

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 368 651**

51 Int. Cl.:
C09D 175/04 (2006.01)
C08G 18/40 (2006.01)
C08G 18/42 (2006.01)
C08G 18/62 (2006.01)
C08G 18/79 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **06778253 .2**
96 Fecha de presentación: **16.08.2006**
97 Número de publicación de la solicitud: **1915434**
97 Fecha de publicación de la solicitud: **30.04.2008**

54 Título: **COMPOSICIÓN DE REVESTIMIENTO QUE COMPRENDE UN POLIOL DE POLIACRILATO, UN POLIOL DE POLIÉSTER Y UN AGENTE DE RETICULACIÓN CON FUNCIONALIDAD ISOCIANATO.**

30 Prioridad:
17.08.2005 EP 05107563
30.08.2005 US 712123 P

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
21.11.2011

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
21.11.2011

73 Titular/es:
AKZO NOBEL COATINGS INTERNATIONAL BV
VELPERWEG 76
6824 BM ARNHEM, NL

72 Inventor/es:
VAN ENGELN, Antonius Hendrikus Gerardus;
KOENRAADT, Martinus Adrianus Anthonius
Maria y
VAN DER PUTTEN, Antonius Josephus

74 Agente: **de Elzaburu Márquez, Alberto**

ES 2 368 651 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín europeo de patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre concesión de Patentes Europeas).

DESCRIPCIÓN

Composición de revestimiento que comprende un poliol de poliacrilato, un poliol de poliéster y un agente de reticulación con funcionalidad isocianato

5 La invención se refiere a una composición de revestimiento que comprende un copolímero poliol de poliacrilato, un poliol de poliéster y un agente de reticulación con funcionalidad isocianato.

La invención se refiere además un kit de partes para la preparación de una composición de revestimiento y a un procedimiento para la aplicación de la composición de revestimiento.

10 Por la solicitud de patente internacional WO 96/20968 se conoce una composición de revestimiento del tipo anteriormente citado. Este documento se refiere a una composición de revestimiento con alto contenido en sólidos que comprende un poliéster ramificado con funcionalidad hidroxilo que tiene un valor de hidroxilo de 80 a 280 mg KOH/g, un copolímero acrílico o metacrílico con funcionalidad hidroxilo y un agente de reticulación.

La solicitud de patente europea EP 0688840 A describe composiciones de revestimiento que comprenden un poliéster con funcionalidad hidroxilo que tiene un valor de hidroxilo de 40 a 200 mg KOH/g, un copolímero de (met)acrilato que contiene un grupo hidroxilo y un agente de reticulación.

15 Con las composiciones de revestimiento conocidas no se puede conseguir un equilibrio satisfactorio de propiedades cuando se requiere un alto contenido en sólidos. Por ejemplo, aumentar la proporción de poliéster ramificado con funcionalidad hidroxilo a costa del copolímero acrílico o metacrílico con funcionalidad hidroxilo en la composición del documento WO 96/20968 conduce a un menor contenido de compuestos orgánicos volátiles (VOC) de la composición. Sin embargo, ello conduce a mayores tiempos de secado y también a una menor dureza de los
20 revestimientos, con el riesgo de corrimiento y/o acumulación de suciedad. Así, no se puede conseguir una combinación satisfactoria de alto contenido en sólidos y tiempos de secado muy cortos. No son deseables tiempos de secado prolongados a la vista de la elevada capacidad de producción de las operaciones de revestimiento. Además, la mayoría de las composiciones de revestimiento conocidas que comprenden una elevada carga de catalizador de curado para obtener un tiempo de secado corto adolecen de estabilización de espuma en el
25 revestimiento seco, conduciendo a poros en la capa de revestimiento seca. Los poros restan apariencia y durabilidad a las capas de revestimiento.

Por consiguiente, la invención pretende proporcionar una composición de revestimiento que tenga un equilibrio satisfactorio de propiedades, es decir, bajo contenido en disolvente orgánico volátil a la viscosidad de aplicación, una alta velocidad de secado, de lugar a revestimientos con buenas propiedades de apariencia, en particular una baja
30 susceptibilidad a la formación de poros y buena dureza. Además, la composición de revestimiento también proporcionará revestimientos curados que presenten otras propiedades requeridas para los acabados exteriores de vehículos a motor, tales como flexibilidad, resistencia al rayado, brillo, durabilidad y resistencia a las sustancias químicas y a la radiación UV.

La invención proporciona ahora una composición de revestimiento que comprende

35 a) un poliol de poliacrilato que puede obtenerse polimerizando monómeros olefínicamente insaturados en los que al menos el 40% en peso de los monómeros comprende grupos alqu(en)ilo o alqu(en)ileno lineales o ramificados que tienen al menos 4 átomos de carbono;

40 b) un poliol de poliéster que puede obtenerse esterificando bloques estructurales que tienen grupos funcionales formadores de éster en los que al menos el 30% en peso de los bloques estructurales comprende grupos alqu(en)ilo o alqu(en)ileno lineales o ramificados que tienen al menos 4 átomos de carbono por grupo funcional formador de éster, teniendo el poliol de poliéster un valor de hidroxilo superior a 280 mg KOH/g y una funcionalidad hidroxilo de al menos 2, y

c) un agente de reticulación con funcionalidad isocianato.

45 La composición de revestimiento de la invención proporciona un equilibrio satisfactorio de propiedades de bajo contenido en disolvente orgánico volátil a la viscosidad de aplicación, una elevada velocidad de secado, baja susceptibilidad a la estabilización de la espuma en el revestimiento de secado, y tiene buenas propiedades de apariencia, en particular una baja susceptibilidad a la formación de poros. Además, la composición de revestimiento también proporciona revestimientos curados que presentan otras propiedades requeridas para el acabado exterior de vehículos a motor, tales como una buena dureza y resistencia al rayado, brillo, durabilidad y resistencia a
50 sustancias químicas y a la radiación UV.

Se apreciará que el documento WO 2002/098942 ejemplifica composiciones de revestimiento sin un poliol de poliacrilato que comprenden un poliol de poliéster que tiene un valor de hidroxilo en el intervalo de 200 a 400 mg KOH/g.

La composición de revestimiento de la invención comprende un poliol de poliacrilato en el que al menos el 40% en

