente invención comprende además (b) un agente de curado adaptado para reaccionar con los grupos hidrógeno activos de la resina electrodepositable iónica (a) descrita justo anteriormente. Tanto los agentes de curado de poliisocianato orgánico bloqueado como los agentes de curado de aminoplastos son adecuados para su uso en la presente invención, aunque los isocianatos bloqueados generalmente se utilizan para el electrodepósito catódico.

Las resinas de aminoplastos, que se utilizan generalmente como agente de curado para el electrodepósito aniónico, son los productos de la condensación de aminas o amidas con aldehídos. Los ejemplos de aminas o amidas adecuadas son melamina, benzoguanamina, urea y compuestos similares. En general, el aldehído empleado es formaldehído, aunque pueden fabricarse productos a partir de otros aldehídos, tales como acetaldehído y furfural. Los productos de la condensación contienen grupos metilol o grupos alquilol similares dependiendo del aldehído concreto empleado. Preferiblemente, estos grupos metilol se eterifican mediante una reacción con un alcohol. Los diversos alcoholes empleados incluyen alcoholes monohidroxílicos que contienen de 1 a 4 átomos de carbono, tales como metanol, etanol, isopropanol y n-butanol, siendo preferido

el metanol. Las resinas de aminoplastos están disponibles en el mercado en Cytec con el nombre comercial de CYMEL, y en Solutia con el nombre comercial de RESIMENE.

Los agentes de curado de aminoplastos generalmente se utilizan junto con la resina electrodepositable aniónica que contiene hidrógeno activo en cantidades que varían de aproximadamente 5% a aproximadamente 60% en peso, preferiblemente de aproximadamente 20% a aproximadamente 40% en peso, basándose los porcentajes en el peso total de los sólidos de la resina en el baño de electrodepósito.

Generalmente, los agentes de curado para su uso en un electrodepósito catódico incluyen poliisocianatos orgánicos bloqueados. Los poliisocianatos pueden estar totalmente bloqueados, como se describe en la patente de EEUU nº 3.984.299, columna 1, líneas 1 a 68, columna 2 y columna 3, líneas 1 a 15, o parcialmente bloqueados y hacerse reaccionar con el esqueleto polimérico como se describe en la patente de EEUU nº 3.947.338, columna 2, líneas 65 a 68, columna 3 y columna 4, líneas 1 a 30. “Bloqueado” significa que los grupos isocianato se han hecho reaccionar con un compuesto de modo que el grupo isocianato bloqueado resultante es estable frente a hidrógenos activos a temperatura ambiente, pero reactivo con hidrógenos activos en el polímero formador de película a temperaturas elevadas habitualmente entre 90 ºC y 200 ºC.

Los poliisocianatos adecuados incluyen poliisocianatos aromáticos y alifáticos, incluyendo poliisocianatos cicloalifáticos, y los ejemplos representativos incluyen difenilmetan-4,4’-diisocianato (MDI), diisocianato de 2,4- o 2,6-tolueno (TDI), incluyendo sus mezclas, diisocianato de p-fenileno, diisocianatos de tetrametileno y hexametileno, diciclohexil-4,4’-diisocianato, diisocianato de isoforona, mezclas de fenilmetan-4,4’-diisocianato y polifenilisocianato de polimetileno. Pueden utilizarse poliisocianatos superiores, tales como triisocianatos, por ejemplo trifenilmetan-4,4’,4’’-triisocianato. También pueden utilizarse prepolímeros de isocianato preparados junto con polioles, tales como neopentilglicol y trimetilolpropano, y con polioles poliméricos, tales como policaprolactona dioles y trioles (proporción de equivalentes NCO/OH mayor que 1).

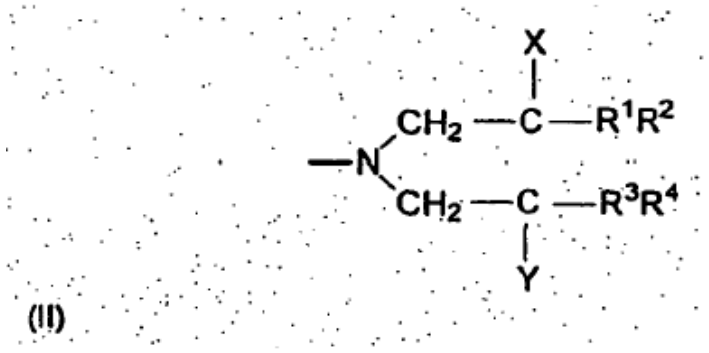
Los agentes de curado de poliisocianato generalmente pueden utilizarse junto con la resina electrodepositable catiónica que contiene hidrógeno activo en cantidades que varían del 5% al 60% en peso, y generalmente del 20% al 50% en peso, basándose los porcentajes en el peso total de los sólidos de la resina del baño de electrodepósito.

Las composiciones de revestimiento electrodepositables acuosas están en forma de una dispersión acuosa. El término “dispersión” es un sistema resinoso transparente, translúcido u opaco de dos fases, en el que la resina está en la fase dispersada y el agua está en la fase continua. El tamaño de partícula medio de la fase resinosa es en general menor que 1,0 y habitualmente menor que 0,5 μm (micrómetros), preferiblemente menor que 0,15 μm (micrómetros).

La concentración de la fase resinosa en el medio acuoso es al menos 1% y habitualmente del 2% al 60% en peso, basado en el peso total de la dispersión acuosa. Cuando las composiciones de la presente invención están en forma de concentrados de resina, en general tienen un contenido en sólidos de la resina que varía del 20% al 60% en peso, basado en el peso de la dispersión acuosa.

En una realización concreta de la presente invención, la composición de revestimiento electrodepositable es una composición resistente a la fotodegradación que comprende una fase resinosa que comprende: (1) una o más resinas que contienen grupos de sal de amina catiónica, que contienen hidrógeno activo, no gelificadas, que son electrodepositables sobre un cátodo, y (2) uno o más agentes de curado de poliisocianato alifático al menos parcialmente bloqueado. Los grupos de sal de amina de la resina catiónica (1) se derivan de grupos amina colgantes y/o terminales que tienen las siguientes estructuras (I o II):

(I) - NHR



(II)

en las que R representa H o alquilo C_1 a C_{18}; R^1, R^2, R^3 y R^4 son iguales o diferentes, y cada uno representa independientemente H o alquilo C_1 a C_4; y X e Y pueden ser iguales o diferentes, y cada uno representa independientemente un grupo hidroxilo o un grupo amino.

“Terminal y/o colgante” significa que los grupos amino primario y/o secundario están presentes como un sustituyente que cuelga o que está en la posición terminal del esqueleto polimérico o, como alternativa, es un sustituyente de grupo final de un grupo que cuelga y/o terminal del esqueleto polimérico. En otras palabras, los grupos amino a partir de los cuales se derivan los grupos de sal de amina catiónica no están dentro del esqueleto polimérico.

“Alquilo” significa grupos hidrocarburo monovalentes de alquilo y aralquilo, cíclicos o acíclicos, lineales o ramificados. Los grupos alquilo pueden estar no sustituidos o sustituidos con uno o más heteroátomos, por ejemplo, átomos que no son carbono ni hidrógeno, tales como uno o más átomos de oxígeno, nitrógeno o azufre.

Los grupos amino colgantes y/o terminales representados por las estructuras (I) y (II)

anteriores pueden derivarse de un compuesto seleccionado del grupo que consiste en amoniaco, metilamina, dietanolamina, diisopropanolamina, N-hidroxietiletilendiamina, dietilentriamina y sus mezclas. Uno o más de estos compuestos se hace reaccionar con uno o más de los polímeros descritos anteriormente, por ejemplo, un polímero de poliepóxido, en el que los grupos epoxi abren su anillo mediante una reacción con una poliamina, proporcionando con ello grupos amino terminales y grupos hidroxilo secundarios, o un polímero acrílico que tiene grupos funcionales epoxi derivados de monómeros etilénicamente insaturados con funcionalidad epoxi, tales como metacrilato de glicidilo.

En una realización concreta de la invención, el polímero que contiene un grupo de sal catiónica contiene grupos de sal de amina derivados de uno o más grupos amino colgantes y/o terminales que tienen la estructura (II) anterior, de forma que cuando la composición de revestimiento electrodepositable se electrodeposita y se cura, al menos dos grupos que retiran electrones (según se describe en detalle a continuación) se unen en la posición beta con relación a sustancialmente todos los átomos de nitrógeno presentes en el revestimiento electrodepositado curado. En otra realización de la invención, cuando la composición de revestimiento electrodepositable es electrodeposita y se cura, tres grupos que retiran electrones se unen en la posición beta con relación a sustancialmente todos los átomos de nitrógeno presentes en el revestimiento electrodepositado curado. “Sustancialmente todos” los átomos de nitrógeno presentes en el revestimiento electrodepositado curado significa al menos 65%, y generalmente 90% de todos los átomos de nitrógeno presentes en el revestimiento electrodepositado curado que se derivan de la amina utilizada para formar los grupos de sal de amina catiónica.

Tal como se analiza a continuación, los grupos que retiran electrones a los cuales se hace referencia en la presente se forman mediante la reacción de un agente de curado de poliisocianato con los grupos amino y/o hidroxilo colgantes y/o terminales representados por X e Y en la estructura (II) que están unidos en la posición beta con relación al átomo de nitrógeno representado en esta estructura. La cantidad de nitrógeno de amina libre o no unido presente en una película libre curada de la composición electrodepositable puede determinarse como sigue. La película de revestimiento libre curada puede triturarse criogénicamente y disolverse con ácido acético, y después valorarse potenciométricamente con ácido perclórico acetoso para determinar el contenido en bases total de la muestra. El contenido en amina primaria de la muestra puede determinarse mediante la reacción de la amina primaria con salicilaldehído para formar una azometina no valorable. Entonces, cualquier amina secundaria y terciaria sin reaccionar puede determinarse mediante una valoración potenciométrica con ácido perclórico. La diferencia entre la basicidad total y esta valoración representa la amina primaria. El contenido en amina terciaria de la muestra puede determinarse mediante una valoración potenciométrica con ácido perclórico

después de la reacción de la amina primaria y secundaria con anhídrido acético para formar las correspondientes amidas.

En una realización de la presente invención, los grupos amino terminales tienen la estructura (II), en la que X e Y comprenden grupos amino primarios, por ejemplo, el grupo amino se deriva de la dietilentriamina. Debe entenderse que, en este caso, antes de la reacción con el polímero, los grupos amino primario pueden bloquearse, por ejemplo, mediante una reaccion con una cetona, tal como metil etil cetona, para formar la diquetimina. Estas quetiminas se describen en la patente de EEUU nº 4.104.147, columna 6, línea 23 a columna 7, línea 23. Los grupos quetimina pueden descomponerse tras dispersar el producto de la reaccion de amina-epoxi en agua, proporcionando con ello grupos amina primaria libres como sitios para la reacción de curado.

Pueden introducirse cantidades pequeñas (por ejemplo, una cantidad que puede representar menos o igual que 5% del nitrógeno de amina total presente en la composición) de aminas, tales como mono-, di- o trialquilaminas, y aminas de arilalquilo mixtas que no contengan grupos hidroxilo, o aminas sustituidas con grupos distintos de hidroxilo, con la condición de que la inclusión de dichas aminas no afecte de modo negativo a la resistencia a la fotodegradación del revestimiento electrodepositado curado. Los ejemplos específicos incluyen monoetanolamina, N-metiletanolamina, etilamina, metiletilamina, trietilamina, N-bencilmetilamina, dicocoamina y N,N-dimetilciclohexilamina.

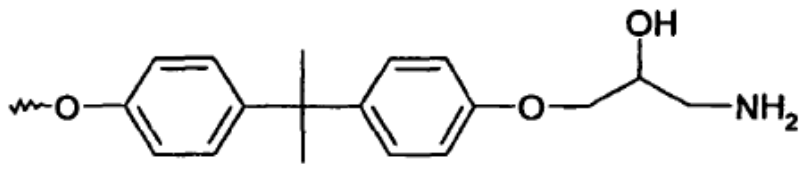
La reacción de las aminas descritas anteriormente con grupos epóxido sobre el polímero tiene lugar tras mezclar la amina y el polímero. La amina puede añadirse al polímero o viceversa. La reacción puede realizarse con los productos puros o en presencia de disolvente adecuado, tal como metil isobutil cetona, xileno, o 1-metoxi-2-propanol. La reacción en general es exotérmica y puede desearse un enfriamiento. Sin embargo, puede realizarse un calentamiento hasta una temperatura moderada de aproximadamente 50 ºC a 150 ºC para acelerar la reacción.

El polímero que contiene un grupo de sal catiónica, que contiene hidrógeno activo, utilizado en la composición electrodepositable se prepara a partir de componentes seleccionados para maximizar la resistencia a la fotodegradación del polímero y la composición electrodepositada curada resultante. Sin querer limitarse a ninguna teoría, se cree que la resistencia a la fotodegradación (es decir, la resistencia a la degradación por luz visible y ultravioleta) del revestimiento electrodepositado curado puede correlacionarse con la colocación y la naturaleza de los grupos catiónicos que contienen nitrógeno utilizados para la dispersión de la resina que contiene un grupo de sal de amina catiónica, que contiene hidrógeno activo.

Para los objetivos de la presente invención, las aminas a partir de las cuales se derivan los grupos amino colgantes y/o terminales comprenden grupos amina primaria y/o secundaria, de forma que los hidrógenos activos de dichas aminas serán consumidos por una reacción con el

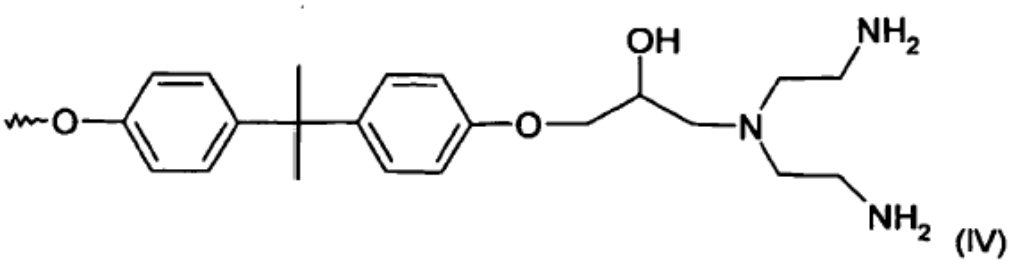
agente de curado de poliisocianato alifático al menos parcialmente bloqueado, para formar grupos o enlaces urea durante la reacción de curado. Los grupos urea formados durante la reacción de curado parecen no tener una influencia negativa significativa sobre la resistencia a la fotodegradación del revestimiento electrodepositado curado.

