

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 384 072**

51 Int. Cl.:  
**C08G 18/67** (2006.01)  
**C08G 18/79** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 96 Número de solicitud europea: **08747732 .9**  
96 Fecha de presentación: **07.05.2008**  
97 Número de publicación de la solicitud: **2160430**  
97 Fecha de publicación de la solicitud: **10.03.2010**

54 Título: **Composiciones de revestimiento en polvo en base a poliuretanos con funcionalidad (met)acrilato**

30 Prioridad:  
**08.06.2007 US 760230**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:  
**29.06.2012**

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:  
**29.06.2012**

73 Titular/es:  
**PPG INDUSTRIES OHIO, INC.  
3800 WEST 143RD STREET  
CLEVELAND, OH 44111, US**

72 Inventor/es:  
**KANIA, Charles M.**

74 Agente/Representante:  
**Carpintero López, Mario**

ES 2 384 072 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

Composiciones de revestimiento en polvo en base a poliuretanos con funcionalidad (met)acrilato.

La presente invención se refiere a composiciones de revestimiento en polvo en base a poliuretano con funcionalidad (met)acrilato que son útiles en composiciones formadoras de películas particuladas, sólidas.

5 Los sistemas de revestimiento de color más transparente formados de la aplicación de un revestimiento superior transparente sobre un revestimiento base de color se han vuelto cada vez más populares en la industria de revestimientos, particularmente para el uso en el revestimiento de automóviles.

10 Durante la última década, se han hecho esfuerzos por reducir la contaminación atmosférica provocada por disolventes volátiles que son emitidos durante el proceso de pintado. Sin embargo, a menudo es difícil lograr terminaciones de revestimiento suaves, de alta calidad, particularmente terminaciones de revestimiento transparente, tales como se requieren en la industria automotriz, sin incluir disolventes orgánicos que contribuyen en gran parte con el flujo y nivelación de un revestimiento. Además de lograr apariencia casi sin defectos, los revestimientos automotrices deben ser durables y resistentes al astillado, aún económicos y fáciles de aplicar.

15 El uso de revestimientos en polvo para eliminar la emisión de disolventes volátiles durante el proceso de pintado se ha vuelto cada vez más atractivo. Los revestimientos en polvo se han vuelto bastante populares para el uso en revestimientos para componentes automotrices, por ejemplo, ruedas, piezas de eje, marcos de asiento y similares. El uso de revestimientos en polvo para revestimientos transparentes en sistemas de revestimiento de color más revestimiento transparente, sin embargo, es algo menos prevalente por diversas razones. Primero, los revestimientos en polvo requieren una tecnología de aplicación diferente que las composiciones de revestimiento  
20 líquidas convencionales y de ese modo, requieren modificaciones costosas a las líneas de aplicación. También, la mayoría de las composiciones de revestimiento superior automotrices típicamente son curadas a temperaturas debajo de 140°C. En oposición, la mayoría de las formulaciones de revestimiento en polvo requieren una temperatura de curado mucho más alta. Además, muchas composiciones de revestimiento en polvo tienden a ponerse amarillas más fácilmente que la composiciones de revestimiento líquidas convencionales, y en general dan como resultado revestimientos que tienen un espesor de película curada alto, que a menudo varía de 60 a 70 micrómetros.

25 Los revestimientos en polvo en forma de suspensión para los revestimientos automotrices pueden superar mucha de las desventajas de los revestimientos en polvo secos. Sin embargo, composiciones de suspensión en polvo pueden ser inestables y se asientan en almacenamiento a temperaturas arriba de 20°C. Algunas dispersiones acuosas son conocidas por formar revestimientos en polvo a temperaturas ambiente. Aunque se aplican como composiciones de revestimiento transportadas en agua convencionales, estas dispersiones forman revestimientos en polvo a temperatura ambiente que requieren una cocción en rampa previo a pasar por condiciones de curado convencionales a fin de efectuar una película continua y adherida en la superficie del sustrato. También, muchas composiciones de revestimiento transportadas en agua contienen una cantidad sustancial de disolvente orgánico  
35 para proporcionar flujo y adherencia del revestimiento aplicado.

La industria automotriz obtendría un beneficio económico significativo de una composición de revestimiento transparente libre de disolvente esencialmente orgánica que satisfaga los estrictos requerimientos automotrices de desempeño y apariencia, manteniendo al mismo tiempo la facilidad de aplicación y propiedades de desempeño. También, sería ventajoso proporcionar una composición de revestimiento transparente libre de disolventes orgánica  
40 que pueda aplicarse por medios de aplicación convencionales sobre una composición de revestimiento base pigmentada no curada para formar una película generalmente continua a temperatura ambiente que proporcione una película curada con buena apariencia y buenas propiedades de desempeño.