peso de los monómeros, en base al peso total de los monómeros del poliol de poliacrilato, comprende grupos alqu(en)ilo o alqu(en)ileno lineales o ramificados que tienen al menos 4 átomos de carbono. La expresión "grupos alqu(en)ilo" designa grupos alquilo, grupos alqueno y/o sus mezclas. Grupos "alqu(en)ileno" incluye grupos alqueno, grupos alqueno y/o sus mezclas. Como es habitual en la técnica, el término poliol de poliacrilato designa un monómero que tiene una pluralidad de grupos hidroxilo obtenido por (co)polimerización de monómeros acrílicos y/o metacrílicos. También se pueden usar otros monómeros polimerizables olefinicamente insaturados para la preparación del poliol de poliacrilato, tales como monómeros aromáticos de vinilo, otros monómeros de vinilo o monómeros de alilo. En el presente documento se hace referencia en lo sucesivo a "acrilato y/o metacrilato" como "(met)acrilato". Tal como se ha citado antes, al menos el 40% en peso de los monómeros de poliol de poliacrilato comprende grupos alqu(en)ilo o alqu(en)ileno lineales o ramificados que tienen al menos 4 átomos de carbono. De preferencia, al menos el 50% en peso de los monómeros y, más preferentemente, de 55 a 80% en peso de los monómeros, en base al peso total de los monómeros del poliol de poliacrilato, comprende grupos alqu(en)ilo o alqu(en)ileno lineales o ramificados que tienen al menos 4 átomos de carbono. Los grupos alqu(en)ilo o alqu(en)ileno que tienen el menos 4 átomos de carbono son lineales o ramificados. Los grupos alqu(en)ilo o alqu(en)ileno cíclicos no proporcionan las ventajas anteriormente citadas. Ejemplos de monómeros adecuados que comprenden grupos alqu(en)ilo o alqu(en)ileno lineales o ramificados que tienen al menos 4 átomos de carbono son ésteres de ácido (met)acrílico con alcoholes lineales o ramificados que tengan al menos 4 átomos de carbono. Ejemplos de tales monómeros son (met)acrilato de n-butilo, (met)acrilato de iso-butilo, (met)acrilato de terc-butilo, (met)acrilatos de pentilo, hexilo, heptilo, octilo o superiores lineales o ramificados. También se pueden usar monómeros cicloalifáticos o vinilaromáticos sustituidos con alqu(en)ilo, con la condición de que estos comprendan grupos alqu(en)ilo o alqu(en)ileno lineales o ramificados que tienen al menos 4 átomos de carbono. Son ejemplos (met)acrilato de terc-butilciclohexilo o terc-butil estireno. También son adecuados los ésteres vinílicos, por ejemplo, decanoato de vinilo o dodecanoato de vinilo. En tanto que los monómeros con funcionalidad hidroxilo descritos más adelante comprendan grupos alqu(en)ilo o alqu(en)ileno que tienen al menos 4 átomos de carbono, tales como (met)acrilato de hidroxibutilo, éstos pueden contribuir también a la proporción de monómeros que comprenden grupos alqu(en)ilo o alqu(en)ileno que tienen al menos 4 átomos de carbono.

El poliol de poliacrilato tiene una media de al menos dos grupos con funcionalidad hidroxilo por molécula. Se pueden introducir grupos con funcionalidad hidroxilo en el polímero mediante monómeros con funcionalidad hidroxilo. Ejemplos de monómeros con funcionalidad hidroxilo adecuados son hidroxialquil ésteres de ácidos carboxílicos mono- o dietilénicamente insaturados. El grupo alquilo de los hidroxialquil ésteres puede tener de forma adecuada de 1 a 12 átomos de carbono. Ejemplos específicos de monómeros con funcionalidad hidroxilo adecuados son (met)acrilato de 2-hidroxietilo, (met)acrilato de 2- y 3-hidroxipropilo, (met)acrilato de 2-, 3- y 4-hidroxibutilo y sus mezclas. Otros ejemplos son los productos de reacción del ácido (met)acrílico, ácido itacónico, ácido maleico o ácido fumárico con compuestos monoepoxídicos tales como óxido de etileno, éteres de glicidilo, ésteres de glicidilo como Cardura E10, y similares. También se puede obtener una funcionalidad hidroxilo a partir de los monómeros precursores. Por ejemplo, el grupo epoxi de la unidad de metacrilato de glicidilo en el polímero se puede convertir a una funcionalidad hidroxilo en una reacción posterior a la polimerización por reacción con agua o un ácido carboxílico.

El equilibrio del poliol de poliacrilato comprende otros monómeros polimerizables etilénicamente insaturados, tales como monómeros (met)acrílicos y/o vinílicos. Como ejemplos de estos se pueden citar estireno, metilestireno, viniltolueno, ácido (met)acrílico, (met)acrilato de metilo, (met)acrilato de etilo, (met)acrilato de propilo, amida acrílica y acetato de vinilo. Además, se pueden usar también (met)acrilatos de alcoholes cíclicos tales como (met)acrilato de ciclohexilo o (met)acrilato de isobornilo. El poliol de poliacrilato también puede contener cantidades menores de hasta 10% de unidades polimerizadas de monómeros poliinsaturados tales como metacrilato de alilo, dimetacrilato de etilenglicol, diacrilato de hexanodiol o triacrilato de trimetilol propano.

Los monómeros para la preparación del poliol de poliacrilato se seleccionan adecuadamente de modo que la temperatura de transición vítrea teórica (Tg) del poliacrilato, calculada de acuerdo con la ecuación de Fox, sea al menos de -15 °C, preferentemente, al menos - 5 °C, más preferentemente, al menos 0 °C. Un límite superior adecuado de la Tg teórica es 125 °C, preferentemente 100 °C, más preferentemente, 85 °C. Se apreciará que en el caso de polioles de poliacrilato de bajo peso molecular, la Tg real puede ser significativamente menor que la Tg teórica.

El valor de hidroxilo, en base a la materia no volátil, del poliol de poliacrilato es adecuadamente al menos 60 mg KOH/g, preferentemente al menos 85 mg KOH/g y, más preferentemente al menos 120 mg KOH/g. Un límite superior adecuado del valor de hidroxilo es 200 mg KOH/g, preferentemente 180 mg KOH/g y, más preferentemente 170 mg KOH/g.

El peso molecular promedio en número (Mn) del poliol de poliacrilato es adecuadamente al menos 800, preferentemente al menos 1.200 y, más preferentemente al menos 1.500. Un límite superior adecuado del Mn es 10.000, preferentemente 7.000 y, más preferentemente 5.000. La polidispersidad (Mw/Mn) del poliol de poliacrilato es inferior a 3,2, preferentemente inferior a 2,8 y, más preferentemente inferior a 2,5.

El valor de ácido, en base a la materia no volátil, del poliol de poliacrilato no es un parámetro particularmente crítico. Este es adecuadamente al menos 3 mg KOH/g, preferentemente 5 mg KOH/g y, más preferentemente 7 mg KOH/g.

Un límite superior adecuado del valor de ácido es 30 mg KOH/g, preferentemente 25 mg KOH/g y, más preferentemente 20 mg KOH/g.

5 El poliol de poliácrlato se puede preparar de forma adecuada por la bien conocida polimerización por radicales libres de los monómeros polimerizables olefínicamente insaturados citados antes. La polimerización se puede llevar a cabo en una o más etapas y en ausencia o presencia de un diluyente orgánico. Si se usa un diluyente orgánico, se prefiere usar un diluyente volátil que comprenda grupos alqu(en)ilo o alqu(en)ileno que tengan al menos 4 átomos de carbono. A continuación se describen ejemplos de tales diluyentes.

10 Iniciadores formadores de radicales adecuados son conocidos en la técnica, tales como peróxido de di-terc-butilo, peroxibenzoato de terc-butilo, peroxi-3-etil hexanoato de terc-butilo, peroxi-3,5,5-trimetil hexanoato de terc-butilo y similares, e iniciadores azoicos tales como 2,2'-azo-bis(2-metilbutironitrilo) y 2,2'-azo-bis (isobutironitrilo).

El peso molecular de los polímeros se puede controlar por la relación de monómeros a iniciadores y por agentes de transferencia de cadena. Ejemplos de agentes de transferencia de cadena adecuados incluyen n-octil mercaptano, n-dodecil mercaptano, terc-dodecil mercaptano, mercaptoetanol, ácido mercantopropiónico y tioglicol.

15 Para la preparación del poliol de poliácrlato también se pueden usar técnicas avanzadas de polimerización, tales como polimerización con transferencia de grupo (GTP), polimerización radicálca por transferencia de átomos (ATRP) y polimerización con transferencia de cadenas por adición - fragmentación reversible (RAFT).