En una realización de la presente invención, un polímero de poliepóxido puede "desfuncionalizarse" con un exceso de amoniaco, produciendo un polímero que comprende una o más de la siguientes unidades estructurales (III). Posteriormente, pueden formarse grupos de sales catiónicas mezclando dicho polímero con un ácido solubilizante adecuado para estimular la dispersión en agua.



(III)

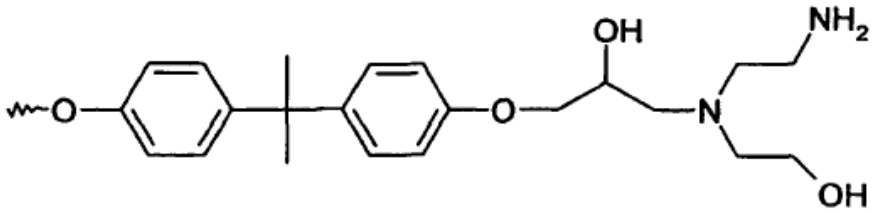
En una realización alternativa de la presente invencion, el polímero catiónico (1) puede comprender un polímero de poliepóxido que tiene grupos amino colgantes y/o terminales que comprenden grupos amina primaria a partir de los cuales pueden formarse sales de amina catiónica. Este polímero puede prepararse, por ejemplo, haciendo reaccionar dietilentriamina bis-quetamina con un polímero que contiene un grupo epoxi, seguido de una hidrólisis para descomponer la quetimina. Este polímero puede comprender una o más de las siguientes unidades estructurales (IV):



(IV)

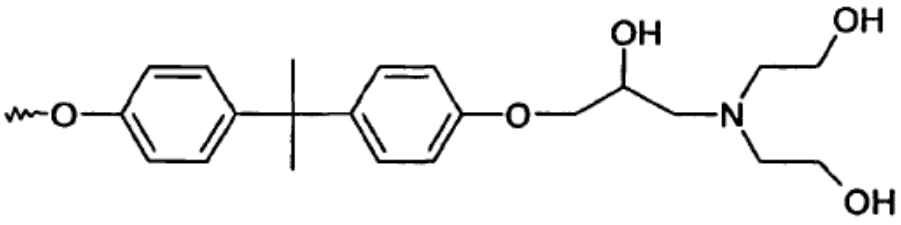
Resultó sorprendente descubrir que, a pesar de la presencia de nitrógeno terciario en esta unidad estructural, las composiciones electrodepositadas que comprenden dichos polímeros muestra mejor resistencia a la fotodegradación. Sin querer limitarse a ninguna teoría, se cree que esto es debido a la formación, durante la reacción de curado con el agente de curado de poliisocianato, de dos grupos de retiran electrones fuertes (en este caso, grupos urea) unidos en la posición beta con relación al nitrógeno terciario.

De forma similar, se descubrió que los polímeros que comprenden otras unidades estructurales que tienen grupos reactivos con isocianato en la posición beta con relación al átomo de nitrógeno también muestran una resistencia a la fotodegradación similar. Estos polímeros pueden comprender, por ejemplo, las siguientes unidades estructurales (V) y (VI):



(V)

o

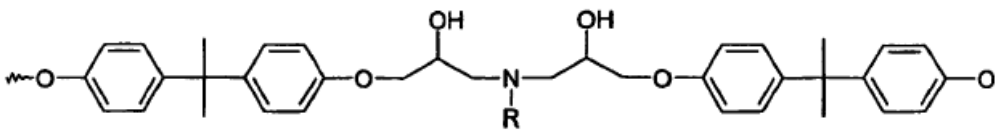


(VI)

Tras la reacción de los polímeros que tienen una o más de las unidades estructurales (VI) con el agente de curado de poliisocianato, se forman grupos uretano que retiran electrones en la posición beta con respecto a los átomos de nitrógeno terciarios que se derivan de los grupos amino colgantes y/o terminales. De modo similar, tras la reacción de los polímeros que tienen una o más unidades estructurals (V) con el agente de curado de poliisocianato se forman grupos urea y uretano que retiran electrones en la posición beta con relación a los átomos de nitrógeno terciarios derivados de los grupos amino colgantes y/o terminales.

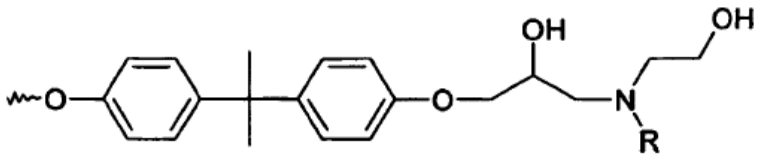
Tal como se emplea en la presente, un “grupo que retira electrones” significa un grupo (por ejemplo, un grupo uretano o urea) que tiende a retirar electrones o carga electronegativa del átomo de nitrógeno de amina, haciendo con ello que el nitrógeno de amina sea menos básico. Estos grupos que retiran electrones pueden derivarse de la reacción del agente de curado de poliisocianato con los grupos hidroxilo y/o amino, representados por X e Y en la estructura (II) anterior, que son colgantes y/o son terminales en la resina. Además, debe entenderse que, para los objetivos de la presente invención, los grupos uretano derivados de la reacción del agente de curado de poliisocianato y los grupos hidroxilo a lo largo del esqueleto polimérico y/o los grupos hidroxilo secundarios que se forman tras la apertura del anillo de un grupo epoxi, no pretenden estar dentro del significado de la expresión “grupo o grupos que retiran electrones”.

Se ha descubierto que los polímeros que comprenden principalmente unidades estructurales tales como las unidades estructurales (VII) y/o (VIII) que aparecen a continuación, en las que R representa un grupo alquilo no sustituido, muestran una resistencia a la fotodegradación significativamente menor, comparados con los polímeros analizados justo anteriormente. Sin querer limitarse por la teoría, se cree que la menor resistencia a la fotodegradación de dichos polímeros que comprenden principalmente unidades estructurales (VII) y/o (VIII) puede atribuirse al hecho de que los nitrógenos básicos están presentes en el esqueleto polimérico (y no están colgantes y/o terminales con respecto al esqueleto polimérico) y/o no reaccionan con el agente de curado de poliisocianato para generar dos grupos que retiran electrones en la posición beta con relación al grupo amina básico.



(VII)

y/o



(VIII)

Los expertos en la técnica pueden inferir, a partir de la respuesta al curado en general peor de los compuestos epoxídicos catiónicos que contienen una preponderancia de unidades estructurales (VII) y (VIII), que los grupos hidroxilo beta con respecto a los grupos fenoxi sobre el esqueleto de (VII) y cerca del final de la unidad estructural (VIII) no participan de modo eficaz en el curado, es decir, no se convierten completamente en grupos uretano que retiran electrones durante la etapa de curado. Además, debe advertirse que el grado de consumo del nitrógeno básico mediante la reacción con un agente de curado de poliisocianato puede medirse mediante valoración de la composición electrodepositable criogénicamente triturada después de la etapa de curado según se describió anteriormente.

Si se desea puede incluirse una pequeña cantidad de un polímero o polímeros que tengan las unidades estructurales (VII) y/o (VIII) en las composiciones de revestimiento electrodepositables de la presente invención, con la condición de que dichos polímeros no estén presentes en una cantidad suficiente para afectar negativamente a la resistencia a la fotodegradación del revestimiento electrodepositado curado.

El polímero que contiene un grupo amino terminal y que contiene hidrógeno activo se hace catiónico y dispersable en agua mediante una neutralización al menos parcial con un ácido. Los ácidos adecuados incluyen ácidos orgánicos e inorgánicos, tales como ácido fórmico, ácido acético, ácido láctico, ácido fosfórico, ácido dimetilolpropiónico y ácido sulfámico. Pueden utilizarse mezclas de ácidos. El grado de neutralización varía según el producto de la reacción concreto implicado. Sin embargo, debe utilizarse el suficiente ácido para dispersar la composición electrodepositable en agua. Generalmente, la cantidad de ácido utilizada proporciona al menos 30% de la neutralización teórica total. El exceso de ácido también puede utilizarse más allá de la cantidad requerida para 100% de neutralización teórica total.

El grado de formación de grupos de sal catiónica debe ser tal que cuando el polímero se mezcla con un medio acuoso y los otros ingredientes, se forme una dispersión estable de la composición electrodepositable. Una “dispersión estable” significa una dispersión que no se sedimenta o que puede redispersarse con facilidad si se produce algo de sedimentación. Además, la dispersión debe tener un carácter catiónico suficiente para que las partículas dispersadas migren

hacia un cátodo y se electrodepositen sobre él cuando se establezca un potencial eléctrico entre un ánodo y un cátodo sumergidos en la dispersión acuosa.

En general, el polímero catiónico no está gelificado y contiene de aproximadamente 0,1 a 3,0, preferiblemente de aproximadamente 0,1 a 0,7 miliequivalentes de grupos de sal catiónica por gramo de sólidos del polímero.

Los hidrógenos activos asociados con el polímero catiónico incluyen cualquier hidrógeno activo que sea reactivo con los isocianatos dentro del intervalo de temperatura de aproximadamente 93 ºC a 204 ºC, preferiblemente de aproximadamente 121 ºC a 177 ºC. Generalmente, los hidrógenos activos se seleccionan del grupo que consiste en hidroxilo y amino primario y secundario, incluyendo grupos mixtos, tales como hidroxilo y amino primario. Preferiblemente, el polímero tendrá un contenido en hidrógeno activo de aproximadamente 1,7 a 10 miliequivalentes, más preferiblemente de aproximadamente 2,0 a 5 miliequivalentes de hidrógeno activo por gramo de sólidos del polímero.

El polímero que contiene un grupo de sal catiónica puede estar presente en la composición electrodepositable resistente a la fotodegradación utilizada en los procedimientos de la presente invención en una cantidad que varía del 20% al 80%, a menudo del 30% al 75% en peso, y generalmente de 50% al 70% en peso, basado en el peso combinado total de sólidos de resina del polímero que contiene un grupo de sal catiónica y el agente de curado.

Tal como se mencionó anteriormente, la fase resinosa de la composición de revestimiento electrodepositable resistente a la fotodegradación comprende además un agente de curado (2) adaptado para que reaccione con los grupos hidrógeno activo de la resina electrodepositable catiónica descrita justo anteriormente. En una realización de la presente invención, el agente de curado comprende uno o más poliisocianatos alifáticos al menos parcialmente bloqueados. En esta realización, puede incluirse una cantidad pequeña (es decir, menor que 10%, preferiblemente menor que 5% en peso de los sólidos de resina totales del agente de curado presente en la composición) de poliisocianato aromático, con la condición de que el poliisocianato aromático no esté presente en una cantidad suficiente para afectar de modo perjudicial a la resistencia a la fotodegradación de la composición electrodepositada curada.

Los poliisocianatos alifáticos pueden estar totalmente bloqueados como se describe en la patente de EEUU nº 3.984.299, columna 1, líneas 1 a 68, columna 2 y columna 3, líneas 1 a 15, o parcialmente bloqueados y hacerse reaccionar con el esqueleto polimérico como se describe en la patente de EEUU nº 3.947.338, columna 2, líneas 65 a 68, columna 3 y columna 4, líneas 1 a 30. En una realización de la presente invención, el agente de curado de poliisocianato es un poliisocianato totalmente bloqueado sustancialmente sin grupos isocianato libres.

Generalmente se emplean diisocianatos, aunque pueden utilizarse poliisocianatos

superiores en lugar de diisocianatos o en combinación con éstos. Los ejemplos de poliisocianatos alifáticos adecuados para su uso como agentes de curado incluyen poliisocianatos cicloalifáticos y aralifáticos, tales como diisocianato de 1,6-hexametileno, diisocianato de isoforona, bis(isocianatociclohexil)metano, diisocianato de 1,6-hexametileno polimérico, diisocianato de isoforona trimerizado, diisocianato de norbornano y sus mezclas. En una realización concreta de la presente invención, el agente de curado comprende un poliisocianato totalmente bloqueado seleccionado de un diisocianato de 1,6-hexametileno polimérico, diisocianato de isoforona y sus mezclas. En otra realización de la presente invención, el agente de curado de poliisocianato comprende un trímero totalmente bloqueado de diisocianato de hexametileno, tal como Desmodur N3300®, de Bayer Corporation.

En una realización de la presente invención, el agente de curado de poliisocianato alifático está al menos parcialmente bloqueado con al menos un agente de bloqueo seleccionado de un 1,2-alcandiol, por ejemplo 1,2-propandiol, un 1,3-alcandiol, por ejemplo 1,3-butandiol, un alcohol bencílico, por ejemplo alcohol de bencilo, un alcohol alílico, por ejemplo alcohol de alilo, caprolactama, una dialquilamina, por ejemplo dibutilamina, y sus mezclas. En otra realización de la presente invención, el agente de curado de poliisocianato alifático está al menos parcialmente bloqueado con al menos un 1,2-alcandiol que tiene tres o más átomos de carbono, por ejemplo 1,2-butandiol.

Si se desea, el agente de bloque puede comprender además pequeñas cantidades de otros agentes de bloqueo muy conocidos, tales como un compuesto fenólico o de alquil monoalcohol alifático, cicloalifático o aromático incluyendo, por ejemplo, alcoholes alifáticos inferiores, tales como metanol, etanol y n-butanol; alcoholes cicloalifáticos, tales como ciclohexanol; alquil alcoholes aromáticos, tales como fenilcarbinol y metilfenilcarbinol; y compuestos fenólicos, tales como el propio fenol y fenoles sustituidos, en los que los sustituyentes no afecten a operaciones de revestimiento, tales como cresol y nitrofenol. También pueden utilizarse éteres glicólicos y glicolaminas como agentes de bloqueo. Los éteres de glicol adecuados incluyen etilenglicol butil éter, dietilenglicol butil éter, etilenglicol metil éter y propilenglicol metil éter. Otros agentes de bloqueo adecuados incluyen oximas, tales como metil etil cetoxima, acetona oxima y ciclohexanona oxima. Tal como se mencionó anteriormente, estos agentes de bloqueo convencionales pueden utilizarse en cantidades pequeñas, con la condición de que no estén presentes en cantidades suficientes para afectar de modo perjudicial a la resistencia a la fotodegradación de la composición electrodepositada curada.

El agente de curado de poliisocianato al menos parcialmente bloqueado (2) puede estar presente en la composición electrodepositable resistente a la fotodegradación utilizada en los procedimientos de la presente invención en una cantidad que varía del 80% al 20%, a menudo del

75% al 30%, y generalmente del 70% al 50% en peso, basado en el peso combinado total de los sólidos de resina del polímero que contiene un grupo de sal catiónica y el agente de curado.

Las composiciones de revestimiento de electrodepósito resistentes a la fotodegradación adecuadas se describen en el documento U.S. A-2003-0054193.