La presente invención está dirigida a composiciones de revestimiento en polvo en base a poliuretanos con funcionalidad (met)acrilato formados a partir de hacer reaccionar: (a) un poliisocianato; y (b) el producto de reacción  
45 de: (i) un poliol que tiene al menos tres grupos hidroxilo, uno de los que es menos reactivo que los otros grupos hidroxilo, y (ii) un ácido (met)acrílico o equivalente funcional del mismo, en el que la relación equivalente de (ii) y (i) es (n-1):n, en la que n es la funcionalidad hidroxilo del poliol, y la relación equivalente de (a) y (b) es 1:1.

La presente invención está dirigida a poliuretanos con funcionalidad (met)acrilato formados a partir de hacer reaccionar: (a) un poliisocianato; y (b) el producto de reacción de: (i) un poliol que tiene al menos tres grupos  
50 hidroxilo, uno de los que es menos reactivo que los otros grupos hidroxilo, y (ii) un ácido (met)acrílico o equivalente funcional del mismo. La relación equivalente de (ii) y (i) es (n-1):n, en la que n es la funcionalidad hidroxilo del poliol, y la relación equivalente de (a) y (b) es 1:1.

El poliisocianato puede seleccionarse de poliisocianatos alifáticos y poliisocianatos cicloalifáticos, incluyendo pero sin limitarse a diisocianatos cicloalifáticos y isocianatos funcionales superiores. Los ejemplo no restrictivos pueden incluir diisocianato de 1,4-tetrametileno, diisocianato de 1,6-hexametileno, diisocianato de 1,4-ciclohexilo y diisocianato isofozona. Pueden utilizarse poliisocianatos aromáticos tales como diisocianato de 4,4'difenil-metano y diisocianatos de tolueno, pero no son preferentes. Pueden utilizarse poliisocianatos de funcionalidad superior tales como triisocianatos. Los ejemplos incluyen isocianuratos de 1,6-hexametileno-diisocianato y diisocianato de  
55

isoforona.

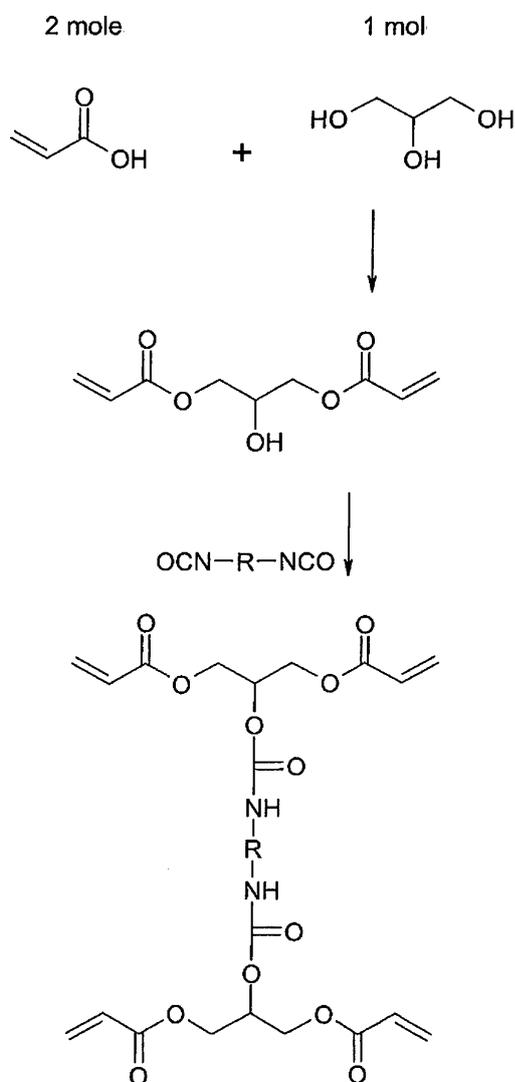
Además, los poliisocianatos pueden ser prepolímeros obtenidos de polioles tales como polioles de poliéster o polioles de poliéster que se hace reaccionar con poliisocianatos en exceso para formar prepolímeros terminados en isocianato. Los ejemplo de los prepolímeros de isocianato apropiados se describen en la Patente Estadounidense Núm. 3.799.854, columna 2, líneas 22 a 53, que se incorpora en la presente memoria por referencia.

Los polioles apropiados incluyen trioles tales como glicerol.

Los ejemplos no restrictivo de (b)(ii) son ácido acrílico, ácido metacrílico y anhídridos de lo mismos. En una realización no restrictiva (b)(ii) es glicerol di-metacrilato que está comercialmente disponible en Degussa.

En una realización, el poliuretano con funcionalidad (met)acrilato puede prepararse haciendo reaccionar glicerol di-metacrilato y un poliisocianato en la relación equivalente mencionada más arriba. Un inhibidor de polimerización tal como IONOL también puede estar presente en la mezcla de reacción. La reacción se conduce a una temperatura de 51 a 142°C durante 2,5 a 3,5 horas para formar el poliuretano con funcionalidad (met)acrilato.