20 La composición de revestimiento de la invención también comprende un poliol de poliéster que puede obtenerse por esterificación de bloques estructurales que tienen grupos funcionales formadores de éster en los que al menos el 30% en peso de los bloques estructurales tiene grupos alqu(en)ilo o alqu(en)ileno lineales o ramificados con al menos 4 átomos de carbono por grupo funcional formador de éster, preferentemente, al menos 5, más preferentemente, al menos 6 átomos de carbono por grupo funcional formador de éster, teniendo el poliol de poliéster un valor de hidroxilo superior a 280 mg KOH/g y una funcionalidad hidroxilo de al menos 2. Como se ha citado antes, los grupos alqu(en)ilo o alqu(en)ileno con al menos 4 átomos de carbono por grupo funcional formador de éster pueden ser lineales o ramificados. Los grupos alqu(en)ilo o alqu(en)ileno cíclicos no proporcionan las ventajas anteriormente descritas.

25 El poliol de poliéster se puede preparar por reacciones conocidas de condensación y/o adición de bloques estructurales que tengan grupos funcionales formadores de éster. Ejemplos de grupos funcionales formadores de éster son grupos ácido carboxílico, grupos anhídrido carboxílico (cíclicos), grupos éster carboxílico, grupos hidroxilo, grupos epóxido, grupos oxetano y grupos lactona. Con el fin de formar un poliéster, al menos parte de los bloques estructurales usados deberán tener una funcionalidad de al menos 2. No obstante, también se pueden usar bloques estructurales monofuncionales y trifuncionales o con mayor funcionalidad.

30 Es importante que al menos el 30% en peso de los bloques estructurales de poliéster tenga grupos alqu(en)ilo o alqu(en)ileno lineales o ramificados con al menos 4 átomos de carbono, preferentemente al menos 5 átomos de carbono por grupo funcional formador de éster.

35 Ejemplos de bloques estructurales poliéster adecuados son ácidos monocarboxílicos que tienen un grupo alqu(en)ilo o alqu(en)ileno con al menos 4 átomos de carbono unido al grupo ácido carboxílico, tal como ácido pentanoico, ácido hexanoico, ácido heptanoico, ácido octanoico, ácido iso-octanoico, ácido nonanoico, ácido iso-nonanoico, ácido decanoico o sus isómeros, tales como ácido versático, ácidos grasos superiores con 12 a 22 átomos de carbono y sus mezclas. Se puede citar de forma específica una mezcla disponible de forma comercial de ácidos grasos que tienen 8 a 10 átomos de carbono. Dicha mezcla está disponible de Cognis con la denominación comercial Edenor V85.

40 También son adecuados ácidos dicarboxílicos tales como ácido sebácico, ácido dodecanodioico, ácido octenil succínico, ácido dodecenil succínico (cualquier isómero o mezcla de isómeros), así como ácidos grasos dímeros. Ejemplos de anhídridos carboxílicos que tienen grupos alqu(en)ilo o alqu(en)ileno lineales o ramificados con al menos 4 átomos de carbono por grupo funcional formador de éster son anhídrido decanoico, anhídrido dodecanoico, anhídrido dodecil succínico y anhídrido dodecenil succínico. También se pueden usar ácidos hidroxí carboxílicos de las lactonas derivadas, tales como gamma-decanolactona, con la condición de que tengan grupos alqu(en)ilo o alqu(en)ileno lineales o ramificados con al menos 4 átomos de carbono por grupo funcional formador de éster. Se apreciará que los ácidos hidroxicarboxílicos, así como las lactonas derivadas tienen 2 grupos funcionales formadores de éster.

50 Ejemplos de monoalcoholes adecuados son butanol, pentanol, hexanol, heptanol y octanol. También es posible usar monoalcoholes de cadena mayor en los que el grupo alqu(en)ilo o alqu(en)ileno deriva de un ácido graso, es decir, alcoholes grasos. Dioles adecuados incluyen 2-butil-2-etil-1,3-propano diol, 2,2,4-trimetil-1,3-pentano diol, 1,8-octano diol, 1,10-decano diol y sus isómeros.

55 Un grupo epóxido puede formar dos grupos éster. Por tanto, un bloque estructural con funcionalidad epóxido requiere grupos alqu(en)ilo o alqu(en)ileno lineales o ramificados con al menos 8 átomos de carbono. Ejemplos de los mismos son olefinas epoxidadas, glicidil éteres de alcoholes grasos y glicidil ésteres de alcoholes grasos. El éster

glicídico de ácido versático se puede citar de forma específica.

Además de los bloques estructurales descritos antes que tienen grupos alqu(en)ilo o alqu(en)ileno lineales o ramificados con al menos 4 átomos de carbono por grupo funcional formador de éster, se pueden usar otros bloques estructurales formadores de éster para la preparación del polioli de poliéster, con tal que éstos se usen en una cantidad menor que 70% en peso, calculado en base al peso total de los bloques estructurales.

Ejemplos de polioles cicloalifáticos incluyen 1,4-ciclohexano dimetanol, 1,4-ciclohexano diol, 2,2-bis(4-hidroxiciclohexil)propano, bis-hidroxi metiltriciclodecano y sus mezclas. Ejemplos de polioles alifáticos incluyen glicerol, 1,2-propano diol, 1,3-propano diol, 2-metil-1,3-propano diol, neopentil glicol, 1,6-hexano diol, trimetilol etano, trimetilol propano, 1,2,6-hexano triol, pentaeritrol, ditrimetilol propano, pentaeritrol propoxilado, trimetilol propano etoxilado, ácido dimetilol propiónico y sus mezclas.

Dioles preferentes incluyen 1,2-etano diol, 1,2-propano diol, 1,3-propano diol, 3-metil-1,3-propano diol, 2-butil-2-etil-1,3-propano diol, ácido dimetilol propiónico y 1,4-ciclohexano dimetanol.

Ácidos policarboxílicos cíclicos adecuados incluyen ácidos policarboxílicos aromáticos y ácidos policarboxílicos cicloalifáticos. Ejemplos de ácidos policarboxílicos aromáticos incluyen ácido isoftálico, ácido ftálico, ácido trimelítico y sus mezclas. También se incluyen los ésteres de sus anhídridos, tales como anhídrido ftálico, anhídrido trimelítico y sus mezclas. Ejemplos de ácidos policarboxílicos cicloalifáticos incluyen ácido 1,2-ciclohexano dicarboxílico, ácido 1,3-ciclohexano dicarboxílico, ácido tetrahidroftálico, ácido endometileno tetrahidroftálico, ácido hexahidroftálico, ácido metil hexahidroftálico y sus mezclas. También se incluyen los ésteres o los anhídridos de los mismos, tales como anhídrido tetrahidroftálico, anhídrido endometileno tetrahidroftálico, anhídrido hexahidroftálico, anhídrido metil hexahidroftálico y sus mezclas.

Ejemplos de ácidos policarboxílicos acíclicos incluyen ácido malónico, ácido succínico, ácido glutárico, ácido adípico, ácido azelaico y sus mezclas. También se incluyen los ésteres o los anhídridos de los mismos, tales como éster dimetilico y éster dietílico de ácido malónico, anhídrido succínico y sus mezclas.

Como se ha citado antes, el valor de hidroxilo del polioli de poliéster es superior a 280 mg KOH/g y la funcionalidad hidroxilo es al menos 2. Con el fin de obtener el valor de hidroxilo y la funcionalidad hidroxilo deseados, se emplea adecuadamente un exceso de bloques estructurales con funcionalidad hidroxilo en la preparación del polioli de poliéster. También se prefiere que el polioli de poliéster sea un poliéster ramificado o dendrímérico. La ramificación se consigue con bloques estructurales que tengan 3 o más grupos funcionales formadores de éster por molécula.

Un límite superior adecuado del valor de hidroxilo es 380 mg KOH/g, preferentemente 350 mg KOH/g. Preferentemente, la funcionalidad hidroxilo varía en el intervalo de 2 a 4, más preferentemente, de 2 a 3,5.