Cualquiera de las composiciones de revestimiento electrodepositables para su uso en los procedimientos de la presente invención generalmente comprende además otros ingredientes opcionales. Por ejemplo, el ligante resinoso se dispersa en un medio acuoso que comprende principalmente agua. Además del agua, el medio acuoso puede contener un disolvente coalescente, por ejemplo, hidrocarburos, alcoholes, ésteres, éteres y cetonas, tales como isopropanol, butanol, 2-etilhexanol, isoforona, 2-metoxipentatona, etilen- y propilenglicol, y los éteres monoetílicos, monobutílicos y monohexílicos del etilenglicol. Una composición de pigmentos, por ejemplo las descritas a continuación haciendo referencia a las composiciones de revestimiento de base, y si se desea diversos aditivos, tales como tensioactivos, agentes humectantes o catalizadores, pueden incluirse en la dispersión. Otros ingredientes pueden incluir materiales inhibidores de la corrosión, por ejemplo compuestos de metales de tierras raras, tales como sales orgánicas e inorgánicas solubles e insolubles de metales de tierras raras tales como, entre otros, itrio, bismuto, circonio y wolframio. Además, pueden incluirse estabilizantes lumínicos de amina impedida y/o absorbentes de luz ultravioleta en las composiciones de revestimiento electrodepositables.

En los procedimientos de la presente invención, cualquiera de las composiciones electrodepositables curables descritas anteriormente pueden depositarse electroforéticamente sobre al menos una porción de uno cualquiera de una diversidad de sustratos electroconductores, incluyendo diversos sustratos metálicos. Los sustratos metálicos adecuados pueden incluir metales ferrosos y metales no ferrosos. Los metales ferrosos adecuados incluyen hierro, acero y sus aleaciones. Los ejemplos no limitantes de materiales de acero útiles incluyen acero laminado en frío, acero galvanizado (es decir, revestido con cinc), acero electrogalvanizado, acero inoxidable, acero decapado, aleaciones de cinc-aluminio GALVAN-NEAL®, GALVALUME® y GALVAN® revestidas sobre acero, y sus combinaciones. Los metales no ferrosos útiles incluyen materiales revestidos con carbono conductor, aluminio, cobre, cinc, magnesio y sus aleaciones. El acero laminado en frío también es adecuado cuando se pretrata con una disolución, tal como una disolución de fosfato metálico, una disolución acuosa que contiene al menos un metal del grupo IIIB o IVB, una disolución de organofosfato, una disolución de organofosfonato y combinaciones de los anteriores, como se analiza a continuación. También pueden utilizarse combinaciones o materiales compuestos de metales ferrosos y no ferrosos.

En una realización, el procedimiento de la presente invención comprende además la etapa

de formar un revestimiento base sobre la capa de revestimiento de electrodeposición depositando una composición de revestimiento base curable acuosa directamente sobre al menos una porción de la capa de revestimiento de electrodeposición. La composición de revestimiento base comprende generalmente una composición de revestimiento base acuosa tal como cualquiera de las composiciones de revestimiento base acuosas muy conocidas en la técnica.

Tal como se emplea en la presente, aplicar una composición “sobre” o “directamente sobre” al menos una porción de un sustrato o una capa de revestimiento previamente formada significa que la composición se aplica sobre el sustrato o la capa de revestimiento y está en contacto con la superficie del sustrato o de la capa de revestimiento, sin una capa o capas intermedias.

Las composiciones de revestimiento base acuosas útiles en los procedimientos de la presente invención comprenden (i) un ligante resinoso que comprende un polímero según se definió anteriormente que comprende generalmente grupos funcionales reactivos; y (ii) una composición de pigmentos que comprende uno o más pigmentos potenciadores del color y/o potenciadores de efectos dispersados en el ligante resinoso (i); y (iii) una dispersión acuosa de un polímero reticulado incorporada. El polímero puede actuar como polímero formador de película principal de la composición de revestimiento base, puede actuar como vehículo de trituración del pigmento, o ambos.

El polímero que comprende el primer ligante de resina (o el segundo ligante resinoso como se describe a continuación) (i) se selecciona del grupo que consiste en un polímero acrílico, un polímero de poliéster, un polímero de poliuretano, un polímero de poliéter, un polímero de poliepóxido, un polímero que contiene silicio, sus mezclas y sus copolímeros, por ejemplo, ligantes resinosos “híbridos” tales como un polímero preparado copolimerizando uno o más monómeros etilénicamente insaturados (tales como cualquiera de los descritos a continuación) en presencia de un polímero de poliéster (según se describe en detalle a continuación). Tal como se emplea en la presente, los “polímeros que contienen silicio” significa un polímero que comprende una o más unidades -SiO- en el esqueleto. Estos polímeros con base de silicio pueden incluir polímeros híbridos, tales como los que comprenden bloques poliméricos orgánicos con una o más unidades -SiO- en el esqueleto. El ligante resinoso (i) también comprende habitualmente un agente de curado que tiene grupos funcionales reactivos con los grupos funcionales del polímero formador de película.

El polímero puede comprender al menos un grupo funcional reactivo seleccionado de un grupo hidroxilo, un grupo carboxilo, un grupo isocianato, un grupo isocianato bloqueado, un grupo amina primaria, un grupo amina secundaria, un grupo amida, un grupo carbamato, un grupo urea, un grupo uretano, un grupo vinilo, un grupo éster insaturado, un grupo maleimida, un grupo

fumarato, un grupo anhídrido, un grupo hidroxilalquilamida, un grupo epoxi y mezclas de dichos grupos. Por ejemplo, los polímeros que contienen un grupo hidroxilo adecuado pueden incluir polioles acrílicos, polioles de poliéster, polioles de poliuretano, polioles de poliéter y sus mezclas.

El polímero acrílico que contiene un grupo hidroxilo y/o un grupo carboxilo adecuado puede prepararse a partir de monómeros etilénicamente insaturados polimerizables, y son generalmente copolímeros del ácido (met)acrílico y/o ésteres hidroxialquílicos del ácido (met)acrílico con uno o más monómeros etilénicamente insaturados polimerizables, tales como ésteres alquílicos del ácido (met)acrílico, incluyendo (met)acrilato de metilo, (met)acrilato de etilo, (met)acrilato de butilo y acrilato de 2-etilhexilo, y compuestos aromáticos de vinilo, tales como estireno, alfa-metilestireno, y viniltolueno. Tal como se emplea en la presente, "(met)acrilato" y términos similares pretenden incluir el acrilato y el metacrilato.

En una realización de la presente invención, el polímero acrílico puede prepararse a partir de monómeros con funcionalidad beta-hidroxiéster etilénicamente insaturados. Estos monómeros pueden derivarse de la reacción de un monómero con funcionalidad ácido etilénicamente insaturado, tal como un ácido monocarboxílico, por ejemplo, ácido acrílico, y un compuesto epoxídico que no participa en la polimerización iniciada por radicales libres con el monómero ácido insaturado. Los ejemplos de dichos compuestos epoxídicos incluyen glicidil éteres y ésteres. Los glicidil éteres adecuados incluyen glicidil éteres de alcoholes y fenoles, tales como butil glicidil éter, octil glicidil éter, fenil glicidil éter y similares. Los glicidil éteres adecuados incluyen los que se encuentran disponibles en el mercado en Shell Chemical Company, con el nombre comercial de CARDURA E; y de Exxon Chemical Company, con el nombre comercial de GLYDEXX-10. Como alternativa, los monómeros con funcionalidad beta-hidroxiéster pueden prepararse a partir de un monómero con funcionalidad epoxi etilénicamente insaturado, por ejemplo (met)acrilato de glicidilo y alil glicidil éter, y un ácido carboxílico saturado, tal como un ácido monocarboxílico saturado, por ejemplo ácido isoesteárico.

Los grupos con funcionalidad epoxi pueden incorporarse al polímero preparado a partir de monómeros etilénicamente insaturados polimerizables mediante la copolimerización de un monómero que contiene un grupo oxirano, por ejemplo (met)acrilato de glicidilo y alil glicidil éter, con otros monómeros etilénicamente insaturados polimerizables, tales como los analizados anteriormente. La preparación de dichos polímeros acrílicos con funcionalidad epoxi se describe en detalle en la patente de EEUU nº 4.001.156, en las columna 3 a 6.

Los grupos funcionales carbamato pueden incorporarse al polímero preparado a partir de monómeros etilénicamente insaturados polimerizables mediante la copolimerización, por ejemplo, de los monómeros etilénicamente insaturados descritos anteriormente con un monómero de vinilo con funcionalidad carbamato, tal como un éster alquílico con funcionalidad carbamato del ácido

metacrílico. Los ésteres alquílicos con funcionalidad carbamato útiles pueden prepararse haciendo reaccionar, por ejemplo, un carbamato de hidroxialquilo, tal como el producto de la reacción de amoniaco y carbonato de etileno o carbonato de propileno, con anhídrido metacrílico. Otros monómeros de vinilo con funcionalidad carbamato útiles incluyen, por ejemplo, el producto de la reacción de metacrilato de hidroxietilo, diisocianato de isoforona, y metanol. Pueden utilizarse otros monómeros de vinilo con funcionalidad carbamato, tales como el producto de la reacción de metacrilato de hidroxietilo, diisocianato de isoforona y carbamato de hidroxipropilo; o el producto de la reacción de metacrilato de hidroxipropilo, diisocianato de isoforona y metanol. Pueden utilizarse otros monómeros de vinilo con funcionalidad carbamato, tales como el producto de la reacción del ácido isociánico (HNCO) con un monómero acrílico o metacrílico con funcionalidad hidroxi, tal como acrilato de hidroxietilo, y los descritos en la patente de EEUU nº 3.479.328. Los grupos funcionales carbamato también pueden incorporarse en el polímero acrílico haciendo reaccionar un polímero acrílico con funcionalidad hidroxilo con un carbamato de alquilo de bajo peso molecular, tal como carbamato de etillo. Los grupos carbamato colgantes también pueden incorporarse en el polímero acrílico mediante una reacción de “transcarbamoilación”, en la que un polímero acrílico con funcionalidad hidroxilo se hace reaccionar con un carbamato de bajo peso molecular derivado de un alcohol o un glicol éter. Los grupos carbamato se intercambian con los grupos hidroxilo produciendo el polímero acrílico con funcionalidad carbamato y el alcohol o gicol éter original. Además, los polímeros acrílicos con funcionalidad hidroxilo pueden hacerse reaccionar con ácido isociánico para proporcionar grupos carbamato colgantes. De forma similar, los polímeros acrílicos con funcionalidad hidroxilo pueden hacerse reaccionar con urea para proporcionar grupos carbamato colgantes.

Los polímeros preparados a partir de monómeros etilénicamente insaturados polimerizables pueden prepararse mediante técnicas de polimerización en disolución, que son muy conocidas por los expertos en la técnica en presencia de catalizadores adecuados, tales como peróxidos orgánicos o compuestos azoicos, por ejemplo, peróxido de benzoílo o N,N-azobis(isobutilonitrilo). La polimerización puede realizarse en una disolución orgánica en la que los monómeros sean solubles mediante técnicas convencionales en la técnica. Como alternativa, estos polímeros pueden prepararse mediante técnicas de polimerización en dispersión o emulsión acuosa, que son muy conocidas en la técnica. La proporción de reactivos y las condiciones de reacción se seleccionan para producir un polímero acrílico con la funcionalidad colgante deseada.

Los polímeros de poliéster también son útiles en las composiciones de revestimiento de la invención como el polímero formador de película. Los polímeros de poliéster útiles incluyen generalmente los productos de la condensación de alcoholes polihidroxílicos y ácidos policarboxílicos. Los alcoholes polihidroxílicos adecuados pueden incluir etilenglicol, neopentilglicol,

trimetilolpropano, y pentaeritritol. Los ácidos policarboxílicos adecuados pueden incluir ácido adípico, ácido 1,4-ciclohexildicarboxílico, y ácido hexahidroftálico. Además de los ácidos policarboxílicos mencionados anteriormente, pueden utilizarse equivalentes funcionales de los ácidos, tales como anhídridos, cuando existan, o ésteres de alquilo inferior de los ácidos, tales como los ésteres metílicos. Además, pueden utilizarse pequeñas cantidades de ácidos monocarboxílicos, tales como ácido esteárico. La proporción de reactivos y las condiciones de reacción se seleccionan para producir un polímero de poliéster con la funcionalidad colgante deseada, es decir, una funcionalidad carboxilo o hidroxilo.

Por ejemplo, los poliésteres que contienen un grupo hidroxilo pueden prepararse haciendo reaccionar un anhídrido de un ácido dicarboxílico, tal como anhídrido hexahidroftálico, con un diol, tal como neopentilglicol, en una proporción molar de 1:2. Cuando se desee aumentar el secado al aire deben utilizarse ácidos grasos de aceites secantes adecuados que incluyen los derivados de aceite de linaza, aceite de soja, aceite de bogol, aceite de ricino deshidratado o aceite de tung.

Los poliésteres con funcionalidad carbamato pueden prepararse formando primero un carbamato de hidroxialquilo que puede hacerse reaccionar con los poliácidos y polioles utilizados para formar el poliéster. Como alternativa, pueden incorporarse grupos funcionales carbamato terminales al poliéster haciendo reaccionar ácido isociánico con un poliéster con funcionalidad hidroxi. Además, la funcionalidad carbamato puede incorporarse en el poliéster haciendo reaccionar un poliéster de hidroxilo con una urea. Además, pueden incorporarse grupos carbamato en el poliéster mediante una reacción de transcarbamoilación. La preparación de poliéstes que contienen funcionalidades carbamato adecuados se describe en la patente de EEUU nº 5.593.733, en la columna 2, línea 40 a columna 4, línea 9, incorporada en la presente por referencia.

En una realización de la presente invención, la primera composición de revestimiento base puede comprender menos del 50% en peso, puede comprender menos del 40% en peso, y puede comprender menos del 30% en peso de una resina híbrida preparada copolimerizando uno o más monómeros etilénicamente insaturados polimerizables, tales como cualquiera de los analizados previamente con respecto a los polímeros acrílicos, en presencia de uno o más polímeros de poliéster, tales como los descrito justo anteriormente.