En el esquema mencionado más arriba, el ácido o anhídrido (met)acrílico reacciona con los dos grupos más reactivos del triol, dejando el grupo menos reactivo para que reaccione con el poliisocianato. En el caso del producto de reacción de ácido acrílico, glicerol y un diisocianato, el esquema de reacción y el producto de reacción podrían verse de la siguiente manera:



En el que R es el residuo orgánico entre los grupo isocianato.

En una realización, el poliuretano con funcionalidad (met)acrilato de la presente invención puede combinarse con un poli(éter-uretano) terminado en (met)acrilato amorfo, para formar una composición de revestimiento curable por UV particulada, sólida.

El poli(éter-uretano) terminado en (met)acrilato amorfo puede comprender el producto de reacción de un poliol de poliéster amorfo que tiene un número OH mayor que 150 y un aducto de poliisocianato y un (met)acrilato con funcionalidad hidroxilo.

5 Los polioles de poliéster pueden prepararse por policondensación de los ácidos policarboxílicos apropiados o anhídridos ácidos de los mismos y polioles. Los ácidos policarboxílicos apropiados o anhídridos ácidos pueden incluir anhídridos alifáticos y cicloalifáticos tales como anhídrido hexahidroftálico, anhídrido metil hexahidroftálico, anhídrido succínico, anhídrido clorendico, y mezclas de los mismos. Los polioles apropiados pueden seleccionarse de dioles, trioles, polioles funcionales superiores conocidos y mezclas de los mismos. Los ejemplos no restrictivos incluyen pentaeritritol, neopentilglicol, dicitol, trimetilolpropano, y mezclas de los mismos. En una realización, el poliol  
10 contiene ramificación alquilo. En otra realización, el poliol contiene ramificación hidroxilalquilo tal como trimetilolpropano. En otra realización, el poliol comprende una mezcla de un poliol que tiene una funcionalidad hidroxilo de tres o más y un diol. Los dioles apropiados incluyen monoetilenglicol, 1,2- y 1,3-propilenglicol, 1,4- y 2,3-butilenglicol, 1,5-pentanediol, 1,6-hexanediol, 1,8-octanediol, decanediol, dodecanediol, neopentilglicol, ciclohexanediol y mezclas de los mismos. En una realización, la relación en peso del poliol que tiene una  
15 funcionalidad de tres o más y diol puede ser de 0,5 a 1,0:1. En otra realización, el poliol para su uso en la presente invención puede tener una longitud de cadena de C<sub>2</sub> a C<sub>4</sub> o de C<sub>2</sub> a C<sub>3</sub>, entre los grupos hidroxilo.

Los polioles de poliéster para su uso en la presente invención tienen un número OH mayor que 150, o mayor que 160.

20 Los ejemplos de poliisocianatos apropiados son aquellos mencionados más arriba. En una realización, el poliisocianato se selecciona de los isocianuratos de 1,6-hexametileno-diisocianato y diisocianato de isoforona.

Los ejemplos no restrictivos de los (met)acrilatos con funcionalidad hidroxilo apropiado pueden incluir (met)acrilatos de alquil hidroxilo que tienen 2 a 4 átomos de carbono en el grupo hidroxil-alquilo incluyendo (met)acrilato de hidroxiletilo, (met)acrilato de hidroxilpropilo, (met)acrilato de 4-hidroxilbutilo, y similares. También pueden utilizarse aductos con funcionalidad hidroxilo de caprolactona y (met)acrilatos de hidroxilalquilo. En una realización, el  
25 (met)acrilato con funcionalidad hidroxilo es un éter de hidroxilalquilo de ácido (met)acrílico que contiene de 2 a 4 átomos de carbono en el grupo alquilo.

En una realización, el (met)acrilato con funcionalidad hidroxilo es (met)acrilato de hidroxietilo, (met)acrilato de hidroxipropilo o mezclas de los mismos.

30 En otra realización, el aducto del poliisocianato y (met)acrilato con funcionalidad hidroxilo es monofuncional con respecto al isocianato.

Para preparar el poli(éter-uretano) terminado en (met)acrilato amorfo, el poliisocianato, opcionalmente con un catalizador de estaño, se combina con el (met)acrilato con funcionalidad hidroxilo y opcionalmente un inhibidor de polimerización de radicales libres tal como IONOL, para formar un aducto. La relación equivalente de poliisocianato y aducto con funcionalidad hidroxilo (relación equivalente de NCO/OH) es mayor que 1:1, por ejemplo  
35 aproximadamente 2:1, para formar un producto de reacción que contiene isocianato. El aducto después se hace reaccionar con un poliol de poliéster que tiene un número OH mayor que 150. El poliol de poliéster está presente en una relación equivalente de NCO:OH mayor que 1. En una realización, la relación equivalente de NCO:OH es de 1,5 a 2,5:1. La mezcla de reacción después se calienta hasta una temperatura de 80 a 140°C y se mantiene en esta temperatura para completar la reacción. La relación equivalente de NCO:OH es tal que el producto de reacción está  
40 sustancialmente libre de NCO. En una realización, la cantidad de NCO en el producto de reacción es menor que 0,1 %. Esto puede lograrse con la relación equivalente de NCO:OH menor que 1. En una realización, la relación equivalente de NCO:OH es de 1:1,1 a 1,2.