El valor de ácido del polioli de poliéster no es un parámetro particularmente crítico, pero por lo general está por debajo de 25 mg KOH/g. De forma típica, el valor de ácido del polioli de poliéster está por debajo de 15 mg KOH/g.

Con el fin de obtener un bajo contenido de diluyente orgánico volátil en la composición de revestimiento a la viscosidad de aplicación, el polioli de poliéster tiene de forma adecuada un peso molecular promedio en número Mn menor que 4.000, preferentemente, menor que 2.000, más preferentemente, menor que 1.600, lo más preferente, de 500 a 1.200. La polidispersidad (Mw/Mn) del polioli de poliéster es adecuadamente menor que 2,5, preferentemente, menor que 2 y, más preferentemente, menor que 1,7.

Sin pretender quedar limitado por teoría alguna, se cree que los monómeros particulares que comprenden grupos alqu(en)ilo o alqu(en)ileno lineales o ramificados con al menos 4 átomos de carbono en el polioli de poliacrilato en combinación con los bloques estructurales de poliéster que tienen grupos alqu(en)ilo o alqu(en)ileno lineales o ramificados con al menos 4 átomos de carbono por grupo funcional formador de éster proporcionan una composición de revestimiento que tiene una tensión superficial en un intervalo específico. Se cree además que este intervalo específico de tensión superficial conduce a una menor sensibilidad de las composiciones de revestimiento de la invención a la formación de poros en el revestimiento seco.

Agentes de reticulación con funcionalidad isocianato apropiados para ser usados en la composición de revestimiento son compuestos con funcionalidad isocianato que comprenden al menos dos grupos isocianato. Preferentemente, el agente de reticulación con funcionalidad isocianato es un poliisocianato, tal como un di-, tri- o tetraisocianato alifático, cicloalifático o aromático. Ejemplos de diisocianatos incluyen diisocianato de 1,2-propileno, diisocianato de trimetileno, diisocianato de tetrametileno, diisocianato de 2,3-butileno, diisocianato de hexametileno, diisocianato de octametileno, diisocianato de 2,2,4-trimetil hexametileno, diisocianato de dodecametileno, diisocianato de ω,ω' -dipropiléter, diisocianato de 1,3-ciclopentano, diisocianato de 1,2-ciclohexano, diisocianato de 1,4-ciclohexano, diisocianato de isoforona, 4-metil-1,3-diisocianatociclohexano, diisocianato de trans-vinilideno, 4,4'-diisocianato de dicitlohexilmetano (Desmodur® W), diisocianato de tolueno, diisocianato de 1,3-bis(isocianometil)benzeno, diisocianato de xilileno, diisocianato de $\alpha,\alpha,\alpha',\alpha'$ -tetrametil xilileno (TMXDI®), 1,5-dimetil-2,4-bis(2-isocianatoetil)benzeno, 1,3,5-trietil-2,4-bis(isocianatoetil)benzeno, 4,4'-diisocianato de difenilo, 3,3'-dicloro-4,4'-diisocianato de difenilo, 3,3'-difetil-4,4'-diisocianato de difenilo, 3,3'-dimetoxi-4,4'-diisocianato de difenilo, 4,4'-diisocianato de difenil metano, 3,3'-dimetil-4,4'-diisocianato de difenilmetano y diisocianato de naftaleno. Ejemplos de

triosocianatos incluyen 1,3,5-triosocianatobenceno, 2,4,6-triosocianatotolueno, 1,8-diisocianato-4-(isocianatometil)octano y triosocianato de lisina. También se incluyen aductos y oligómeros de poliisocianatos, por ejemplo biurets, isocianuratos, alofanatos, uretdionas, uretanos y sus mezclas. Ejemplos de dichos oligómeros y aductos son el aducto de 2 moléculas de un diisocianato, por ejemplo diisocianato de hexametileno o diisocianato de isofozona, con un diol tal como etilenglicol, el aducto de 3 moléculas de diisocianato de hexametileno con 1 molécula de agua (disponible con el nombre comercial de Desmodur N de Bayer), el aducto de 1 molécula de trimetilolpropano con 3 moléculas de diisocianato de tolueno (disponible con el nombre comercial de Desmodur L de Bayer), el aducto de 1 molécula de trimetilolpropano con 3 moléculas de diisocianato de isofozona, el aducto de 1 molécula de pentaeritritol con 4 moléculas de diisocianato de tolueno, el aducto de 3 moles de diisocianato de m- α,α,α' -tetrametil xileno con 1 mol de trimetilolpropano, el trímero de isocianurato de 1,6-diisocianatohexano, el trímero de isocianurato de diisocianato de isofozona, el dímero de uretdiona de 1,6-diisocianatohexano, el biuret de 1,6-diisocianatohexano, el alofanato de 1,6-diisocianatohexano y sus mezclas. Además, son adecuados para el uso los (co)polímeros de monómeros con funcionalidad isocianato tales como isocianato de α,α' -dimetil-m-isopropenil bencilo.

La composición de revestimiento se puede usar y aplicar sin un diluyente volátil, en particular cuando se usan aglutinantes de bajo peso molecular, opcionalmente en combinación con uno o más diluyentes reactivos. De forma alternativa, la composición de revestimiento puede comprender opcionalmente un diluyente volátil. Preferentemente, la composición comprende menos de 500 g/l de disolvente orgánico volátil en base a la composición total, más preferentemente menos de 480 g/l y, lo más preferentemente, 420 g/l o menos. El contenido de no volátiles en la composición, normalmente referido como contenido en sólidos, es preferentemente mayor de 50% en peso en base a la composición total, más preferentemente, mayor de 54% en peso y, lo más preferentemente, mayor de 60% en peso.

Ejemplos de diluyentes orgánicos volátiles adecuados son hidrocarburos, tales como tolueno, xileno, Solvesso 100, cetonas, terpenos, tales como dipenteno o aceite de pino, hidrocarburos halogenados, tales como diclorometano, éteres, tales como éter dimetilico de etilenglicol, ésteres, tales como acetato de etilo, propionato de etilo u otros ésteres de éter, tales como acetato de metoxipropilo o propionato de etoxietilo. También se pueden usar mezclas de estos compuestos.

Se prefiere que el diluyente comprenda grupos alqu(en)ilo o alqu(en)ileno lineales o ramificados con al menos 4 átomos de carbono. De preferencia, al menos el 60% en peso del diluyente volátil, más preferentemente, el 80% en peso y, lo más preferentemente, más del 90% en peso comprende grupos alqu(en)ilo o alqu(en)ileno lineales o ramificados con al menos 4 átomos de carbono. Ejemplos de diluyentes volátiles que comprenden grupos alqu(en)ilo o alqu(en)ileno lineales o ramificados con al menos 4 átomos de carbono son ésteres tales como formiato de n-butilo, acetato de n-butilo, propionato de n-butilo, butirato de n-butilo, los ésteres terc-butílicos, sec-butílicos e isobutílicos correspondientes, ésteres de pentanol, hexanol u octanol lineales o ramificados tales como 2-etilhexanol, cetonas tales como metil amil cetona o metil iso-amil cetona, hidrocarburos alifáticos con más de 4 átomos de carbono, hidrocarburos aromáticos con sustituyentes que comprenden grupos alqu(en)ilo o alqu(en)ileno lineales o ramificados con al menos 4 átomos de carbono, éteres como éter dibutílico, éter dipentílico, éter dioctílico y alcoholes como butanol, pentanol, hexanol y octanol lineales o ramificados. Se prefieren en menor grado los alcoholes como diluyentes volátiles debido a su reactividad con agentes de reticulación con funcionalidad isocianato.