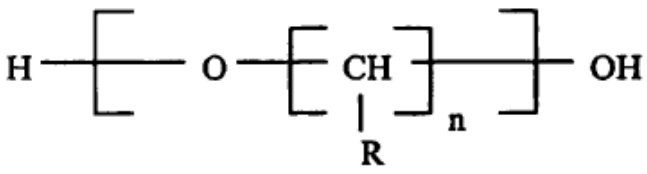
Los polímeros de poliuretano que contienen grupos hidroxilo o isocianato terminales también pueden utilizarse como polímero (d) en las composiciones de revestimiento de la invención. Los polioles de poliuretano o los poliuretanos terminados con NCO que pueden utilizarse son los preparados haciendo reaccionar polioles, incluyendo polioles poliméricos, con poliisocianatos. Las poliureas que contienen grupos amina primaria y/o secundaria o isocianato terminales que también se pueden utilizar son las preparadas haciendo reaccionar poliaminas, incluyendo poliaminas poliméricas, con poliisocianatos. La proporción de equivalentes de

hidroxilo/isocianato o amina/isocianato se ajusta y se seleccionan las condiciones de reacción para obtener los grupos terminales deseados. Los ejemplos de poliisocianatos adecuados incluyen los descritos en la patente de EEUU nº 4.046.729 en la columna 5, línea 26 a la columna 6, línea 28. Los ejemplos de polioles adecuados incluyen los descritos en la patente de EEUU nº 4.046.729 en la columna 7, línea 52 a la columna 10, línea 35. Los ejemplos de poliaminas adecuadas incluyen las descritas en la patente de EEUU nº 4.046.729 en la columna 6, línea 61 a la columna 7, línea 32, y en la patente de EEUU nº 3.799.854 en la columna 3, líneas 13 a 50.

Los grupos funcionales carbamato pueden introducirse en los polímeros de poliuretano haciendo reaccionar un poliisocianato con un poliéster que tiene una funcionalidad hidroxilo y que contiene grupo carbamato colgantes. Como alternativa, el poliuretano puede prepararse haciendo reaccionar un poliisocianato con un poliéster de poliol y un carbamato de hidroxialquilo o ácido isociánico como reactivos separados. Los ejemplos de poliisocianatos adecuados son los isocianatos aromáticos, tales como diisocianato de 4,4'-difenilmetano, diisocianato de 1,3-fenileno y diisocianato de tolueno, y poliisocianatos alifáticos, tales como diisocianato de 1,4-tetrametileno y diisocianato de 1,6-hexametileno. También pueden emplearse diisocianatos cicloalifáticos, tales como diisocianato de 1,4-ciclohexilo y diisocianato de isoforona.

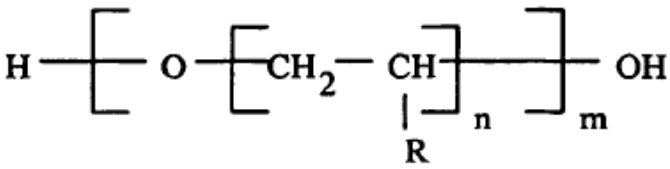
Los ejemplos de polioles de poliéter incluyen polioles de polialquilén éter, tales como los que tienen las siguientes fórmulas estructurales (IX) o (X):

(IX)



o

(X)



en las que el sustituyente R es hidrógeno o un grupo alquilo inferior que contiene de 1 a 5 átomos de carbono, incluyendo sustituyentes mixtos, y n tiene un valor que varía generalmente de 2 a 6, y m tiene un valor que varía de 8 a 100 o mayor. Los ejemplos de polioles de polialquilén éter incluyen poli(oxitetrametilen)glicoles, poli(oxitetraetilen)glicoles, poli(oxi-1,2-

propilen)glicoles, y poli(oxi-1,2-butilen)glicoles.

También son útiles los polioles de poliéter formados a partir de la oxialquilación de diversos polioles, por ejemplo, glicoles, tales como etilenglicol, 1,6-hexandiol, bisfenol A y similares, u otros polioles superiores, tales como trimetilolpropano, pentaeritritol y similares. Pueden prepararse polioles de funcionalidad superior que pueden utilizarse como se indica, por ejemplo, mediante la oxialquilación de compuestos, tales como sacarosa o sorbitol. Un procedimiento de oxialquilación utilizado habitualmente es la reacción de un poliol con un óxido de alquileno, por ejemplo óxido de propileno o etileno, en presencia de un catalizador ácido o básico. Los ejemplos específicos de poliéteres incluyen los comercializados con los nombres TERATHANE y TERACOL, disponibles en E.I. Du Pont de Nemours and Company, Inc.

También pueden utilizarse poliepóxidos tales como los descritos a continuación con respecto al agente de curado (descrito a continuación).

En una realización concreta de la presente invención, el ligante resinoso (i) comprende un polímero de poliuretano que tiene un peso molecular numérico medio (Pn) de al menos 2000. El peso molecular numérico medio del polímero de poliuretano puede variar de 2.000 a 500.000, generalmente de 3.000 a 200.000.

El polímero formador de película puede estar presente en las composiciones de revestimiento base en una cantidad de al menos 2% en peso, habitualmente al menos 5% en peso, y generalmente al menos 10% en peso, basado en el peso de los sólidos de resina totales en la composición de revestimiento base. Además, el polímero que tiene grupos funcionales reactivos puede estar presente en las composiciones de revestimiento base de la invención en una cantidad menor que 80% en peso, normalmente menor que 60% en peso, y generalmente menor que 50% en peso, basado en el peso de los sólidos de resina totales en la composición de revestimiento. La cantidad de polímero formador de película presente en las composiciones de revestimiento base de la presente invención puede variar entre cualquier combinación de estos valores que incluyan los valores indicados.

Tal como se mencionó anteriormente, además del polímero que contiene un grupo funcional, las composiciones de revestimiento base utilizadas en los procedimientos de la presente invención pueden comprender también al menos un agente de curado que tenga grupos funcionales reactivos con los grupos funcionales del polímero.

Dependiendo de los grupos funcionales reactivos del polímero formador de película, este agente de curado puede seleccionarse de una resina de aminoplasto, un poliisocianato, un isocianato bloqueado, un poliepóxido, un poliácido, un anhídrido, una amina, un poliol, y mezclas de cualquiera de los anteriores. En una realización, el al menos un agente de curado se selecciona de una resina de aminoplasto y un poliisocianato.

Las resinas de aminoplasto, que pueden comprender fenoplastos, como agentes de curado para materiales que contienen grupos funcionales hidroxilo, ácido carboxílico y carbamato, son muy conocidos en la técnica. Las resinas de aminoplasto adecuadas tales como, por ejemplo, las analizadas anteriormente, son conocidas por los expertos en la técnica. Los aminoplastos pueden obtenerse a partir de una reacción de condensación del formaldehído con una amina o amida. Los ejemplos no limitantes de aminas o amidas incluyen melamina, urea, o benzoguanamina. Pueden utilizarse condensados con otras aminas o amidas; por ejemplo, condensados de aldehído de glicolurilo, que producen un producto cristalino de alto punto de fusión útil en revestimientos en polvo. Aunque el aldehído es normalmente formaldehído, pueden utilizarse otros aldehídos tales como acetaldehído, crotonaldehído y benzaldehído.

La resina de aminoplasto contiene grupos imino y metilol y, en ciertos casos, al menos una porción de los grupos metilol están eterificados con un alcohol para modificar la respuesta de curado. Puede emplearse cualquier alcohol monohidroxílico para este objetivo, incluyendo metanol, etanol, alcohol n-butilíco, isobutanol y hexanol.

Los ejemplos no limitantes de aminoplastos incluyen condensados de melamina-, urea- o benzoguanamina-formaldehído, en ciertos casos monoméricos y al menos parcialmente eterificados con uno o más alcoholes que contienen de uno a cuatro átomos de carbono. Los ejemplos no limitantes de resinas de aminoplasto adecuadas están disponibles en el mercado, por ejemplo, en Cytec Industries, Inc., con el nombre comercial de CYMEL®, y en Solutia, Inc., con el nombre comercial de RESIMENE®.

En otra realización de la presente invención, el agente de curado comprende un agente de curado de poliisocianato. Tal como se emplea en la presente, el término “poliisocianato” pretende incluir isocianatos bloqueados (o con cadena cerrada), así como (poli)isocianatos no bloqueados. El poliisocianato puede ser un poliisocianato alifático o aromático, o puede emplearse una mezcla de los dos anteriores. Pueden utilizarse diisocianatos, aunque a menudo se emplean poliisocianatos superiores, tales como isocianuratos de diisocianatos. También pueden utilizarse poliisocianatos superiores en combinación con los diisocianatos. También pueden utilizarse prepolímeros de isocianato, por ejemplo, los productos de la reacción de poliisocianatos con polioles. Pueden emplearse mezclas de agentes de curado de poliisocianato.

Si el poliisocianato está bloqueado o tiene la cadena cerrada puede utilizarse cualquier monoalcohol alquílico alifático, cicloalifático o aromático adecuado conocido por los expertos en la técnica como agente de terminación de cadena para el poliisocianato. Otros agentes de terminación de cadena adecuados incluyen oximas y lactamas. Cuando se utiliza, el agente de

curado de poliisocianato generalmente está presente, cuando se añade a los otros componentes que forman la composición de revestimiento, en una cantidad que varía de 0,5% al 65% en peso, puede estar presente en una cantidad que varía del 10% al 45% en peso, y a menudo puede estar presente en una cantidad que varía del 15% al 40% en peso, basado en el peso total de los sólidos de resina presentes en la composición.

Otros agentes de curado útiles comprenden compuestos de isocianato bloqueados tales como, por ejemplo, los compuestos de tricarbamoiltriazina descritos en detalle en la patente de EEUU nº 5.084.541. Cuando se utiliza, el agente de curado de poliisocianato bloqueado puede estar presente, cuando se añade a los otros componentes en la composición, en una cantidad que varía hasta 20% en peso, y puede estar presente en una cantidad que varía del 1% al 20% en peso, basado en el peso total de los sólidos de resina presentes en la composición.

Los anhídridos como agentes de curado para materiales que contienen grupos funcionales hidroxilo son muy conocidos en la técnica y pueden utilizarse en las composiciones de revestimiento base de la presente invención. Los ejemplos no limitantes de anhídridos adecuados para su uso como agentes de curado en las composiciones de la invención incluyen los que tienen al menos dos grupos anhídrido de ácido carboxílico por molécula, que se derivan de una mezcla de monómeros que comprenden un anhídrido de ácido carboxílico insaturado etilénicamente insaturado y al menos un comonómero de vinilo, por ejemplo, estireno, alfa-metilestireno, viniltolueno y similares. Los ejemplos no limitantes de anhídridos de ácido carboxílico etilénicamente insaturados adecuados incluyen anhídrido maleico, anhídrido citracónico, y anhídrido itacónico. Como alternativa, el anhídrido puede ser un aducto de anhídrido de un polímero de dieno, tal como polibutadieno maleinizado o un copolímero maleinizado de butadieno, por ejemplo, un copolímero de butadieno/estireno. Estos y otros agentes de curado de anhídrido adecuados se describen en la patente de EEUU nº 4.798.746 en la columna 10, líneas 16-50, y en la patente de EEUU nº 4.732.790 en la columna 3, líneas 41-57.

Los poliepóxidos como agentes de curado para materiales que contienen un grupo funcional ácido carboxílico son muy conocidos en la técnica. Los ejemplos no limitantes de poliepóxidos adecuados para su uso en las composiciones del presente invención comprenden poliglicidil ésteres (tales como acrílicos del metacrilato de glicidilo), poliglicidil éteres de fenoles polihidroxílicos y de alcoholes alifáticos, que pueden prepararse mediante la eterificación del fenol polihidroxílico, o un alcohol alifático con una epihalohidrina, tal como epiclorohidrina en presencia de un álcali. Estos y otros poliepóxidos adecuados se describen en la patente de EEUU nº 4.681.811 en la columna 5, líneas 33 a 58.

Los agentes de curado adecuados para los materiales que contienen un grupo funcional

epoxi comprenden agentes de curado de poliácido, tales como los polímeros acrílicos que contienen un grupo ácido preparados a partir de un monómero etilénicamente insaturado que contiene al menos un grupo ácido carboxílico y al menos un monómero etilénicamente insaturado que no tiene grupos ácido carboxílico. Estos polímeros acrílicos con funcionalidad ácido pueden tener un número de adición que varía de 30 a 150, y también pueden utilizarse poliésteres que contienen un grupo funcional ácido. Los agentes de curado de poliácido descritos anteriormente se describen con más detalle en la patente de EEUU nº 4.681.811 en la columna 6, línea 45, a la columna 9, línea 54.

También muy conocidos en la técnica como agentes de curado para materiales que contienen un grupo funcional isocianato son los polioles, es decir, los materiales que tienen dos o más grupos hidroxilo por molécula, diferentes del componente (b) cuando el componente (b) es un poliol. Los ejemplos no limitantes de dichos materiales adecuados para su uso en las composiciones de la invención incluyen polioles de polialquilén éter, incluyendo tioéteres; poliéster polioles, incluyendo polihidroxipoliesteramidas; y policaprolactonas que contienen hidroxilo y copolímeros acrílicos que contienen hidroxi. También son útiles los poliéter polioles formados a partir de la oxialquilación de diversos polioles, por ejemplo glicoles, tales como etileno, glicol, 1,6-hexandiol, bisfenol A y similares, o polioles superiores, tales como trimetilolpropano, pentaeritritol, y similares. También pueden utilizarse poliéster polioles. Estos y otros agentes de curado de poliol se describen en la patente de EEUU nº 4.046.729 en la columna 7, línea 52, a la columna 8, línea 9; columna 8, línea 29, a la columna 9, línea 66; y la patente de EEUU nº 3.919.315 en la columna 2, línea 64, a la columna 3, línea 33.

Las poliaminas también pueden utilizarse como agentes de curado para materiales que contienen un grupo funcional isocianato. Los ejemplos no limitantes de agentes de curado de poliamina adecuados incluyen diaminas o poliaminas primarias o secundarias, en las que los radicales unidos a los átomos de nitrógeno pueden ser saturados o insaturados, alifáticos, alicíclicos, aromáticos, alifáticos sustituidos con aromáticos, aromáticos sustituidos con alifáticos, y heterocíclicos. Los ejemplos no limitantes de diaminas alifáticas y alicíclicas adecuadas incluyen 1,2-etilendiamina, 1,2-porfilendiamina, 1,8-octandiamina, isoforonadiamina, propan-2,2-ciclohexilamina, y similares. Los ejemplos no limitantes de diaminas aromáticas adecuadas incluyen fenilendiaminas y las toluendiaminas, por ejemplo, o-fenilendiamina y p-tolilendiamina. Estas y otras poliaminas adecuadas se describen en detalle en la patente de EEUU nº 4.046.729 en la columna 6, línea 61, a la columna 7, línea 26.