El poli(éter-uretano) terminado en (met)acrilato amorfo y el poliuretano terminado en (met)acrilato típicamente se mezclan en una relación de 60:40 a 9:10 por ciento en peso. En una realización alternativa, el poli(éter-uretano)  
45 terminado en (met)acrilato amorfo y el poliuretano terminado en (met)acrilato puede combinarse en una molécula resinosa. Por ejemplo, el poli(éter-uretano) terminado en (met)acrilato amorfo puede prepararse de tal manera que tenga grupo hidroxilo sin reaccionar. El poliuretano terminado en (met)acrilato puede prepararse de tal manera que contenga funcionalidad NCO sin reaccionar que permita que reaccione en la estructura principal del poli(éter-uretano) terminado en (met)acrilato amorfo.

50 Típicamente, puede estar presente un iniciador UV que es conocido en principio de los sistemas de curado por UV líquidos convencionales, según lo que se describe, por ejemplo en el documento EP 633912. Este es un material que con la irradiación con luz UV se decompone en radicales libres y así inicia la polimerización. Los iniciadores UV pueden seleccionarse de dichos materiales conocidos en la técnica. Los iniciadores UV apropiados incluyen, por ejemplo, 2,2'-dietoxiacetofenona, hidroxilciclohexil fenil cetona, benzofenona, 2-hidroxil-2-metil-1-fenilpropan-1-ona,  
55 xantona, tioxantona, bencil dimetil cetil, y similares. Dichos iniciadores UV están comercialmente disponibles, por ejemplo, IRGA-CURE 184 o DEGACURE 1173 en Ciba. La fracción del sistema general atribuible al fotoiniciador es aproximadamente 0,5 a 5% en peso en base al peso total de la composición.

Los aditivos opcionales incluyen compuestos que contienen (met)acrilato, por ejemplo, el triacrilato de tris(2-

hidroxietil)isocianurato (SR 386; Sartomer), y promotores de adhesión, que pueden utilizarse en menores fracciones de 0 a 20% en peso en base al peso total de la composición, para modificar las propiedades de revestimiento.

5 Otros aditivos habituales en el caso de revestimientos en polvo son agentes de flujo, estabilizantes livianos y agentes desgasificadores. Estos pueden utilizarse en una cantidad de 0 a 5% en peso en base al peso total de la composición de revestimiento.

10 La composición de revestimiento en polvo curable por UV de la presente invención puede prepararse mezclando los ingredientes (es decir, resinas y aditivos) mediante la utilización de técnicas estándar, por ejemplo, los ingrediente pueden homogeneizarse en ensamblaje apropiados, por ejemplo, amasadoras calentables. Los ingredientes puede homogeneizarse por extrusión, en cuyo caso los límites de temperatura superior de 120-130°C no deben excederse. En una realización alternativa, en vez de utilizar extrusión para homogeneizar los ingredientes, la formulación puede prepararse en el reactor en el que se prepara la resina curable por UV. Por ejemplo, la resina curable por UV se prepara en el reactor y mientras aún está caliente, se alimentan los diversos aditivo en el reactor y se dispersan en toda la resina caliente. La mezcla después se enfría y se alimenta en rodillos más fríos y molinos aplastadores.

15 La composición de revestimiento en polvo curable por UV de la presente invención puede aplicarse a un sustrato o a un revestimiento base mediante cualquier medio apropiado que sea conocido por aquellos con experiencia común en la técnica. En general, la composición de revestimiento en polvo curable por UV está en forma de un polvo seco y se aplica por aplicación por aspersión. Alternativamente, el polvo puede suspenderse en un medio líquido, tal como agua, y aplicarse por aspersión.

20 Cuando el sustrato es eléctricamente conductor, la composición de revestimiento en polvo curable por UV típicamente se aplica electrostáticamente. La aplicación por aspersión electrostática en general incluye sacar la composición de revestimiento en polvo curable por UV de un lecho fluidizado y impulsarla a través de un campo corona. Las partículas de la composición de revestimiento en polvo curable por UV se cargan a medida que pasan a través del campo corona y son atraídas a y depositadas sobre el sustrato eléctricamente conductor, que es molido. A medida que las partículas cargadas comienzan a acumularse, el sustrato se aísla, limitando de ese modo el depósito adicional de partículas. Este fenómeno de aislamiento típicamente restringe la acumulación de película de la composición depositada hasta un máximo de 10 a 12 mils (250 a 300 micrómetros), en algunos casos, 3 a 6 mils (75 a 150 micrómetros).