Si se desea, es posible incluir en la composición de revestimiento uno o más de los denominados "disolventes exentos". Un disolvente exento es un compuesto orgánico volátil que no participa en la reacción fotoquímica atmosférica formando niebla tóxica. Puede ser un disolvente orgánico, pero tarda tanto en reaccionar con los óxidos de nitrógeno en presencia de luz solar que la Agencia para la Protección del Medio Ambiente (Environmental Protection Agency) de Estados Unidos considera que su reactividad es despreciable. Ejemplos de disolventes exentos que están aprobados para su utilización en pinturas y revestimientos incluyen acetona, acetato de metilo, paraclorobenzotrifluoruro (comercialmente disponible con el nombre comercial de Oxsol 100) y metil siloxanos volátiles. También puede considerarse al acetato de butilo terciario como disolvente exento.

Además de los componentes descritos antes, pueden estar presentes otros componentes en la composición de revestimiento de acuerdo con la presente invención. Tales compuestos pueden ser aglutinantes y/o diluyentes reactivos, que opcionalmente comprenden grupos reactivos que pueden ser reticulados con los compuestos con funcionalidad hidroxilo y/o agentes de reticulación con funcionalidad isocianato anteriormente citados. Ejemplos incluyen aglutinantes con funcionalidad hidroxilo, por ejemplo, polioles de poliéter, polioles de poliácido, polioles de poliuretano, acetobutirato de celulosa, resinas epoxídicas con funcionalidad hidroxilo, alquídicas y polioles dendrímicos como los descritos en la solicitud de patente internacional WO 93/17060. Además, pueden estar presentes oligómeros y monómeros con funcionalidad hidroxilo tales como aceite de ricino, trimetilolpropano y dioles. Se pueden citar de forma particular dioles ramificados como los descritos en el documento WO 98/053013, por ejemplo, 2-butil-etil-1,3-propanodiol. La composición de revestimiento también puede comprender compuestos con funcionalidad hidroxilo tales como compuestos que comprenden grupos ortoéster bicíclico, espiro-ortoéster o espiro-orto silicato. Estos compuestos y su uso se describen en los documentos WO 97/31073 y WO 2004/031256.

Finalmente, pueden estar presentes resinas de cetona, ésteres del ácido aspárgico y compuestos aminofuncionales no latentes como oxazolidinas, quetiminas, aldiminas, diiminas, aminas secundarias y poliaminas. Estos y otros

compuestos son conocidos por los expertos en la técnica y se citan, entre otros, en el documento US 5214086.

La composición de revestimiento puede comprender también otros ingredientes, aditivos o auxiliares usados corrientemente en composiciones de revestimiento, tales como pigmentos, colorantes, tensioactivos, adyuvantes para la dispersión del pigmento, agentes igualadores, agentes humectantes, agentes anticráteres, agentes antiespumantes, agentes anticorrimiento, estabilizadores térmicos, estabilizadores de la luz, absorbedores de la radiación UV, antioxidantes y cargas.

En una realización preferente, la composición de revestimiento de la invención también comprende un catalizador de curado para la catálisis de la reacción de curado entre grupos hidroxilo y grupos isocianato. Dichos catalizadores son conocidos por los expertos. Generalmente, el catalizador se usa en una cantidad de 0 a 10% en peso, preferentemente de 0,001 a 5% en peso, más preferentemente en una cantidad de 0,01 a 1% en peso, calculado sobre la materia no volátil de la composición de revestimiento. Metales apropiados incluyen cinc, cobalto, manganeso, circonio, bismuto y estaño. Se prefiere que la composición de recubrimiento comprenda un catalizador a base de estaño. Ejemplos muy conocidos de catalizadores a base de estaño son: dilaurato de dimetilestaño, diversatato de dimetilestaño, dioleato de dimetilestaño, dilaurato de dibutilestaño, dilaurato de dioctilestaño y octoato de estaño.

También se prefiere que la composición de revestimiento comprenda además un agente que prolonga la vida útil de aplicación. Los agentes que prolongan la vida útil de aplicación aumentan la vida útil de aplicación, es decir, el tiempo entre la mezcla de todos los componentes y el momento en el que la viscosidad es demasiado alta para poder aplicar la composición. Los agentes que prolongan la vida útil de aplicación pueden estar presentes de forma adecuada en cantidades similares a los catalizadores de curados citados antes. Los agentes que prolongan la vida útil de aplicación preferentes tienen solo un impacto limitado o no tienen impacto alguno sobre la velocidad de secado de la composición de revestimiento. Así, estos agentes que prolongan la vida útil de aplicación mejoran el equilibrio entre vida útil de aplicación y velocidad de secado. Ejemplos de agentes que prolongan la vida útil de aplicación adecuados son compuestos que contienen grupos ácido carboxílico como ácido acético, ácido propiónico o ácido pentanoico. Se prefieren los compuestos que contienen grupos ácido carboxílico aromático, en particular ácido benzoico.

Otros agentes que prolongan la vida útil de aplicación son compuestos dicarbonílicos, tales como 2,4-pentanodiona, compuestos fenólicos, alcoholes terciarios como terc-butanol y alcohol terc-amílico y compuestos que contienen un grupo tiol. También es posible usar una combinación de los agentes que prolongan la vida útil de aplicación anteriormente citados, tal como una combinación de un compuesto que contiene un grupo ácido carboxílico aromático y un compuesto que contiene un grupo tiol.

La relación en peso de poliol de poliacrilato a poliol de poliéster en la composición de revestimiento, en base a la materia no volátil, varía de forma adecuada de 95:5 a 40:60, preferentemente de 90:10 a 50:50, más preferentemente de 80:20 a 60:40.

En la composición de revestimiento de acuerdo con la invención, la relación equivalente de grupos funcionales isocianato a grupos reactivos isocianato, normalmente grupos hidroxilo, varía preferentemente de 0,5 a 4,0, más preferentemente de 0,7 a 2,5 y, lo más preferentemente de 0,8 a 1,2. En general, la relación en peso de aglutinantes con funcionalidad hidroxilo a agentes de reticulación con funcionalidad isocianato en la composición de revestimiento, en base al contenido en no volátiles, varía de 85:15 a 55:45, preferentemente de 75:25 a 65:35. Se prefiere de forma particular que la composición de revestimiento comprenda al menos el 30% en peso de agente de reticulación con funcionalidad isocianato, en base al material no volátil de la composición de revestimiento.

Como es habitual con composiciones de revestimiento que comprenden un aglutinante con funcionalidad hidroxilo y un agente de reticulación con funcionalidad isocianato, la composición de acuerdo con la invención tiene una limitada vida útil de aplicación. Por tanto, la composición se proporciona adecuadamente en forma de una composición multicomponente, por ejemplo, como una composición de dos componentes o como una composición de tres componentes. Por tanto, la invención también se refiere a un kit de partes para la preparación de la composición de revestimiento que comprende

(i) un componente aglutinante que comprende un poliol de poliacrilato que puede obtenerse por polimerización de monómeros olefinicamente insaturados en el que al menos el 40% en peso de los monómeros comprende grupos alqu(en)ilo o alqu(en)ileno lineales o ramificados que tienen al menos 4 átomos de carbono, y un poliol de poliéster que puede obtenerse por esterificación de bloques estructurales que tienen grupos funcionales formadores de éster, en el que al menos el 30% en peso de los bloques estructurales comprenden grupos alqu(en)ilo o alqu(en)ileno lineales o ramificados que tienen al menos 4 átomos de carbono por grupo funcional formador de éster, teniendo el poliol de poliéster un valor de hidroxilo superior a 280 mg KOH/g y una funcionalidad hidroxilo de al menos 2, y

(ii) un componente de reticulación que comprende un agente de reticulación con funcionalidad isocianato.