Cuando se desee, pueden utilizarse las mezclas apropiadas de agentes de curado. Debe mencionarse que las composiciones de revestimiento base pueden formularse como una composición de un único componente, en la que un agente de curado, tal como una resina de

aminoplasto y/o un compuesto de isocianato bloqueado, tales como los descritos anteriormente, se mezcla con otros componentes de la composición. La composición de un único componente puede conservarse de modo estable según se formula. Como alternativa, pueden formularse composiciones como una composición de dos componentes, por ejemplo, cuando un agente de curado de poliisocianato, tales como los descritos anteriormente, puede añadirse a una mezcla preformada de los otros componentes de la composición justo antes de la aplicación. La mezcla preformada puede comprender agentes de curado, tales como resinas de aminoplasto y/o compuestos de isocianato bloqueado, tales como los descritos anteriormente.

Tal como se mencionó previamente, las composiciones de revestimiento base útiles en los procedimientos de la presente invención comprenden también (ii) una composición de pigmentos. La composición de pigmentos (ii) puede incluir pigmentos de carga, por ejemplo talco y carbonato de calcio; pigmentos potenciadores del color, por ejemplo, pigmentos inorgánicos tales como dióxido de titanio, óxidos de hierro rojo y negro, óxido de cromo, cromato de plomo, y negro de carbón y/o pigmentos orgánicos, tales como azul de ftalocianina y verde de ftalocianina; y pigmentos potenciadores de efectos, por ejemplo pigmentos metálicos tales como copos de aluminio, copos de cobre o bronce, y pigmentos micáceos revestidos con óxidos metálicos. Cualquiera de las composiciones de revestimiento base utilizadas en los procedimientos de la presente invención puede comprender uno o más pigmentos de carga, además de pigmentos potenciadores del color y/o pigmentos potenciadores de efectos.

En otra realización de la presente invención, las composiciones de revestimiento base útiles en los procedimientos de la presente invención comprenden además una dispersión acuosa de micropartículas poliméricas, generalmente micropartículas poliméricas reticuladas. Estas micropartículas reticuladas pueden prepararse, por ejemplo, mediante un procedimiento de dispersión no acuoso que comprende polimerizar una mezcla de comonómeros etilénicamente insaturados, de los cuales al menos uno es un comonómero reticulante, en un líquido orgánico de la técnica en el que la mezcla sea soluble pero el polímero resultante sea insoluble. De modo más habitual, las micropartículas poliméricas utilizadas en las composiciones de revestimiento base de la presente invención pueden prepararse mediante una polimerización en emulsión de una mezcla de comonómeros etilénicamente insaturados que puede incluir un monómero reticulable, en un medio acuoso mediante procedimientos muy conocidos en la técnica. Los comonómeros etilénicamente insaturados pueden polimerizarse en presencia de un polímero, generalmente un polímero hidrófobo, por ejemplo un polímero hidrófobo acrílico, de poliéster y/o de poliuretano. Un “monómero reticulable” significa un

monómero etilénicamente insaturado que tiene al menos dos enlaces etilénicamente insaturados polimerizables en la molécula o, como alternativa, una combinación de dos monómeros diferentes que tienen grupos mútuamente reactivos. Los ejemplos específicos de dichos monómeros reticulables incluyen di(met)acrilato de etilenglicol, di(met)acrilato de hexandiol, tri(met)acrilato de trimetilolpropano, divinilbenceno y una combinación de un monómero con funcionalidad epoxi, tal como (met)acrilato de glicidilo y un monómero con funcionalidad ácido carboxílico, tal como ácido (met)acrílico. Los ejemplos adecuados no limitantes de micropartículas poliméricas se encuentran en las patentes de EEUU nº 5.071.904; 4.728.545; 4.539.363; y 4.403.003

La primera y/o la segunda composición de revestimiento base útiles en los procedimientos de la presente invención pueden comprender una o más dispersiones acuosas de micropartículas poliméricas reticuladas, en una cantidad de hasta 75% en peso, a veces hasta 70% en peso, a veces hasta 60% en peso, y a veces hasta 55%. Las composiciones de revestimiento base también pueden comprender una o más dispersiones acuosas de micropartículas poliméricas reticuladas, en una cantidad igual o mayor que 20% en peso, a veces igual o mayor que 35% en peso, a veces igual o mayor que 30% en peso, y a veces igual o mayor que 35% en peso. La cantidad de dispersión acuosa de micropartículas poliméricas presentes en las composiciones de revestimiento base útiles en los procedimientos de la presente invención puede variar entre cualquiera de los niveles indicados anteriormente, que incluyen los valores mencionados.

Además de los componentes descritos anteriormente, cualquiera de las composiciones de revestimiento base utilizadas en los procedimientos de la presente invención puede contener una diversidad de ingredientes opcionales etéreos. Si se desea pueden incluirse otros materiales resinosos junto con los polímeros, agentes de curado y micropartículas poliméricas acuosas mencionados anteriormente, con la condición de que el revestimiento de materiales compuestos multicapa resultante no se vea afectado de modo perjudicial en términos de actuación física y propiedades de aspecto. De modo similar, la composición de revestimiento base puede incluir materiales aditivos, por ejemplo agentes de control de la reología, estabilizantes lumínicos de amina impedida y/o absorbentes de la luz ultravioleta, catalizadores, cargas, tensioactivos y similares.

Cuando la composición de revestimiento base se ha aplicado directamente sobre al menos una porción de la capa de revestimiento de electrodepóstio para formar sobre ella una capa de revestimiento base, la capa de revestimiento opcionalmente se deshidrata, generalmente calentando hasta una temperatura y durante un tiempo suficiente para eliminar el exceso de disolventes, por ejemplo agua, pero insuficientes para curar la capa de revestimiento

base. La deshidratación de la capa de revestimiento base también puede lograrse sometiendo al sustrato revestido con la base a un periodo de vaporización a condiciones ambientales durante un tiempo suficiente para permitir que el disolvente se evapore de la capa de revestimiento. Las condiciones de deshidratación adecuadas dependerán de las composiciones de revestimiento base y de revestimiento superior concretas empleadas y de la humedad ambiental, pero en general un tiempo de deshidratacón de 1 a 5 minutos a una temperatura de 20 ºC a 121 ºC son suficientes. Si se emplea un periodo de vaporización en lugar o en combinación con las condiciones de deshidratación térmicas, la capa de revestimiento base puede exponerse a condiciones ambientales durante un periodo de 1 a 20 minutos.

El procedimiento comprende además formar una capa de revestimiento superior sobre la capa de revestimiento base depositando una composición de revestimiento superior curable que está sustancialmente exenta de pigmentos directamente sobre al menos una porción de la capa de revestimiento base sin curar (en una aplicación en húmedo sobre húmedo). Las composiciones de revestimiento superior sustancialmente exentas de pigmentos utilizadas en cualquiera de los procedimientos de la presente invención pueden incluir composiciones de revestimiento acuosas, composiciones con una base de disolventes, y composiciones en forma de partículas sólidas, es decir, composiciones de revestimiento en polvo. Cualquiera de las composiciones de revestimiento transparentes conocidas en la técnica son adecuadas para este objetivo. Los ejemplos adecuados no limitantes incluyen las composiciones de revestimiento transparentes descritas en las patentes de EEUU nº 4.650.718; 5.814.410; 5.891.981; y el documento WO 98/14379. Los ejemplos no limitantes específicos incluyen TKU-1050AR, ODCT8000, y las disponibles con los nombres comerciales de DIAMOND COAT® y NCT®, todas disponibles en el mercado en PPG Industries, Inc.

Tal como se emplea en la presente, una composición de revestimiento “sustancialmente exenta de pigmentos” significa una composición de revestimiento que forma un revestimiento transparente, tal como una capa transparente. Estas composiciones están lo suficientemente exentas de pigmentos o partículas para que las propiedades ópticas de los revestimientos resultantes no se vean gravemente afectadas. Tal como se emplea en la presente, “transparente” significa que el revestimiento curado tiene un índice de opacidad BYK menor que 50, medido con un instrumentos de BYK/brillo de opacidad.

Cuando la capa de revestimiento superior (es decir, la capa de revestimiento transparente) se ha formado sobre al menos una porción de la capa de revestimiento base, el sustrato revestido se somete a condiciones suficientes para curar simultáneamente la capa de revestimiento superior, la capa de revestimiento base, y opcionalmente la capa de electrodepósito. En la operación de curado, los disolventes se eliminan, y los materiales

formadores de película de las diversas capas de revestimiento se reticulan. El curado de las capas de revestimiento puede lograrse mediante cualquier procedimiento de curado conocido, incluyendo energía térmica, infrarrojos, radiación ionizante o actínica, o mediante cualquiera de sus combinaciones. En general, la operación de curado puede realizarse a una temperatura que varía de 10 ºC a 246 ºC; sin embargo, pueden utilizarse temperaturas mayores o menores si es necesario para activar los mecanismos de reticulación. El curado es como se definió anteriormente.

En otra realización, la presente invención se dirige a un procedimiento para formar un revestimiento de materiales compuestos multicapa sobre un sustrato, comprendiendo dicho procedimiento formar una primera capa de revestimiento base sobre el sustrato depositando una primera composición de revestimiento base curable acuosa sobre al menos una porción del sustrato, opcionalmente deshidratando la primera capa de revestimiento base, formar una segunda capa de revestimiento base sobre la primera capa de revestimiento base depositando una segunda composición de revestimiento base curable acuosa, que es igual o diferente de la primera composición de revestimiento base, directamente sobre al menos una porción de la primera capa de revestimiento base, opcionalmente deshidratar la segunda capa de revestimiento base, formar una capa de revestimiento superior sobre la segunda capa de revestimiento base depositando una composición de revestimiento superior curable que está sustancialmente exenta de pigmentos directamente sobre al menos una porción de la segunda capa de revestimiento base; y curar la capa de revestimiento superior, la segunda capa de revestimiento base, y la primera capa de revestimiento base simultáneamente

En esta realización, la primera composición de revestimiento base puede aplicarse directamente sobre la superficie del sustrato de un sustrato no metálico o de un sustrato metálico sin una capa de revestimiento de electrodepósito intermedia. Es decir, la primera composición de revestimiento base puede aplicarse directamente a la superficie de “metal desnudo” de un sustrato metálico (tal como se describió anteriormente) o a un sustrato metálico al cual se le ha aplicado previamente una composición de revestimiento de pretratamiento o de imprimación soldable (tal como se describió anteriormente con referencia a la aplicación de la composición de revestimiento electrodepositable). Debe entenderse que, para los objetivos de esta realización, aplicar la primera composición de revestimiento base “sobre al menos una porción del sustrato” no excluye la aplicación previa y el curado opcional de una composición de revestimiento electrodepositable sobre al menos una porción del sustrato antes de la aplicación de la primera composición de revestimiento base.

Tal como se mencionó anteriormente, el sustrato también puede comprender un sustrato no metálico, por ejemplo un sustrato “elastomérico”. Los sustratos elastoméricos adecuados

pueden incluir cualquiera de los materiales sintéticos termoplásticos o termoendurecibles muy conocidos en la técnica. Los ejemplos no limitantes de materiales de sustrato elastoméricos flexibles adecuados incluyen polietileno, polipropileno, poliolefina termoplástica ("TPO"), poliuretano moldeado por reacción inyectada ("RIM") y poliuretano termoplástico ("TPU").

Los ejemplos no limitantes de materiales termoendurecibles útiles como sustratos en conexión con la presente invención incluyen poliésteres, epóxidos, fenólicos, poliuretanos tales como los materiales termoendurecibles "RIM", y mezclas de cualquiera de los anteriores. Los ejemplos no limitantes de materiales termoplásticos adecuados incluyen poliolefinas termoplásticas, tales como polietileno, polipropileno, poliamidas tales como nailon, poliuretanos termoplásticos, poliésteres termoplásticos, polímeros acrílicos, polímeros de vinilo, policarbonatos, copolímeros de acrilonitrilo-butadieno-estireno ("ABS"), goma de terpolímero de etileno-propileno-dieno ("EPDM"), copolímeros y mezclas de cualquiera de los anteriores.

Si se desea, los sustratos elastoméricos descritos anteriormente pueden tener un promotor de la adhesión presente sobre la superficie del sustrato sobre el cual cualquiera de una serie de composiciones de revestimiento (incluyendo las composiciones de revestimiento de la presente invención, según se describen a continuación) puede aplicarse. Para facilitar la adhesión de revestimientos orgánicos a dichos sustratos poliméricos, el sustrato puede pretratarse utilizando una capa de promotor de la adhesión o capa de unión, por ejemplo una capa fina con un espesor de 6,35 μm, o mediante pretratamiento de llama o de corona.

Los promotores de la adhesión adecuados para su uso sobre sustratos poliméricos incluyen promotores de la adhesión de poliolefina clorada, tales como los descritos en las patentes de EEUU nº 4.997.882; 5.319.032; y 5.397.602. Otros revestimientos promotores de la adhesión útiles se describen en las patentes de EEUU nº 6.001.469 (una composición de revestimiento que contiene un polímero de polidieno polihidroxilado saturado que tiene grupos hidroxilo terminales), 5.863.646 (una composición de revestimiento que tiene una mezcla de un polímero de polidieno polihidroxilado saturado y una poliolefina clorada) y 5.135.984 (una composición de revestimiento que tiene un material promotor de la adhesión obtenido haciendo reaccionar una poliolefina clorada, anhídrido del ácido maleico, polibutadieno hidrogenado modificado con acrilo o metacrilo que contiene al menos un grupo acriloílo o un grupo metacriloílo por unidad de molécula, y peróxido orgánico).

Cuando los sustratos se emplean como componentes para fabricar vehículos de motor (incluyendo, pero sin limitarse a automóviles, camiones y tractores), pueden tener cualquier forma y pueden seleccionarse de los sustratos metálicos y/o no metálicos descritos anteriormente. Las formas típicas de componentes de carrocerías de automoción pueden incluir molduras laterales de la carrocería, guardabarros, parachoques, campanas y embellecedores para vehículos de

automoción.

En cualquiera de los procedimientos de la presente invención, la segunda composición de revestimiento base puede ser igual o diferente de la primera composición de revestimiento base. La segunda composición de revestimiento base comprende (i) una segunda composición de ligante resinoso, y (ii) una segunda composición de pigmentos dispersada en el segundo ligante resinoso. La composición del segundo ligante resinoso puede ser igual o diferente de la primera composición de ligante resinoso; y de modo similar, la segunda composición de pigmentos puede ser igual o diferente de la primera composición de pigmentos.

La segunda composición de ligante resinoso puede comprende un polímero formador de película seleccionado de un polímero acrílico, un polímero de poliéster, un polímero de poliuretano, un polímero de poliéter, un polímero de poliepóxido, un polímero que contiene silicio, sus mezclas y sus copolímeros, tales como los descritos anteriormente en detalle con referencia a la primera composición de ligante resinoso. En otra realización de la presente invención, la primera composición de ligante resinoso y la segunda composición de ligante resinoso comprenden el mismo u otro polímero de poliuretano (tal como cualquiera de los polímeros de poliuretano descritos anteriormente). En una realización alternativa, la primera composición de ligante resinoso y la segunda composición de ligante resinoso comprenden el mismo u otro polímero de poliuretano, en las que la concentración del polímero de poliuretano en la primera composición de revestimiento base es menor o igual que la concentración del polímero de poliuretano en la segunda composición de revestimiento base, en las que las concentraciones se basan en el total de sólidos de resina presentes en las composiciones de revestimiento base.