30 Alternativamente, cuando el sustrato no es eléctricamente conductor, por ejemplo como es el caso de muchos sustratos plásticos, el sustrato típicamente se precalienta previo a la aplicación de la composición de revestimiento en polvo curable por UV. La temperatura de precalentado del sustrato puede ser igual o mayor que aquella del punto de fusión de la composición de revestimiento en polvo curable por UV, pero menor que la temperatura de curado. Con la aplicación por aspersión sobre sustrato precalentados, pueden lograrse acumulaciones de película de la composición de revestimiento en polvo curable por UV superiores a 6 mils (150 micrómetros), por ejemplo, 10 a 20 mils (254 a 508 micrómetros).

35 Las composiciones de revestimiento en polvo curables por UV descritas más arriba pueden aplicarse a diversos sustratos a los que se adhieren, incluyendo madera; metales, tales como sustratos ferrosos y sustratos de aluminio; vidrio; plástico y compuesto de moldeo de láminas en base a plásticos.

La presente invención además está dirigida a una composición de revestimiento de material compuesto de múltiples componentes que incluye:

40 (a) un revestimiento base depositado de una composición formadora de película pigmentada; y (b) un revestimiento superior transparente aplicado sobre el revestimiento base, en el que el revestimiento superior transparente es depositado de la composición de revestimiento en polvo curable por UV de la presente invención. La composición de revestimiento de material compuesto de múltiples componentes según lo que se describe en la presente memoria comúnmente se denomina una composición de revestimiento de color más revestimiento transparente.

45 El revestimiento base puede depositarse de una composición de revestimiento en polvo según lo que se describe más arriba o de una composición termoestable líquida. Cuando el revestimiento base es depositado de una composición termoestable líquida, se permite que la composición se adhiera para formar una película sustancialmente continua sobre el sustrato. La película se forma sobre la superficie del sustrato impulsando el disolvente, es decir, disolvente orgánico y/o agua, fuera de la película mediante calentamiento o mediante un período de secado con aire. El calentamiento puede ser solamente durante un corto período de tiempo, suficiente para asegurar que cualquier revestimiento aplicado posteriormente pueda aplicarse a la película sin disolver la composición. Las condiciones de secado apropiadas dependerán de la composición particular. Puede aplicarse más de un revestimiento de la composición para desarrollar la óptima apariencia. Entre los revestimientos, el revestimiento previamente aplicado puede evaporarse, es decir, exponerse a condiciones ambientales durante un período de tiempo de 1 a 20 minutos.

Después de la aplicación al sustrato, la composición termoestable líquida, cuando se utiliza como revestimiento base, después puede adherirse para formar una película sustancialmente continua. La adhesión de la composición aplicada en general se logra a través de la aplicación de calor a una temperatura igual a o mayor que aquella del

punto de fusión de la composición, pero menor que su temperatura de curado. En el caso de los sustratos precalentados, las etapas de aplicación y adhesión pueden lograrse en esencialmente una etapa.

La composición termoestable adherida después se cura por la aplicación de calor. Según lo utilizado en la presente memoria, por "curado" se quiere decir red de reticulación de tres dimensiones formada por la formación de enlace covalente, por ejemplo, entre los grupos funcionales reactivo del material formador de película y el agente reticulante. La temperatura en la que la composición termoestable de la presente invención se cura es variable y depende en parte del tipo y cantidad de catalizador utilizado. Típicamente, la composición termoestable tiene una temperatura de curado dentro del intervalo de 120°C a 180°C, o de 130°C a 160°C.

La composición formadora de película pigmentada de la que el revestimiento base es depositado puede ser cualquier de las composiciones útiles en aplicaciones de revestimientos, particularmente aplicaciones automotrices en las que se utilizan en forma extensa composiciones de revestimiento de color más revestimiento transparente. Las composiciones formadoras de película pigmentadas comprenden convencionalmente un ligante resinoso y un pigmento para actuar como colorante. Particularmente los ligantes resinosos útiles son polímero acrílicos, poliésteres que incluyen alquidos, y poliuretanos.

Los ligantes resinosos para la composición base de revestimiento formadora de película pigmentada pueden ser materiales a base de disolventes orgánicos, tales como aquellos que se describen en la Patente Estadounidense Núm. 4.220.679, véase columna 2, línea 24 a columna 4, línea 40. También, las composiciones de revestimiento a base de agua, tales como aquellas que se describen en las Patentes Estadounidenses Núm. 4.403.003; 4.147.679; y 5.071.904.