En una realización preferente el componente aglutinante comprende además un catalizador de curado como el descrito antes. Si la composición de revestimiento comprende un agente que prolonga la vida útil de aplicación, se

prefiere que el agente que prolonga la vida útil de aplicación esté comprendido en el componente aglutinante o en un componente reductor opcional.

5 El diluyente volátil opcional puede estar comprendido en uno o en ambos componentes del kit de partes. De forma alternativa, es posible proporcionar un tercer componente reductor que comprenda un diluyente volátil. De forma alternativa, si se usa el componente reductor, cualquiera o ambos del catalizador de curado y el agente que prolonga la vida útil de aplicación pueden estar comprendidos en el componente reductor. La composición de revestimiento se puede preparar mezclando los componentes del kit de partes.

10 La aplicación de la composición de revestimiento sobre un sustrato puede realizarse por cualquier procedimiento conocido por el experto en la técnica, por ejemplo, mediante rodillos en continuo, pulverización, pintado, revestimiento en flujo, inmersión y revestimiento mediante rodillo. De forma preferente, una composición de revestimiento tal como la que se describe se aplica mediante pulverización.

15 La composición de revestimiento de la presente invención se puede aplicar a cualquier sustrato. El sustrato puede ser, por ejemplo, metal, por ejemplo, hierro, acero y aluminio, plástico, madera, vidrio, material sintético, papel, cuero u otra capa de revestimiento. La otra capa de revestimiento puede estar compuesta por la composición de revestimiento de la presente invención o puede ser una composición de revestimiento diferente. Las composiciones de revestimiento de la presente invención presentan una utilidad particular como barnices, base bicapa, capas superiores pigmentadas, imprimaciones y materiales de relleno. Cuando la composición de revestimiento de la presente invención es una capa de barniz, ésta se aplica preferentemente sobre una base bicapa que imparte color y/o efecto. En dicho caso, la capa de barniz forma la capa superior del revestimiento de laca multicapa tal como los que se aplican de forma típica al exterior de los automóviles. La base bicapa puede ser una base bicapa con base acuosa o una base bicapa con base disolvente.

20 Las composiciones de revestimiento son adecuadas para revestir objetos tales como puentes, tuberías, plantas industriales o edificaciones, instalaciones de oleoductos y gasoductos, o embarcaciones. Las composiciones son particularmente adecuadas para el acabado y repintado de automóviles y grandes vehículos comerciales tales como trenes, camiones, autobuses y aeronaves.

30 La composición de revestimiento aplicada se puede curar de forma muy eficaz a una temperatura de, por ejemplo, 0 a 60 °C. Si se desea, la composición de revestimiento se puede curar en horno, por ejemplo, a una temperatura en el intervalo de 60 a 120 °C. De forma alternativa, el curado se puede realizar por radiación infrarroja (cercano). Antes de curar a temperatura elevada, la composición de revestimiento se puede someter opcionalmente a una fase de evaporación súbita.

Se sobreentiende que el término composición de revestimiento, tal como se usa en el presente documento, también incluye su uso como composición adhesiva.

Ejemplos

Materias primas y abreviaturas usadas:

HEMA	Metacrilato de hidroxietilo
HEA	Acrilato de hidroxietilo
HPMA	Metacrilato de hidroxipropilo, mezcla de isómeros
BMA	Metacrilato de butilo
BA	Acrilato de butilo
IBMA	Metacrilato de iso-butilo
TBMA	Metacrilato de terc-butilo
MMA	Metacrilato de metilo
IBOMA	Metacrilato de iso-bornilo
ST	Estireno
MAA/CE10	El producto de reacción de ácido metacrílico y Cardura E10
MAA	Ácido metacrílico
TMP	Trimetilol propano
HHPA	Anhídrido hexahidroftálico
Edenor V85	Una mezcla de ácidos grasos C ₈ y C ₁₀ lineales de Cognis
Cardura E10	Éster glicídico de ácido versático, de Hexion Specialty Chemicals
CAPA 3031	Un poliol trifuncional de bajo peso molecular basado en TMP y epsilon caprolactona, de Solvay
T-B	Trigonox B, un iniciador radicalico basado en peróxidos de Akzo Nobel Chemicals
T-C	Trigonox C, un iniciador radicalico basado en peróxidos de Akzo Nobel Chemicals
T-42S	Trigonox 42S, un iniciador radicalico basado en peróxidos de Akzo Nobel Chemicals

ES 2 368 651 T3

Tolonate HDL-LV	Trímero isocianurato de diisocianato de hexametileno de Rhodia
Desmodur N 3600	Trímero isocianurato de diisocianato de hexametileno de Bayer
Vestanat T1890E	Trímero isocianurato de diisocianato de isoforona de Degussa
BYK 331	Aditivo de silicona de BYK Chemie
Tinuvin 1130	Absorbedor UV de Ciba Specialty Chemicals

Procedimientos generales:

El contenido en sólidos de las composiciones se determinó midiendo la pérdida de peso después de calentar una muestra hasta 125 °C durante 60 minutos.

- 5 Los pesos moleculares se determinaron por cromatografía de exclusión usando poliestireno como patrón.

Preparación de polioles de poliácrlato

10 Las polimerizaciones se llevaron a cabo en un autoclave con medios de calentamiento y enfriamiento, un agitador y una bomba dosificadora. Se colocaron en el autoclave aproximadamente el 50 a 70% en peso de la cantidad total de disolvente. Se calentó el disolvente hasta 160 °C y, a esta temperatura se añadió, mediante la bomba dosificadora durante un período de 4 horas, una mezcla de los monómeros en la relación en peso que se indica en la Tabla 1 y 4,6% en peso, en base al peso total de los monómeros, del iniciador de polimerización (iniciador 1 en la Tabla 1). Se lavaron la bomba y el tubo flexible con disolvente (aproximadamente 1 a 5% en peso de la cantidad total de disolvente) y se redujo la temperatura hasta 125 °C. Se añadieron una mezcla de disolvente (aproximadamente 2 a 15 10% en peso de la cantidad total de disolvente) y 0,3% en peso, en base al peso de los monómeros, de más iniciador (iniciador 2 en la Tabla 1) y la mezcla de reacción se mantuvo a 125 °C durante una hora más. El polímero se diluyó con disolvente hasta el contenido en sólidos final y se enfrió hasta temperatura ambiente. El disolvente era acetato de n-butilo, salvo en el Ejemplo comparativo AA, en el que se usó una mezcla de xileno y acetato de n-butilo.

20 Los valores de ácido y de OH que se dan en las Tablas 1 y 2 se calcularon en el contenido no volátil de los polímeros respectivos, es decir, sin disolvente. La temperatura de transición vítrea teórica (T_g) se indica en °C. El contenido en sólidos se indica en % en peso de la solución de polímero. La funcionalidad de hidroxilo promedio de los polioles se indica como f(OH) en las Tablas 1 y 2. Las composiciones de monómero y las propiedades de los polioles de poliácrlato usados en los Ejemplos se resumen en la Tabla 1 siguiente.