Tal como se mencionó previamente, en cualquiera de los procedimientos de la presente invención en los que se emplea la primera y la segunda composición de revestimiento base, la segunda composición de pigmentos puede ser igual o diferente de la primera composición de pigmentos. La segunda composición de pigmentos puede comprender cualquiera de los pigmentos de carga, pigmentos potenciadores del color y/o pigmentos potenciadores de efectos descritos en detalle anteriormente con respecto a la primera composición de pigmentos. En una realización, la segunda composición de revestimiento base comprende pigmentos potenciadores del color y/o potenciadores de efectos.

En otra realización, la presente invención se dirige a un procedimiento para formar un revestimiento de materiales compuestos multicapa sobre cualquiera de los sustratos metálicos previamente descritos, comprendiendo dicho procedimiento formar una capa de electrodepósito sobre el sustrato mediante el electrodepósito de una composición de revestimiento electrodepositable curable, tal como cualquiera de las composiciones de revestimiento electrodepositables descritas anteriormente, sobre al menos una porción del sustrato;

opcionalmente calentando el sustrato revestido hasta una temperatura y durante un tiempo suficiente para curar la capa de revestimiento de electrodepósito; formar una primera capa de revestimiento base sobre la capa de revestimiento de electrodepósito depositando una primera composición de revestimiento base curable acuosa (tal como cualquiera de las composiciones de revestimiento base descritas anteriormente) directamente sobre al menos una porción de la capa de revestimiento de electrodepósito, opcionalmente deshidratando la primera capa de revestimiento base; formar una segunda capa de revestimiento base sobre la primera capa de revestimiento base depositando una segunda composición de revestimiento base curable acuosa (tal como cualquiera de las composiciones de revestimiento base descritas anteriormente), que es igual o diferente de la primera composición de revestimiento base, directamente sobre al menos una porción de la primera capa de revestimiento base, opcionalmente deshidratando la segunda capa de revestimiento base; formar una capa de revestimiento superior sobre la segunda capa de revestimiento base depositando una composición de revestimiento superior curable (tal como cualquiera de las composiciones de revestimiento transparentes descritas anteriormente) que está sustancialmente exenta de pigmentos directamente sobre al menos una porción de la segunda capa de revestimiento base; y curar la capa de revestimiento superior, la segunda capa de revestimiento base, la primera capa de revestimiento base, y opcionalmente la capa de revestimiento de electrodepósito simultáneamente.

La primera y la segunda composición de revestimiento base, o en los casos en los que la composición de revestimiento base se emplea para formar sólo una capa de revestimiento base sobre un sustrato metálico o directamente sobre una capa de revestimiento de electrodepósito, tienen una proporción entre pigmento a ligante basada en el contenido de sólidos que varía de 0,1 a 4,0:1, normalmente de 0,1 3,0:1, y generalmente de 0,1 a 2,0:1. Debe entenderse que la proporción entre pigmento a ligante de la composición de revestimiento base puede variar con amplitud dependiendo de la composición, el tipo de pigmento y/o el color deseado.

Además, el espesor de película de la primera y segunda capa de revestimiento base curadas (o como alternativa, la única capa de revestimiento base cuando sea aplicable) puede variar de 1 a 50, normalmente de 5 a 30, y a menudo de 10 a 25 micrómetros. De modo similar, debe entenderse que el espesor de película de la capa de revestimiento superior curada puede variar con amplitud dependiendo de la composición de revestimiento base, así como del color o pigmentación del revestimiento base.

En cualquiera de los procedimientos de la presente invención en los que se emplea la primera y la segunda composición de revestimiento base, la primera y la segunda capa de revestimiento base pueden tener colores a juego. Es decir, a pesar de las diferencias en composición de las composiciones de pigmentos y/o de ligante resinoso (si estas diferencias en

composición existen), la primera y la segunda capa de revestimiento base cuando se curan tienen un color suficientemente similar para que la segunda capa de revestimiento base curada pueda tener un espesor de película significativamente menor que el de la primera capa de revestimiento base curada sin efectar de modo perjudicial a las propiedades de aspecto del revestimiento de materiales compuestos multicapa.

En otra realización de la presente invención, la primera capa de revestimiento base curada (o como alternativa, la única capa de revestimiento base cuando sea aplicable) tiene 5% o menos de transmisión de luz medida a 400 nanómetros con un espesor de película de 15 micrómetros. Para los objetivos de la presente invención, el porcentaje de transmisión de luz se determina midiendo la transmisión de luz de las películas del revestimiento base curado libre que tienen un espesor de película que varía de 14 a 16 micrómetros, utilizando un espectrómetro de barrido Perkin-Elmer Lambda 9 con una esfera integradora de 150 milímetros Lap Sphere. Los datos se recogen utilizando un programa informático Perkin-Elmer UV WinLab según ASTM E903, el procedimiento de ensayo convencional para la absorbancia solar, la reflectancia y la transmitancia de materiales utilizando esferas integradoras.

En cualquiera de los procedimientos de la presente invención que comprenden las etapas secuenciales de aplicar cualquiera de las primeras composiciones de revestimiento base mencionadas anteriormente sobre el sustrato o, como alternativa, directamente sobre al menos una porción de la capa de revestimiento de electrodepósito, para formar una primera capa de revestimiento base sobre él; opcionalmente, deshidratar la primera capa de revestimiento base; y aplicar cualquiera de las segundas composiciones de revestimiento base mencionadas anteriormente, que es diferente de la primera composición de revestimiento base, directamente sobre la primera capa de revestimiento base para formar una segunda capa de revestimiento base sobre ella, la primera composición de revestimiento base puede comprender además una composición que comprende la segunda composición de pigmentos dispersada en el segundo ligante resinoso. La composición que comprende la segunda composición de pigmentos dispersada en el segundo ligante resinoso puede mezclarse con la primera composición de revestimiento base inmediatamente antes del depósito de la primera composición de revestimiento base sobre al sustrato o, como alternativa, directamente sobre la capa de revestimiento de electrodepósito. En esta realización, debe entenderse que la “composición que comprende la segunda composición de pigmentos dispersada en el segundo ligante resinoso” puede incluir cualquiera de las segundas composiciones de revestimiento base totalmente formuladas o, como alternativa, una composición de pasta de pigmentos que comprende la segunda composición de pigmentos dispersada en un segundo ligante resinoso que comprende un polímero, por ejemplo, un vehículo de trituración. También debe entenderse que, en esta realización, la primera capa de

revestimiento base puede formarse a partir de una primera composición de revestimiento base que comprende una mayor proporción de la primera composición de revestimiento base con la que se ha mezclado una proporción más pequeña de la segunda composición de revestimiento base, o viceversa.

Además, en una realización de la invención la primera y/o la segunda composición de revestimiento base puede formarse mezclando dinámicamente componentes seleccionados de las composiciones de revestimiento base. Además, la composición de revestimiento base aplicada en la estación de recortado puede formarse mezclando dinámicamente la primera y la segunda composición de revestimiento base. Un aparato de mezclado dinámico y procedimientos adecuados se describen en las patentes de EEUU nº 6.291.018 y 6.296.706.

En otra realización de la presente invención, cualquiera de las composiciones de revestimiento base previamente descritas puede aplicarse sobre al menos una porción de un sustrato o, como alternativa, directamente sobre al menos una porción de una capa de revestimiento de electrodepósito previamente formada (como se describió anteriormente), para formar una única capa de revestimiento base sobre ella; opcionalmente, la capa de revestimiento base se deshidrata pero no se cura; una composición de revestimiento superior sustancialmente exenta de pigmentos (tal como cualquiera de las composiciones de revestimiento transparente previamente aplicadas) se aplica directamente sobre al menos una porción de la capa de revestimiento base para formar una capa de revestimiento superior transparente sobre ella; y el sustrato revestido se somete a condiciones suficientes para curar la capa de revestimiento superior, la capa de revestimiento base y, opcionalmente, la capa de electrodepósito. En esta realización, la composición de revestimiento superior se aplica directamente sobre una capa de revestimiento base en una aplicación en húmedo sobre húmedo.

Los procedimientos de la presente invención proporcionan revestimientos de materiales compuestos multicapa que tienen un excelente aspecto y propiedades físicas, y son particularmente adecuados para su uso en el revestimiento de vehículos de motor, por ejemplo automóviles y camiones. En una realización particular, el revestimiento de materiales compuestos multicapa formado por cualquiera de los procedimientos de la presente invención descritos en la presente tiene una puntuación de resistencia a desconchones que varía de 4 a 10, generalmente de 6 a 10, según se determina según ASTM D 3170-01.

Los siguientes ejemplos ilustran la invención aunque no deben considerarse que limiten la invención a sus detalles. Todas las partes y porcentajes en los siguientes ejemplos, así como en toda la memoria descriptiva, son en peso a menos que se indique lo contrario.

EJEMPLOS

Los siguiente ejemplos ilustran los procedimientos de la presente invención. El ejemplo A

describe la preparación de una primera composición de revestimiento base de color gris medio. El ejemplo del procedimiento comparativo 1 describe la aplicación (en dos revestimientos) de una composición de revestimiento base de color plata metálico convencional a una imprimación de electrorrevestimiento curada, seguido de la aplicación de una composición de revestimiento transparente. El ejemplo de procedimiento 2 describe el procedimiento de la presente invención, en el que la primera composición de revestimiento base del ejemplo A se aplica a la imprimacion de electrorrevestimiento curada, seguido de la aplicación del revestimiento base de color plata metálico convencional y la posterior aplicación de la composición de revestimiento transparente. Los ejemplos B a E describen la preparación de composiciones de revestimiento base análogas a las del ejemplo A pero que tienen niveles variables de la resina de poliuretano con base acuosa.

EJEMPLO A

Este ejemplo describe la preparación de una composición de revestimiento base de color gris medio adecuada como la primera composición de revestimiento base utilizada para formar la primera capa de revestimiento base en el procedimiento de la presente invención. La primera composición de revestimiento base se preparó mezclando los siguientes ingredientes con agitación suave.

INGREDIENTES	**Peso total (gramos)**
N-butoxipropanol	15,00
1-octanol	5,00
CYMEL 327[1]	22,22
Resina epoxídica fosfatizada[2]	1,63
TINUVIN 1130[3]	3,00
Agua desionizada	10,00
Alcoholes minerales inodoros[4]	8,00
Látex acrílico-de poliéster[5]	41,07
Resina de poliuretano con base acuosa[6]	39,23
Pasta de dióxido de titanio[7]	148,76
Pasta de negro de carbono	25,60
SETALUX 6802 AQ-24[9]	118,75
Dimetiletanolamina[10]	2,86
Agua desionizada	37,56

[1] Resina de melamina-formaldehído con funcionalidad metoximetilimino, disponible en CYTEC Industries, Inc.

[2] Compuesto epoxídico fosfatizado preparado haciendo reaccionar EPON 880 (poliglicidil éter del

bisfenol A, disponible en Shell Chemicals) con ácido fosfórico en una proporción de 83:17.

[3] Estabilizante frente a la luz ultravioleta disponible en Ciba Specialty Chemicals, Inc.

[4] Disponible en Shell Oil and Chemical Co.

[5] Látex preparado a partir de poliéster-acrílico al 70,6% (1,6-hexandiol al 52,8%, ácido isoftálico al 27,2%, ácido adípico al 10%, anhídrido maleico al 10% en acrilato de butilo al 66,7%/metacrilato de hidroxipropilo al 33,3%), dimetacrilato de etilenglicol al 2,4%, estireno al 50%, metacrilato de hidroxipropilo al 4,7%, ácido acrílico al 2,3%, que tiene un contenido en sólidos del 45% en peso.

[6] Resina de poliuretano preparada a partir de POLYMEG 2000 al 53,8% (disponible en BASF), diisocianato de isoforona al 23,9%, ácido dimetilolpropiónico al 6,4%, dihidrazida del ácido adípico al 3,2%, poliéster al 12,7% EMPOL 1008 al 54,2% (disponible en COGNIS-EMERY Group), 1,6-hexandiol al 29,8%, ácido isoftálico al 16,1%, y que tiene un contenido en sólidos del 39% en peso.

[7] Dióxido de titanio y rutilo (disponible en E.I. DuPonte de Nemours and Company como R 900-39) dispersado en una mezcla de resina de resina acrílica con base acuosa al 37,0% (acrilato de hidroxietilo al 8,5%, metacrilato de butilo al 18,0%, estireno al 30,0%, acrilato de butilo al 35,0%, ácido acrílico al 8,5%, fabricada con sólidos al 27,0%), látex de uretano-poliéster-acrílico al 38,4% [dimetacrilato de etilenglicol al 3,0%, metacrilato de metilo al 11,0%, acrilato de butilo al 24%, ácido acrílico al 2%, y uretano-poliéster-acrílico al 60% (neopentilglicol, ácido adípico, acrilato de hidroxietilo-acrilato de butilo, diisocianato de 1,6-hexametileno), fabricado con sólidos al 43,5%] y polipropilenglicol 425 al 24,6%. La dispersión tiene un contenido en sólidos del 69,5% en peso y una proporción entre pigmento a ligante de 6,71.

[8] Pigmento de negro de carbono MONARCH 1300 (disponible en Cabot) dispersado en resina acrílica acuosa al 100%. La dispersión tiene un contenido en sólidos del 24,1% en peso y una proporción entre pigmento a ligante de 0,35.

[9] Agente de control de la reología acrílico con base acuosa disponible en Azko Nobel. Este material se suministra con un contenido en sólidos de resina del 24%.

[10] Dimetiletanolamina al 50% en agua desionizada.

La primera composición de revestimiento base del ejemplo A se preparó según se describió anteriormente para proporcionar una composición que tiene un contenido en sólidos del 40,9% en peso; una proporción entre pigmento a ligante de 0,91; un pH de 8,68; y una copa de viscosidad # 4 DIN de 35,6 segundos a temperatura ambiente.