Los ingredientes que pueden estar presentes opcionalmente en la composición base de revestimiento formadora de película pigmentada son aquellos que son bien conocidos en la técnica para formular revestimientos superficiales, e incluyen tensioactivos, agente de control de flujo, agente tixotrópicos, agentes de relleno, agentes anti-desgasificadores, co-disolventes orgánicos, catalizadores, y otros agentes auxiliares habituales. Los ejemplos de estos materiales opcionales y cantidades apropiadas se describen en las Patentes Estadounidenses Núm. 4.220.679; 4.403.003; 4.147.679; y 5.071.904 antes mencionadas.

La composición base de revestimiento formadora de película pigmentada puede aplicarse al sustrato mediante cualquier técnica de revestimiento convencional, tal como cepillado, aspersión, inmersión, o fluido, pero son aplicadas más a menudo por aspersión. Pueden utilizarse técnicas de aspersión y equipo habituales para aspersión por aire, aspersión sin aire, y aspersión electrostática que emplean procedimientos manuales o automáticos. La composición formadora de película pigmentada se aplica en una cantidad suficiente para proporcionar un revestimiento base que tiene un espesor de película típicamente de 0,01 a 5 mils (0,254 a 125 micrómetros) o 0,1 a 2 mils (2,5 a 50 micrómetros).

Después de la deposición de la composición del revestimiento base formadora de película pigmentada sobre el sustrato, y previo a la aplicación del revestimiento superior transparente, el revestimiento base puede curarse o alternativamente secarse. En el secado el revestimiento base depositado, el disolvente orgánico y/o agua es impulsado fuera de la película de revestimiento base mediante calentamiento o el pasaje de aire sobre su superficie. Las condiciones de secado apropiadas dependerán de la composición de revestimiento base particular utilizada y de la humedad ambiente y en el caso de ciertas composiciones a base de agua. En general, el secado del revestimiento base depositado se lleva a cabo durante un período de 1 a 15 minutos, o 1 a 5 minutos, y a una temperatura de 20°C a 121°C, o de 21°C a 93°C.

El revestimiento superior transparente se aplica sobre el revestimiento base depositado mediante cualquiera de los procedimientos por los que se sabe que se aplican los revestimientos. En una realización de la presente invención, el revestimiento superior transparente se aplica mediante aplicación por aspersión electrostática según lo que se describe previamente en la presente memoria. Cuando el revestimiento superior transparente se aplica sobre un revestimiento base depositado que ha sido secado, los dos revestimientos pueden cocurarse para formar la composición de revestimiento de material compuesto de múltiples componentes de la presente invención.

Después de la aplicación de la composición de revestimiento en polvo curable por UV a una de las bases antes mencionadas, la capa de la composición, opcionalmente después de una fase de evaporación corta, se expone a radiación de energía elevada, tal como radiación UV. Pueden utilizarse fuentes de radiación UV que emiten en el intervalo de longitud de onda de 180 a 420 nm, o de 200 a 400 nm. Los ejemplos de dichas fuentes de radiación UV opcionalmente son radiadores de vapor de mercurio de presión alta, media y baja dopados, tubo de descarga de gas tales como, por ejemplo, lámparas de xenón de baja presión, láseres de TV pulsados y no pulsados, radiadores de reflector UV tales como, por ejemplo, diodos de emisión UV y tubos de luz negra. En una realización, la irradiación es con una radiación UV pulsada. La duración total de la irradiación está en la región de unos pocos segundos, por ejemplo dentro del intervalo de 3 milisegundos a 400 segundos, o de 4 a 160 segundos.

A los fines de la siguiente descripción detallada, debe entenderse que la invención puede asumir diversas variaciones alternativas y secuencias de etapas, excepto cuando se especifique expresamente lo contrario. También debe entenderse que los dispositivos y procesos específicos son simplemente realizaciones ejemplares de la

invención. En consecuencia, las dimensiones específicas y otras características físicas relacionadas con las realizaciones divulgadas en la presente memoria no deben considerarse como restrictivas. Además, distinto de cualquier ejemplo de operación, o cuando se indique lo contrario, todo los números que expresan, por ejemplo, cantidades de ingredientes utilizados en la especificación y reivindicaciones deben entenderse como que son modificados en todos los casos por el término "aproximadamente." POr consiguiente, a menos que se indique lo contrario, lo parámetros numéricos expuestos en la siguiente especificación y reivindicaciones anexadas son aproximaciones que pueden variar dependiendo de las propiedades deseadas que deben obtenerse mediante la presente invención. Como mínimo, y no como un intento por restringir la aplicación de la doctrina de equivalentes al alcance de las reivindicaciones, cada parámetro numérico al menos debe interpretarse en visas del número de dígitos significativos informados y mediante la aplicación de técnicas de redondeo comunes.