Tabla 1

Ejemplo	A1	A2	A3	A4	AA	AB	AC	AD	AE
<i>Monómeros</i>									
HEMA	32,6	32,6	-	32,6	-	32,6	24,8	32,6	32,6
HEA	-	-	16,8	-	-	-	-	-	-
HPMA	-	-	-	-	38,0	-	-	-	-
BMA	19,0	21,9	49,6	23,1	9,0	17,0	-	15,9	10,5
TBMA	27,3	44,4	-	-	-	-	-	-	-
IBMA	-	-	-	-	16,0	-	-	-	-
BA	-	-	17,2	35,2	-	-	-	-	-
MMA	-	-	-	2,7	15,0	4,3	34,1	30,4	35,9
IBOMA	-	-	-	-	-	25,0	-	-	-
MAA	1,1	1,1	1,1	1,4	1,0	1,1	1,1	1,1	1,1
ST	20,0	-	15,3	5,0	20,0	20,0	20,0	20,0	20,0
MAA/CE10	-	-	-	-	-	-	20,0	-	-
<i>Iniciador 1</i>	T-B	T-B	T-42S	T-42S	*	T-B	T-B	T-B	T-C
<i>Iniciador 2</i>	T-B	T-B	T-B	T-B	*	T-B	T-B	T-B	T-B
<i>Propiedades</i>									

ES 2 368 651 T3

Valor de ácido	15	16	14	12	6	13	14	12	12
Valor de OH	140	140	81	140	150	140	140	140	140
Mn	1125	2090	2665	2345	3180	1160	1315	1530	1690
Mw	2580	4470	6275	5260	8210	2295	2825	3225	3660
f(OH)	2,8	4,2	3,8	5,8	8,5	2,9	3,3	3,8	4,2
Tg	72	72	7	3	75	72	72	72	77
Sólidos	57	67	71	72	55	58	58	58	74
* la muestra AA es de un proveedor externo, no se conoce el tipo de iniciador									

Preparación de polioles de poliéster

5 En un recipiente de reacción equipado con un agitador, un sistema de calentamiento, un termopar, una columna de relleno, un condensador y un separador de agua se calentaron los bloques estructurales de poliéster en las proporciones indicadas en la Tabla 2. Además, se añadió como catalizador una cantidad de 1% en peso, calculado en base a los bloques estructurales, de ácido fosfórico acuoso al 85% en peso. Bajo gas inerte, se aumentó la temperatura de forma gradual hasta 240 °C. El agua de reacción se eliminó por destilación a una velocidad tal que la temperatura en la parte superior de la columna no superó 102 °C. La reacción se llevó a cabo hasta que se alcanzaron los parámetros listados en la Tabla 2. Las propiedades de los polioles de poliéster exentos de disolvente 10 obtenidos se presentan en la Tabla 2. El poliol trifuncional de bajo peso molecular comercial CAPA-3031, en base a TMP y epsilon caprolactona, se incluyó en la Tabla 2 con el propósito de comparar.

Tabla 2

Ejemplo/Bloques estructurales	E1	E2	EA	EB	EC	CAPA 3031
TMP	44,0	48,2	39,2	35,0	40,6	n. d.
HHPA	17,0	-	11,7	7,3	-	-
Ácido succínico	-	18,0	-	-	4,4	-
Edenor V85	39,0	33,8	49,2	57,5	55,0	-
<i>Propiedades</i>						
Valor de ácido	n. d.	n. d.	0,9	1,1	n. d.	< 1
Valor de OH	306	307	270	200	287	561
Mn	n. d.		n. d. 610	500	n. d.	n. d.
Mw	n. d.	n. d.	770	635	n. d.	n. d.
f(OH)	2,3	2,8	2,0	1,7	1,8	3
"n. d." significa "no determinado"						

Preparación de composiciones de revestimiento

15 Se preparó una primera serie de composiciones de barniz mezclando los componentes en las proporciones en peso indicadas en la Tabla 3. La relación molar de grupos hidroxilo a grupos isocianato fue 1:1 en todos los casos. Además de los componentes citados en la Tabla 3, todas las composiciones de barniz contenían los siguientes aditivos:

- 1,5 partes en peso de ácido benzoico,
- 20 0,021 a 0,030 partes en peso de dilaurato de dibutil estaño,
- 0,1 partes en peso de BYK 331,
- 1 parte en peso de estabilizador de la luz de amina impedida, y

ES 2 368 651 T3

0,6 partes en peso de Tinuvin 1130.

La cantidad de los aditivos se calculó en base a los sólidos de resina totales de la composición.

Tabla 3

Ejemplo	1	2	3	C1	C2	C3	C4	C5	C6
Poliol de poliácrlato	A3 40	A4 44	A4 36,2	A1 69	AA 24	AB 55	AC 44	AD 39	AE 20
Poliéster E1	23	16	18,7	0	32	10	18	22	33
Desmodur 3600	23,4	25,3	24,8	31	44	35	38	39	29,7
VestanatT1890E	13,6	14,7	20,3	-	-	-	-	-	17,3
Acetato de butilo	71,5	71,0	12,3	84,0	84,2	82,8	82,1	82,4	71,5
MIAK	2	2	-	2	2	2	2	2	2
Disolventes exentos ¹⁾	-	-	63,2	-	-	-	-	-	-
COV (g/l)	420	420	419	420	420	420	420	420	420
COV(g/l) exento ²⁾			234						
Viscosidad (copa DIN, s)	16	16	16	16	16	16	16	16	16

1) Los disolventes exentos son disolventes que no se tienen en cuenta para el cálculo del contenido de COV bajo la legislación de los Estados Unidos. El disolvente exento del Ejemplo 3 consistía en una mezcla de 14,4 g de acetato de 2-etilhexilo, 13,7 g de acetato de 2-metoxipropilo, 16,1 g de paraclorobenzotrifluoruro y 18,1 g de acetona.

2) El valor de COV para el Ejemplo 3 se calculó adicionalmente sin tener en cuenta los disolventes exentos como compuestos orgánicos volátiles.

- 5 Las composiciones de barniz se aplicaron por pulverización mediante un robot de revestimiento sobre paneles metálicos que previamente se habían revestido con un capa de base bicapa. Los barnices se aplicaron con un gradiente de espesor de capa. Después de un período de evaporación súbita, las muestras se secaron durante 55 minutos en un horno a 60 °C y seguidamente se dejó curar totalmente a temperatura ambiente. Después de curar, se contó el número de poros en un área de 4 cm² en un espesor de capa de barniz de 80 µm. Se determinó la retención del esmalte (EHO) visualmente con el fin de determinar la apariencia general. Se tuvieron en cuenta los siguientes aspectos: brillo, arrugas, flujo y claridad de la imagen/nitidez de la imagen. Estos aspectos se combinaron en una puntuación en una escala de 1 a 10 (1 = muy mala apariencia, 10 = excelente apariencia).
- 10

Tabla 4 con propiedades de los revestimientos

Ejemplo	1	2	3	C1	C2	C3	C4	C5	C6
Poros	0	7	0	28	42	42	50	28	19
EHO	6,5	7	6	6,5	6	6	6,5	6	6,5

- 15 La primera serie de Ejemplos 1 a 3 de acuerdo con la invención y los Ejemplos comparativos C1 a C6 demuestran la influencia de la composición de monómero del polioliol de poliácrlato. Todas las muestras de los Ejemplos comparativos en las que el polioliol de poliácrlato comprende menos del 40% en peso de monómeros que comprenden grupos alqu(en)ilo o alqu(en)ileno que tienen al menos 4 átomos de carbono conducen a revestimientos que tienen un número inaceptable de poros. Los Ejemplos 1 a 3 de acuerdo con la invención presentan una cantidad significativamente menor de poros, si es que aparecen. El resto de propiedades de los barnices estuvieron a un nivel similar. El Ejemplo 3 demuestra que el efecto de la invención también está presente cuando se usan los denominados disolventes exentos.
- 20

- Se preparó una segunda serie de composiciones de barniz mezclando los componentes en las proporciones en peso indicadas en la Tabla 5. La relación molar de grupos hidroxilo a grupos isocianato fue 1:1 en todos los casos. Los COV fueron 420 g/l en todos los casos. Además de los componentes citados en la Tabla 5, todas las composiciones de barniz contenían los siguientes aditivos:
- 25

ES 2 368 651 T3

- 1,5 partes en peso de ácido benzoico,
- 0,035 partes en peso de dilaurato de dibutilestano,
- 0,1 partes en peso de BYK 331,
- 1 parte en peso de estabilizador de la luz de amina impedida, y
- 5 0,6 partes en peso de Tinuvin 1130.