PROCEDIMIENTO COMPARATIVO 1

Un revestimiento base acuoso de color plata metálico convencional (disponible en PPG como NHWB-300146) se aplicó con pulverización en dos revestimientos a un sustrato de acero

revestido (acero laminado en frío B952 P60 DI revestido con un electrorrevestimiento PPG ED 5000 (disponible en ACT)). El revestimiento base resultante tenía un espesor de película de 15 micrómetros. Después de la aplicación, el revestimiento base de plata se deshidrató durante diez minutos a 80 ºC. Después se aplicó con pulverización una composición de revestimiento transparente (disponible en PPG Industries, Inc. como TKU-1050AR) al revestimiento base de plata deshidratado. El revestimiento transparente resultante tiene un espesor de película de 52 micrómetros. Después de la aplicación de la composición de revestimiento transparente, el sustrato revestido se sometió a un periodo de vaporización a temperatura ambiente durante 10 minutos, y después se calentó hasta una temperatura de 140 ºC durante treinta minutos.

PROCEDIMIENTO de referencia 2

Para ilustrar el procedimiento de la presente invención, la composición de revestimiento base de color gris medio del ejemplo A se aplicó con pulverización en un revestimiento a un sustrato de acero revestido (acero laminado en frío B952 P60 DI revestido con un electrorrevestimiento PPG ED 5000 (disponible en ACT)) para proporcionar un espesor de película de 15 micrómetros. Entonces el sustrato revestido se sometió a un periodo de vaporización a temperatura ambiente durante 90 segundos. Entonces un revestimiento base de color plata metálico acuoso convencional (disponible en PPG como NHWB-300146) se aplicó con pulverización en un revestimiento. El revestimiento base de plata tenía un espesor de película de 9 micrómetros. Después de la aplicación, el revestimiento base de plata se deshidrató durante diez minutos a 80 ºC. Después se aplicó con pulverización una composición de revestimiento transparente (disponible en PPG Industries, Inc. como TKU-1050AR) al revestimiento base de plata deshidratado. El revestimiento transparente resultante tiene un espesor de película de 50 micrómetros. Después de la aplicación de la composición de revestimiento transparente, el sustrato revestido se sometió a un periodo de vaporización a temperatura ambiente durante 10 minutos, y después se calentó hasta una temperatura de 140 ºC durante treinta minutos.

Los revestimientos de materiales compuestos multicapa preparados mediante los procedimientos descritos anteriormente se ensayaron como sigue. Se midió el brillo especular a 20º de los revestimientos de materiales compuestos multicapa resultantes utilizando un medidor del brillo a 20º estadístico NOVO GLOSS, fabricado por GARDCO. Los resultados de brillo se indican en valores que varían de 0 a 100, siendo un valor alto un mayor brillo.

Se midió la definición de imagen Dorigon (“Dorigon Distinctness of Image”, DOI) utilizando un medidor DORIGON II fabricado por Hunter Lab. Unos valores altos indican una mejor DOI. Los valores de onda larga y de onda corta son una medida de la superficie de revestimiento, es decir, topografía de la superficie, suavidad. Los valores de barrido de ondas BYK indicados a continuación se midieron utilizando un medidor BYK-Gardner WaveScan. Unos números bajos

indican una superficie más lisa.

La dureza de la película se midió utilizando un sistema de ensayo de microdureza Fischerscope H100 fabricado por Fischer. Los números se generan utilizando el procedimiento convencional DIN 50359. Los valores de dureza se indican en unidades de Newtons/mm^2. Unos valores altos indican una película más dura. Se midió la orientación de los copos de aluminio y, por tanto, el cambio en la reflectancia con un cambio en el ángulo de visión, utilizando un reflectómetro múltiple de láser ALCOPE LMR-200, fabricado por Alesco. Un valor “FF” más alto indica una mejor orientación de los copos de aluminio.

Los resultados del ensayo se presentan en la siguiente tabla 1.

TABLA 1

	Brillo a 20º	DOI Dorigon	Barrido de ondas BYK		Microdureza Fischer N/mm^2	Valor FF de orientación del aluminio
			Onda larga	Onda corta		
Procedimiento 1*	90	90	2,2	13,9	145,7	1,65
Procedimiento 2	92	90	2,2	13,2	147,4	1,78
* Procedimiento comparativo						

Los datos presentados en la tabla 1 anterior ilustran que el procedimiento para formar un revestimiento de materiales compuestos multicapa de la presente invención proporciona un revestimiento de materiales compuestos multicapa que tiene una orientación de los copos de aluminio mejor o al menos equivalente.

Se comparó la transmitancia de la luz de dos respectivos revestimientos de materiales compuestos multicapa formados mediante el procedimiento comparativo 1 y el procedimiento de la presente invención, el procedimiento 2. Se prepararon peliculas libres (sin sustrato de electrorrevestimiento/acero) utilizando los respectivos procedimientos. Los sistemas de revestimiento (según se describe a continuación) se aplicaron a sustratos de TEDLAR (disponibles en Electrical Insulation Suppliers, de Atlanta, Georgia). Las películas libres entonces se retiraron del sustrato de TEDLAR y se midió el porcentaje de transmisión de luz a través de la pintura libre. Las mediciones de los datos de porcentaje de transmisión se realizaron utilizando un espectrofotómetro Perkin Elmer Lambda 9 con una esfera integradora Labsphere de 150 mm según ASTM E 903-82, el procedimiento de ensayo convencional para la absorbancia solar, la reflectancia y la transmitancia de materiales utilizando esferas integradoras. Se empleó un

programa informático Perkin-Elmer UVWinLab para la recogida de datos.

La película libre preparada utilizando un procedimiento comparativo 1 incluía 15 micrómetros del revestimiento base metálico NHWB 300146; y 51 micrómetros del revestimiento transparente TKU 1050AR. La película libre preparada utilizando el procedimiento 2 incluía 15 micrómetros de la composición de revestimiento base del ejemplo A; 9 micrómetros del revestimiento de plata metálico NHWB 300146; y 50 micrómetros del revestimiento transparente TKU 1050AR. Las composiciones de revestimiento base y de revestimiento transparente se aplicaron y se procesaron en general como se describió anteriormente. El porcentaje de transmisión de luz para los respectivos sistemas de revestimiento multicapa medido a diversas longitudes de onda puede encontrarse en la siguiente tabla 2.

TABLA 2

% de transmisión de luz a través de películas a diversas longitudes de onda (nanómetros)					
Longitud de onda (nm)	**300**	**350**	**400**	**450**	**500**
Procedimiento 1*	0	0	2,03	3,01	3,06
Procedimiento 2	0	0	0	0	0
* Comparativo					

Los datos presentados en la tabla 2 anterior ilustran que el revestimiento de materiales compuestos multicapa preparado utilizando el procedimiento de la presente invención muestra 0% de transmisión de luz a todas las longitudes de onda evaluadas, mientras que el revestimiento de materiales compuestos preparado mediante el procedimiento comparativo muestra una transmitancia de luz a longitudes de onda que varían de 400 a 500 nanómetros. Los expertos en la técnica entenderán que un porcentaje bajo de transmitancia de la luz puede relacionarse con una durabilidad exterior mejorada porque menos luz alcanza las capas subyacentes de un sistema de revestimiento multicapa, tales como la capa de electrorrevestimiento menos duradera que provoca la degradación de la capa de revestimiento por ejemplo mediante fotooxidación.

EJEMPLOS B-E

Los siguientes ejemplos B a E describen la preparación de composiciones de revestimiento base de color gris medio que comprenden diversos niveles de resina de poliuretano. La composición del ejemplos B comprende 3,1% en peso de sólidos de poliuretano; la composición del ejemplo C comprende 10,6% en peso de sólidos de poliuretano; la composición del ejemplo D comprende 18,1% en peso de sólidos de poliuretano; y la composición del ejemplo E comprende 33,1% en peso de sólidos de poliuretano. Las respectivas composiciones de revestimiento base se prepararon mezclando los ingredientes especificados con agitación suave.

EJEMPLO B

INGREDIENTES	Peso total (gramos)
N-butoxipropanol	15,00
1-octanol	5,00
CYMEL 327	22,22
Resina epoxídica fosfatizada del ejemplo A	1,63
TINUVIN 1130	3,00
Alcoholes minerales inodoros del ejemplo A	8,00
Látex de poliéster-acrílico del ejemplo A	74,53
Resina de poliuretano del ejemplo A	0
Pasta de dióxido de titanio del ejemplo A	148,76
Pasta de negro de carbono del ejemplo A	25,60
SETALUX 6802 AQ-24	118,75
Dimetiletanolamina del ejemplo A	3,46
Agua desionizada	63,51

La composición de revestimiento base del ejemplo B se preparó para que contuviera 39,96% en peso de sólidos; una proporción entre pigmento a ligante de 0,92; un pH de 8,69; y un una copa de viscosidad # 4 DIN de 34,6 segundos.

EJEMPLO C

INGREDIENTES	Peso total (gramos)
N-butoxipropanol	15,00
1-octanol	5,00
CYMEL 327	22,22
Resina epoxídica fosfatizada del ejemplo A	1,63
TINUVIN 1130	3,00
Alcoholes minerales inodoros del ejemplo A	8,00
Látex de poliéster-acrílico del ejemplo A	57,87
Resina de poliuretano del ejemplo A	19,23
Pasta de dióxido de titanio del ejemplo A	148,76
Pasta de negro de carbono del ejemplo A	25,60
SETALUX 6802 AQ-24	118,75

Dimetiletanolamina del ejemplo A	3,32
Agua desionizada	62,85

La composición de revestimiento base del ejemplo C se preparó para que contuviera 39,82% en peso de sólidos; una proporción entre pigmento a ligante de 0,92; un pH de 8,70; y un una copa de viscosidad # 4 DIN de 33,5 segundos.

EJEMPLO D

INGREDIENTES	Peso total (gramos)
N-butoxipropanol	15,00
1-octanol	5,00
CYMEL 327	22,22
Resina epoxídica fosfatizada del ejemplo A	1,63
TINUVIN 1130	3,00
Alcoholes minerales inodoros del ejemplo A	8,00
Látex de poliéster-acrílico del ejemplo A	41,20
Resina de poliuretano del ejemplo A	38,46
Pasta de dióxido de titanio del ejemplo A	148,76
Pasta de negro de carbono del ejemplo A	25,60
SETALUX 6802 AQ-24	118,75
Dimetiletanolamina del ejemplo A	3,05
Agua desionizada	66,03

La composición de revestimiento base del ejemplo D se preparó para que contuviera 39,38% en peso de sólidos; una proporción entre pigmento a ligante de 0,92; un pH de 8,71; y un una copa de viscosidad # 4 DIN de 32,6 segundos.

EJEMPLO E

INGREDIENTES	Peso total (gramos)
N-butoxipropanol	15,00
1-octanol	5,00
CYMEL 327	22,22
Resina epoxídica fosfatizada del ejemplo A	1,63
TINUVIN 1130	3,00

Alcoholes minerales inodoros del ejemplo A	8,00
Látex de poliéster-acrílico del ejemplo A	7,87
Resina de poliuretano del ejemplo A	76,92
Pasta de dióxido de titanio del ejemplo A	148,76
Pasta de negro de carbono del ejemplo A	25,60
SETALUX 6802 AQ-24	118,75
Dimetiletanolamina del ejemplo A	2,31
Agua desionizada	82,94

La composición de revestimiento base del ejemplo E se preparó para que contuviera 37,76% en peso de sólidos; una proporción entre pigmento a ligante de 0,92; un pH de 8,67; y un una copa de viscosidad # 4 DIN de 26,0 segundos.

Los datos presentados a continuación en la tabla 2 muestran las propiedades físicas medidas para los revestimiento multicapa preparados a partir de las composiciones de revestimiento base de los ejemplos B a E descritos anteriormente. Los revestimientos preparados utilizando el procedimiento 2 proporcionan un aspecto y una resistencia a desconchones equivalentes a los revestimientos preparados utilizando el procedimiento convencional 3.

Tabla 2

Reves. base del ejemplo	Procedimiento nº	Espesor de la película (mm)			Brillo a 20º	Barrido de ondas BYK		Ensayo de desconchones[b]
		Reves. base	NHWB 300146	TKU 1050AR		Onda larga	Onda corta	
B	2	0,0152	0,0073	0,0414	91	2,9	15,6	2
C	2	0,0162	0,0076	0,0414	90	2,6	16,0	2
D	2	0,0160	0,0073	0,0414	90	2,1	15,6	2
E	2	0,0160	0,0071	0,0414	89	3,2	15,4	2
-	3[a]	-	0,0710	0,0414	92	3,5	18,0	2

[a] El procedimiento nº 3 es el mismo que el nº 1, excepto porque se cambió el sustrato a acero laminado en frío C710 C18 DI suministrado por ACT, revestido con electrorrevestimiento PPG ED 5000 y una imprimación-sellado gris 1177225A disponible en PPG Industries, Inc.

[b] El ensayo de desconchones se realizó utilizando el instrumento de ensayo de golpe de martillo de piedra modelo 508, fabricado por ERICHSEN GMBH & CO KG. Se aplicaron 500 gramos de disparo de acero fracturado a una presión de 2 bares a cada panel de ensayo dos veces. Se empleó una escala de puntuación visual de DIN 55996-1 para puntuar los paneles. La escala de

puntuación Kennwert es de 0,5 a 5, indicando unos valores menores una mejor resistencia a las desconchones.

REIVINDICACIONES

1.- Un procedimiento para formar un revestimiento de materiales compuestos multicapa sobre un sustrato, comprendiendo dicho procedimiento:

- formar una capa de revestimiento de electrodepósito sobre el sustrato mediante el electrodepósito de una composición de revestimiento electrodepositable curable sobre al menos una porción del sustrato;

- opcionalmente, calentar el sustrato revestido hasta una temperatura y durante un tiempo suficiente para curar la capa de revestimiento de electrodepósito;

- formar una primera capa de revestimiento base sobre la capa de revestimiento de electrodepósito depositando una composición de revestimiento base curable acuosa directamente sobre al menos una porción de la capa de revestimiento de electrodepósito, en el que la composición de revestimiento base comprende:

(i) una primera composición de ligante resinoso que comprende un polímero seleccionado del grupo que consiste en un polímero acrílico, un polímero de poliéster, un polímero de poliuretano, un polímero de poliéter, un polímero de poliepóxido, un polímero que contiene silicio, sus mezclas y sus copolímeros;

(ii) una primera composición de pigmentos que comprende uno o más pigmentos potenciadores del color y/o potenciadores de efectos dispersados en el ligante resinoso (i); y

(iii) una dispersión acuosa de micropartículas poliméricas reticuladas;

- opcionalmente, deshidratar la capa de revestimiento base;

- formar una capa de revestimiento superior sobre la primera capa de revestimiento base depositando una composición de revestimiento superior curable que está sustancialmente exenta de pigmentos directamente sobre al menos una porción de la capa de revestimiento base; y

- curar la capa de revestimiento superior, la capa de revestimiento base y, opcionalmente, la capa de revestimiento de electrodepósito simultáneamente.