A pesar de que los intervalos numéricos y parámetros que exponen el alcance amplio de la invención son aproximaciones, los valores numéricos expuestos en los ejemplos específicos se informan tan precisamente como es posible. Cualquier valor numérico, in embargo, contiene en forma inherente ciertos errores que resultan necesariamente de la desviación estándar encontrada en sus respectivas mediciones de ensayo.

También debe entenderse que cualquier intervalo numérico citado en la presente memoria quiere incluir todo los sub-intervalos subsumado en el mismo. Por ejemplo, un intervalo de "1 a 10" quiere incluir todos los sub-intervalos entre (e incluyendo) el valor mínimo citado de 1 y el valor máximo citado de 10, es decir, que tiene un valor mínimo igual a o mayor que 1 y un valor máximo de igual a o menor que 10.

Además, debe entenderse que el plural abarca el singular y viceversa; por ejemplo, "un" o "una" puede incluir más de uno. POr ejemplo, aunque todas las referencias hechas en la presente memoria sean "un" poli(éter-uretano) terminado en (met)acrilato amorfo, "un" poliol de poliéster amorfo, "un" poliisocianato, "un" (met)acrilato con funcionalidad hidroxilo y "un" segundo poliuretano terminado en (met)acrilato, y similares, puede utilizarse uno o más de cualquiera de estos compuestos o cosas. Según lo utilizado en la presente memoria, el prefijo "poli" se refiere a dos o más.

Los siguientes ejemplos ilustran la invención, que, sin embargo, no deben interpretarse como que restringen la invención a sus detalles. A menos que se indique lo contrario, todas las partes y porcentajes en los siguientes ejemplos, así como en toda la especificación, son en peso.

### Ejemplos

El Ejemplo 1 muestra la preparación de un poliuretano con funcionalidad (met)acrilato formado a partir de hacer reaccionar (a) un poliisocianato con (b) el producto de reacción de (i) un poliol que tiene al menos tres grupos hidroxilo, uno de los que es meno reactivo que lo otros hidroxilos y (ii) un ácido (met)acrílico o un equivalente funcional del mismo en el que la relación equivalente de (i) y (ii) es (n-1):n, en la que n es la funcionalidad hidroxilo del poliol y la relación equivalente de (a) y (b) es aproximadamente 1:1. Los Ejemplos 2, 3 y 4 muestran la preparación de un poli(éter-uretano) terminado en (met)acrilato amorfo. El Ejemplo 8 muestra la preparación de una composición de revestimiento en polvo curable por UV que comprende el poli(éter-uretano) terminado en (met)acrilato amorfo y el poliuretano con funcionalidad (met)acrilato del Ejemplo 1. Las composiciones curables en polvo se utilizaron como revestimientos transparentes en revestimientos compuestos de color y transparentes.

### Ejemplo 1-Preparación de poliuretano terminado en (met)acrilato

En un matraz de base redonda de 5 litros equipado con un agitador y termocupla se añadieron los siguientes materiales.

T-1890 <sup>1</sup>	- 1392,47 gramos
Fosfito de trifenilo	-1,362 gramos
IONOL <sup>2</sup>	-12,22 gramos
Dilaurato de estaño dibutilo	- 0,812 gramos
<sup>3</sup> Glicerol Dimetacrilato <sup>3</sup> -	1325,75 gramos

<sup>1</sup>- Trímero de diisocianato de isoforona disponible en Degussa

<sup>2</sup>- Disponible en Merisol como Antioxidant BHT

<sup>3</sup>- Disponible en Degussa como Mhoromer D-1108

La mezcla del reactor se calentó hasta fusión (130°C) en cuyo punto se sacó el calor El glicerol dimetacrilato se añadió al reactor en una relación para minimizar la exoterma. Se aplicó enfriamiento mientras la reacción comenzaba la exoterma. La adición del glicerol dimetacrilato tomó 90 minutos y la temperatura máxima fue 160°C.

La reacción después se mantuvo en 150°C y se monitoreó en cuanto al NCO (isocianato sin reaccionar) por IR. Después de 45 minutos, IR indicó que no había sustancialmente ningún NCO presente y se completó la reacción. El material fundido se sacó del matraz en bandejas de enfriamiento y después se rompió en pedazos. El material tenía las siguientes propiedades:

5 Tg según lo determinado por Instrumentos DSC TA fue 58°C.

PM según lo determinado por cromatografía de permeación en gel (GPC) utilizando un estándar de poliestireno fue 3411.

viscosidad del fundido a 125°C fue 32.000 cps.

viscosidad del fundido a 150°C fue 5.500 cps.

10 **Ejemplo 2 – Prepolímero de poliéster**

En un matraz de base redonda de 12 litros equipado con un agitador, termocupla, tubo de entrada de nitrógeno gaseoso y cabezal de destilación con una columna de vapor, se añadieron los siguientes materiales.