La cantidad de los aditivos se calculó en base a los sólidos de resina totales de la composición.

Tabla 5

Ejemplo	4	5	C7	C8	C9	C10
Poliol de poliacrilato A2	45,0	44,0	43,8	41,8	44,4	49,7
Poliol de poliéster	E1 20,6	E2 20,6	EA 22,8	EB 26,4	EC 21,7	CAPA 3031 12,4
Tolonate HDT-LV	34,4	34,4	33,4	31,9	33,9	37,9
Disolvente adicional	34,4	34,4	34,1	33,9	34,1	34,5
Viscosidad (copa DIN, s)	16,6	16,1	14,9	14,1	14,5	15,6

- 10 La composición de barniz de la Tabla 5 se aplicaron y se secaron como se ha descrito antes. Para la determinación de la longitud de corrimiento se dispusieron los paneles con poros perforados. Se midió la longitud de corrimiento del barniz por debajo de un poro perforado a un espesor de capa de 80 µm de un panel secado verticalmente. Se determinó la dureza Persoz de las muestras 2 horas después del curado, después de 1 día y después de 3 días. Los resultados se indican en segundos. Se determinó la pegajosidad en caliente de forma manual presionando un dedo sobre la superficie de revestimiento caliente después del curado a 60 °C. Los resultados se indican en una escala de 1 a 10 (1 = muy pegajoso, 10 = no pegajoso).
- 15

Tabla 6 con propiedades de los revestimientos

Ejemplo	4	5	C7	C8	C9	C10
Poros	2	4	2	1	0	27
Persoz (2 h)	38	29	26	25	23	37
Persoz (1 día)	73	57	57	52	51	70
Persoz (3 días)	73	56	57	51	51	69
Pegajosidad en caliente	7	7	6	5	6	8
Corrimiento	33	11	11	75	24	11

- 20 La segunda serie de Ejemplos 4 y 5 de acuerdo con la invención y los Ejemplos comparativos C7 a C10 demuestran la influencia de los bloques estructurales y las propiedades del poliol de poliéster. Los ejemplos 4 y 5 de acuerdo con la invención presentan buenas propiedades en general. Se usó el Ejemplo comparativo C7, un poliol de poliéster con un valor de hidroxilo de solo 270 mg KOH/g, es decir, ligeramente inferior al valor requerido de acuerdo con la invención. Esto da como resultado una dureza Persoz inaceptablemente baja inicial y una superficie pegajosa después del curado inicial. Estas desventajas se agudizan incluso más en el Ejemplo comparativo C8, en el que se usa un poliol de poliéster que tiene un valor de hidroxilo incluso inferior y una funcionalidad hidroxilo por debajo de 2.
- 25 Además, la tendencia al corrimiento del Ejemplo comparativo C8 es inaceptable. Por otro lado, cuando el valor de hidroxilo es superior a 280 mg KOH/g, pero la funcionalidad del poliol de poliéster es inferior a 2, tal como en el Ejemplo comparativo C9, las durezas Persoz inicial y final son demasiado bajas. Cuando se usa un poliol de poliéster que no cumple el requerimiento de que al menos el 30% en peso de los bloques estructurales tengan grupos alqu(en)ilo o alqu(en)ileno lineales o ramificados que tienen al menos 4 átomos de carbono por grupo funcional formador de éster, la formación de poros está a un nivel inaceptable. Esto se puede deducir a partir del
- 30 Ejemplo comparativo C10.

REIVINDICACIONES

1. Una composición de revestimiento que comprende
 - a) un poliol de poliacrilato que puede obtenerse polimerizando monómeros olefinicamente insaturados en los que al menos el 40% en peso de los monómeros comprende grupos alqu(en)ilo o alqu(en)ileno lineales o ramificados que tienen al menos 4 átomos de carbono;
 - b) un poliol de poliéster que puede obtenerse esterificando bloques estructurales que tienen grupos funcionales formadores de éster en los que al menos el 30% en peso de los bloques estructurales comprende grupos alqu(en)ilo o alqu(en)ileno lineales o ramificados que tienen al menos 4 átomos de carbono por grupo funcional formador de éster, teniendo el poliol de poliéster un valor de hidroxilo superior a 280 mg KOH/g y una funcionalidad hidroxilo de al menos 2, y
 - c) un agente de reticulación con funcionalidad isocianato.
2. Una composición de revestimiento de acuerdo con la reivindicación 1, **caracterizada por que** la composición es una composición de barniz.
3. Una composición de revestimiento de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores, **caracterizada por que** la composición comprende adicionalmente un catalizador de curado.
4. Una composición de revestimiento de acuerdo con la reivindicación 3, **caracterizada porque** el catalizador de curado es un catalizador de curado a base de metal.
5. Una composición de revestimiento de acuerdo con la reivindicación 3, **caracterizada por que** la composición comprende adicionalmente al menos un agente que prolonga la vida útil de aplicación.
6. Una composición de revestimiento de acuerdo con la reivindicación 5, **caracterizada por que** el agente que prolonga la vida útil de aplicación se selecciona de ácidos carboxílicos, compuestos con funcionalidad tiol o sus mezclas.
7. Un kit de partes para la preparación de la composición de revestimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores que comprende
 - (i) un componente aglutinante que comprende un poliol de poliacrilato que puede obtenerse por polimerización de monómeros olefinicamente insaturados en el que al menos el 40% en peso de los monómeros comprende grupos alqu(en)ilo o alqu(en)ileno lineales o ramificados que tienen al menos 4 átomos de carbono, y un poliol de poliéster que puede obtenerse por esterificación de bloques estructurales que tienen grupos funcionales formadores de éster, en el que al menos el 30% en peso de los bloques estructurales comprenden grupos alqu(en)ilo o alqu(en)ileno lineales o ramificados que tienen al menos 4 átomos de carbono por grupo funcional formador de éster, teniendo el poliol de poliéster un valor de hidroxilo superior a 280 mg KOH/g y una funcionalidad hidroxilo de al menos 2, y
 - (ii) un componente de reticulación que comprende un agente de reticulación con funcionalidad isocianato.
8. Un kit de partes de acuerdo con la reivindicación 7, **caracterizado por que** el componente aglutinante comprende adicionalmente un catalizador de curado.
9. Un kit de partes de acuerdo con la reivindicación 7 u 8, **caracterizado por que** el componente aglutinante comprende adicionalmente un agente que prolonga la vida útil de aplicación.
10. Un kit de partes de acuerdo con la reivindicación 7, **caracterizado por que** el kit de partes comprende adicionalmente un componente reductor que comprende un diluyente volátil.
11. Un kit de partes de acuerdo con la reivindicación 10, **caracterizado por que** el componente reductor comprende adicionalmente un catalizador de curado y un agente que prolonga la vida útil de aplicación.
12. Un procedimiento de aplicación de una composición de revestimiento a un sustrato, **caracterizado por que** se usa la composición de revestimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores.
13. Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 12, **caracterizado por que** la composición de revestimiento se aplica como capa superior en un revestimiento de laca multicapa.
14. Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 12, **caracterizado por que** el sustrato es un automóvil o un gran vehículo de transporte.
15. Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 12, **caracterizado por que** se usa en el acabado o repintado de automóviles o grandes vehículos de transporte.