2.- El procedimiento de la reivindicación 1, que además comprende:

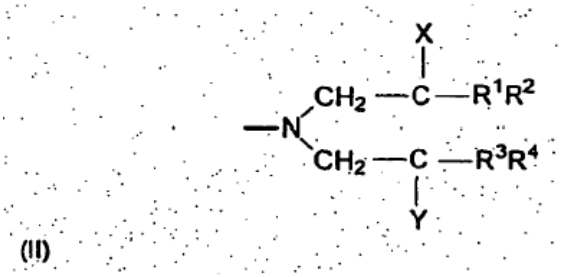
- formar una segunda capa de revestimiento base sobre la primera capa de revestimiento base depositando una segunda composición de revestimiento base curable acuosa, que es igual o diferente de la primera composición de revestimiento base, directamente sobre al menos una porción de la primera capa de revestimiento base; y

- opcionalmente deshidratar la segunda capa de revestimiento base; por lo cual la capa de revestimiento superior se deposita directamente sobre al menos una porción de la segunda capa de revestimiento base, y la capa de revestimiento superior, la segunda capa de revestimiento base, la primera capa de revestimiento base y, opcionalmente, la capa de revestimiento de electrodepósito se curan simultáneamente.

3.- El procedimiento de una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que la composición de revestimiento electrodepositable comprende una fase resinosa dispersada en un medio acuoso, comprendiendo dicha fase resinosa:

(1) una o más resinas que contienen grupos de sal de amina catiónica, que contienen hidrógeno activo, no gelificadas, que son electrodepositables sobre un cátodo, comprendiendo dicha resina grupos de sal de amina catiónica derivados de grupos amino colgantes y/o terminales que tienen las siguientes estructuras (I o II):

(I) - NHR



en las que los grupos R representan H o alquilo C_1 a C_{18};

R^1, R^2, R^3 y R^4 son iguales o diferentes, y cada uno representa independientemente H o alquilo C_1 a C_4; y

X e Y pueden ser iguales o diferentes, y cada uno representa independientemente un grupo hidroxilo o un grupo amino; y

(2) uno o más agentes de curado de poliisocianato alifático al menos parcialmente bloqueado.

4.- El procedimiento de la reivindicación 3, en el que los grupos de sal de amina catiónica de la resina (1) se derivan de uno o más grupos amino colgantes que tienen la estructura (II), de forma que cuando la composición de revestimiento electrodepositable se electrodeposita y se cura, al menos dos grupos que retiran electrones se unen en la posición beta con relación a sustancialmente todos los átomos de nitrógeno.

5.- El procedimiento de la reivindicación 4, en el que los grupos que retiran electrones se seleccionan de un grupo éster, un grupo urea, un grupo uretano, y sus combinaciones.

6.- El procedimiento de la reivindicación 4, en el que la resina (1) comprende grupos de sal de amina catiónica derivados de al menos un compuesto seleccionado de amoniaco, metilamina, dietanolamina, diisopropanolamina, N-hidroxietiletilendiamina, dietilentriamina y sus mezclas.

7.- El procedimiento de la reivindicación 4, en el que la resina que contiene grupos de sal de amina catiónica, que contiene hidrógeno activo (1) comprende un polímero seleccionado de al menos uno de un polímero de poliepóxido, un polímero acrílico, un polímero de poliuretano, un

polímero de poliéster, sus mezclas y sus copolímeros.

8.- El procedimiento de la reivindicación 4, en el que la resina que contiene grupos de sal de amina catiónica, que contiene hidrógeno activo (1) comprende un polímero de poliepóxido y un polímero acrílico.

9.- El procedimiento de la reivindicación 3, en el que el poliisocianato alifático (2) está al menos parcialmente bloqueado con al menos un agente de bloqueo seleccionado de un 1,2-alcandiol, un 1,3-alcandiol, un alcohol bencílico, un alcohol alílico, caprolactama, una dialquilamina, y sus mezclas.

10.- El procedimiento de una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que la primera capa de revestimiento base, cuando se cura, tiene 5% o menos de transmisión de luz medida a 400 nanómetros con un espesor de película de 15 micrómetros.

11.- El procedimiento de una cualquiera de las reivindicaciones 1-9, en el que la primera capa de revestimiento base tiene un espesor de película curada de 1 a 50 micrómetros.

12.- El procedimiento de una cualquiera de las reivindicaciones 1-9, en el que la composición de revestimiento base tiene una proporción entre pigmento a base menor que 4,0, preferiblemente varía de 0,1 a 4,0:1.

13.- El procedimiento de una cualquiera de las reivindicaciones 1-9, en el que el primer ligante resinoso comprende un polímero de poliuretano.

14.- El procedimiento de una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que la segunda composición de revestimiento base es diferente de la primera composición de revestimiento base.

15.- El procedimiento de la reivindicación 14, en el que la segunda composición de revestimiento base comprende:

(i) un segundo ligante resinoso que es igual o diferente del primer ligante resinoso; y

(ii) una segunda composición de pigmentos, que es igual o diferente de la primera composición de pigmentos, dispersada en el segundo ligante resinoso.

16.- El procedimiento de la reivindicación 15, en el que el primer y el segundo ligante resinoso son iguales o diferentes, y cada uno comprende un polímero seleccionado del grupo que consiste en un polímero acrílico, un polímero de poliéster, un polímero de poliuretano, un polímero de poliéter, un polímero de poliepóxido, un polímero que contiene silicio, sus mezclas y sus copolímeros.

17.- El procedimiento de la reivindicación 16, en el que el primer y el segundo ligante resinoso comprenden el mismo u otro polímero de poliuretano.

18.- El procedimiento de la reivindicación 17, en el que el primer ligante resinoso comprende un polímero de poliuretano que tiene un peso molecular numérico medio que varía de

2.000 a 500.000.

19.- El procedimiento de la reivindicación 16, en el que la concentración de polímero de poliuretano presente en la primera composición de revestimiento base es menor o igual que la concentración del polímero de poliuretano presente en la segunda composición de revestimiento base, en el que las concentraciones se basan en el total de sólidos de resina presentes en las composiciones.

20.- El procedimiento de la reivindicación 15, en el que la segunda composición de pigmentos comprende uno o más pigmentos potenciadores del color y/o potenciadores de efectos dispersados en el segundo ligante resinoso.

21.- El procedimiento de la reivindicación 15, en el que la primera composición de revestimiento base comprende además una composición que comprende la segunda composición de pigmentos dispersada en el segundo ligante resinoso.

22.- El procedimiento de la reivindicación 21, en el que la primera y la segunda capa de revestimiento base tienen colores a juego.

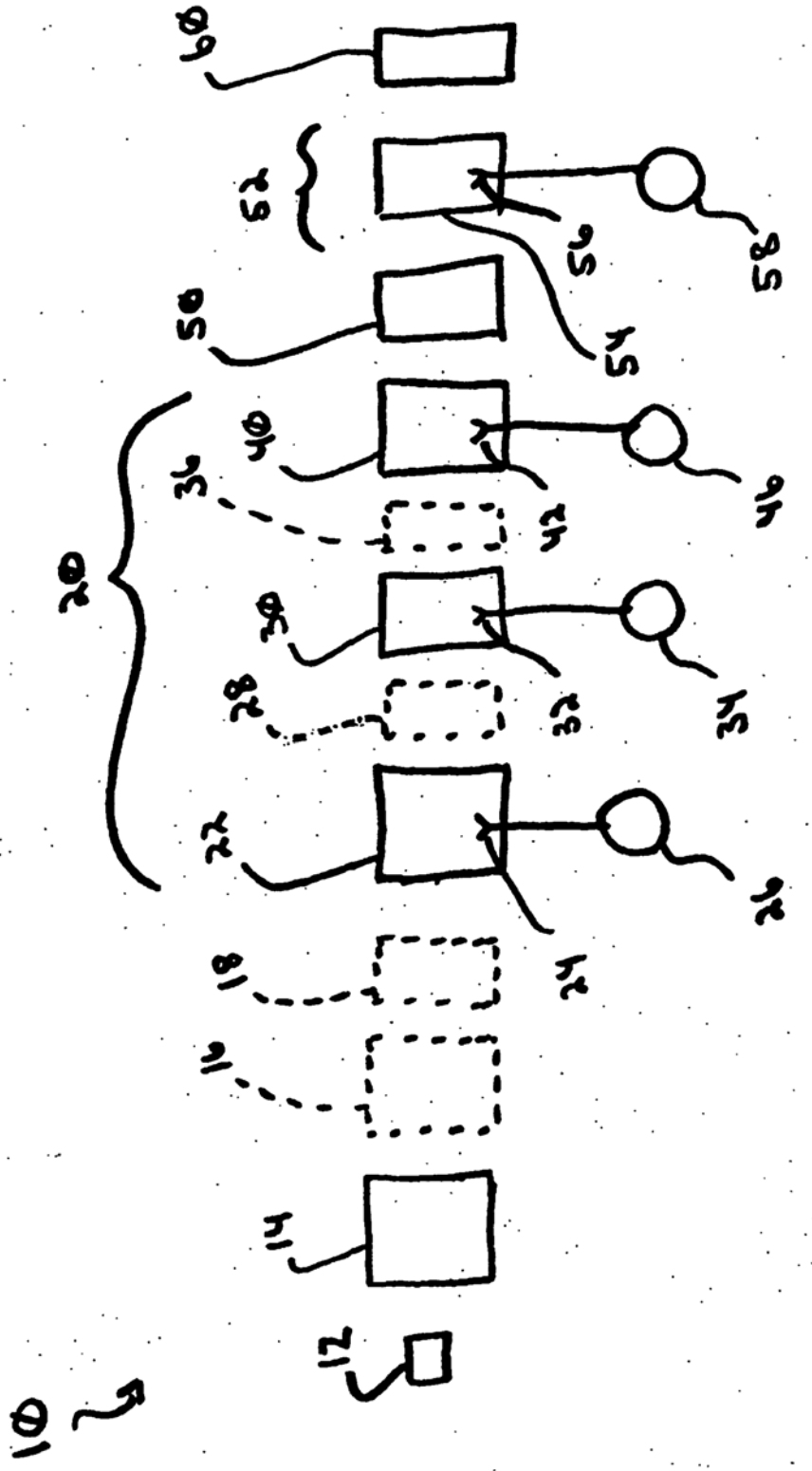
23.- El procedimiento de la reivindicación 2, en el que la segunda capa de revestimiento base tiene un espesor de película curada de 50 micrómetros o menor.

24.- El procedimiento de la reivindicación 2, en el que las micropartículas poliméricas se preparan a partir de una mezcla de monómeros que comprende uno o más monómeros que tienen dos o más sitios de insaturación etilénica reactivos y/o una combinación de dos monómeros diferentes que tienen grupos mútuamente reactivos.

25.- El procedimiento de una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que la única o más dispersiones acuosas de micropartículas poliméricas están presentes en la primera composición de revestimiento base en una cantidad que varía del 20% al 75%, preferiblemente del 25% al 70%, más preferiblemente más del 30% al 60%, lo más preferiblemente del 35% al 55% en peso, basado en el peso total de los sólidos de resina presentes en la primera composición de revestimiento base.

26.- El procedimiento de una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que la primera composición de revestimiento base comprende menos del 50% en peso, basado en el peso total de los sólidos de resina presentes en la primera composición de revestimiento base, de uno o más ligantes resinosos híbridos preparados copolimerizando uno o más monómeros etilénicamente insaturados polimerizables en presencia de un polímero de poliéster.

27.- El procedimiento de una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que el revestimiento de materiales compuestos multicapa tiene una puntuación de resistencia a desconchones de 4 a 10, determinada según ASTM D 3170-01.



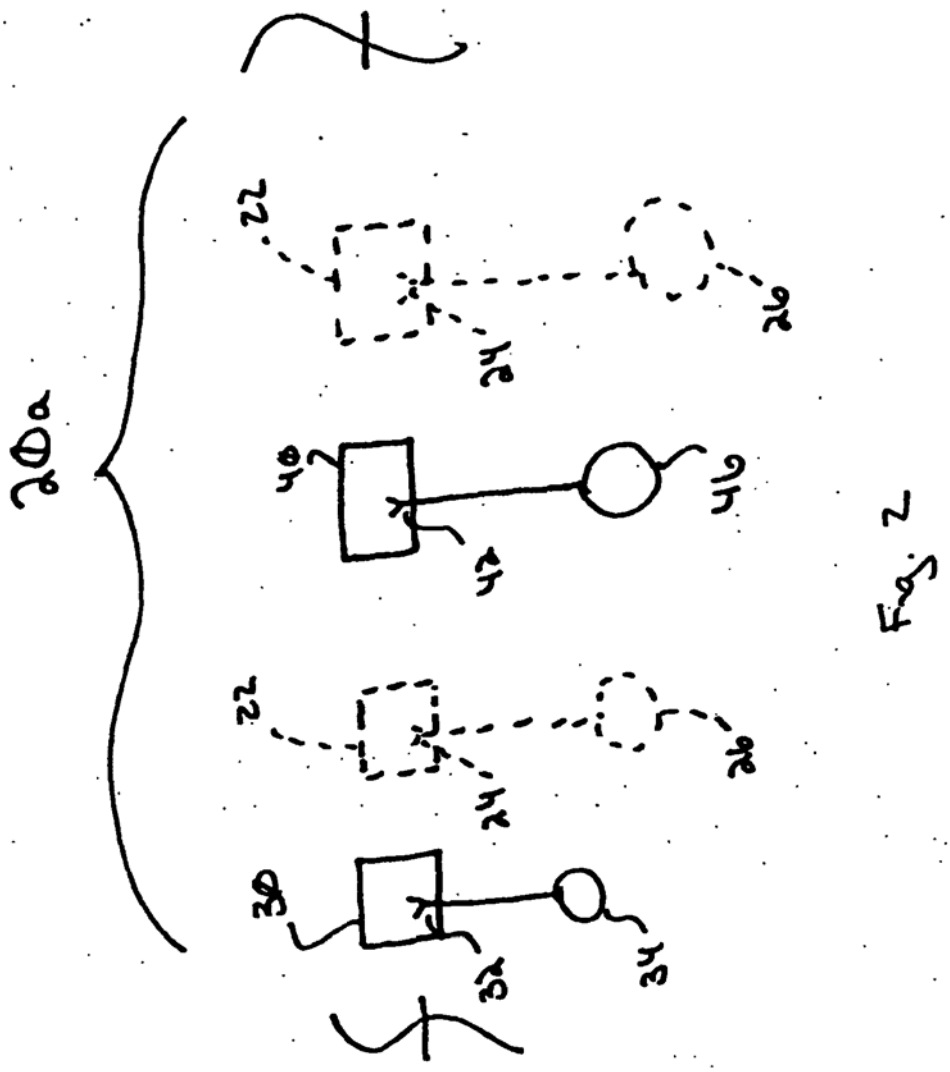


Fig. 2