Pentaeritritol	1531 gramos
Neopentil Glicol	1856 gramos
2,2,4-Trimetil-1,3-Pentano Diol	1096 gramos
Anhídrido hexahidroftálico	3850 gramos
Ácido butilestanoico	30,01 gramos
fosfito de trifenilo	18,50 gramos

15 Esta mezcla de reacción se calentó hasta una temperatura de 90°C, en cuyo punto la entrada de calor se discontinuó. Se permitió que la reacción llegue a la exoterma hasta 141°C. En este punto todo los materiales se fundieron y la capa de nitrógeno se cambió a una aspersión de nitrógeno. Los contenidos del reactor después se calentaron hasta 200°C en cuyo tiempo la destilación de agua comenzó. El lote después se calentó hasta 220°C. Después de que se habían destilado 430 gramos de agua, se encontró que el valor ácido de la resina era 8,8. La reacción después se enfrió levemente y se vertió. La resina era un sólido a temperatura ambiente con las siguientes propiedades:

20

% de sólidos = 96,7%

Valor ácido = 8,8

Número de hidroxilo = 319,7

PM según lo determinado por GPC = 2045

25 **Ejemplo 3 – Oligómero de uretano no saturado**

A un matraz de 12 litro equipado con un agitador, termocupla, tubo de entrada de aire, condensador y puertos de alimentación, se añadieron los siguientes materiales:

Diisocianato de isoforona	3774 gramos
Dilaurato de estaño de dibutilestaño	2,71 gramos
IONOL	3,31 gramos

30 Esta mezcla de materiales se calentó hasta una temperatura de 38°C. Un total de 2243 gramos de acrilato de hidroxietilo después se añadió durante un período de 6 horas mientras se enfriaba el lote para mantener una temperatura de entre 40 y 45°C. Después de que se completó la adición, el lote se mantuvo a 50°C durante 1 hora. La mezcla de reacción después se vertió. La resina era un líquido viscoso a temperatura ambiente con las siguientes propiedades:

% de sólidos = 96,8%

35 Peso equivalente de isocianato = 419,5

PM según lo determinado por GPC = 620

**Ejemplo 4 – Uretano no saturado para curado por UV**

A un matraz de 12 litros equipado con un agitador, termocupla, tubo de entrada de aire, condensador puertos de

alimentación, se añadieron los siguientes materiales:

Resina de prepolímero de poliéster del Ejemplo 2	1989 gramos
Oligómero de uretano no saturado del Ejemplo	3 3573 gramos
Dilaurato de estaño dibutilestaño	2,78 gramos
IONOL	13,9 gramos

5 Esta mezcla se calentó hasta una temperatura de 80°C bajo un flujo de aire. A 80°C, el calentamiento se apagó y se permitió que la mezcla llegue a la exoterma hasta una temperatura de 125°C. La mezcla de reacción se mantuvo a 125°C durante un período de 20 a 30 minutos. La mezcla de reacción después se calentó hasta 130°C y se vertió mientras aún estaba caliente. La resina se encontró que era un sólido friable a temperatura ambiente con las siguientes propiedades:

% de sólidos = 98,7%

PM determinado por GPC = 3320

10 Viscosidad a 125°C = 13.100 cps

Viscosidad a 150°C = 5.500 cps

#### Ejemplo 5 – Composiciones de revestimiento transparente en polvo UV

Una composición de revestimiento transparente de curado UV se preparó a partir de los componentes que se muestran en la Tabla 1 y se procesan de la siguiente manera.

15 Los componentes se mezclaron en una Mezcladora Henschel durante un período de 60 a 90 segundos. Las mezclas después se extruyeron a través de una extrusora de rosca doble cogiratoria Werner & Pfleider a una velocidad de rosca de 450 RPM y una temperatura de extrudato de 100°C a 125°C. El material extrudado después se molió hasta un tamaño de partícula medio de entre 17 y 27 um utilizando un ACM 2 (Molino de clasificación de aire de Hosakowa Micron Powder Systems). Los polvos terminados se pulverizaron electroestáticamente obre los paneles de ensayo y se evaluaron en cuanto a la apariencia.

Tabla I

Descripción	Ejemplo 5
Polímero Ejemplo 1	39,4
Polímero Ejemplo 4	24,7
UVECOAT 9146 <sup>1</sup>	29,6
Irgacure 819 <sup>2</sup>	0,7
Irgacure 2959 <sup>3</sup>	1,5
Powdermate 570FL <sup>4</sup>	1,1
Tinuvin 144 <sup>5</sup>	1,0
Tinuvin 405 <sup>6</sup>	2,0
Total	100,0

1 Un polímero de uretano acrílico no saturado alifático comercialmente disponible en Cytec Surface Specialties, Romano d'Ezzelino, Italia.

2 Un aditivo de flujo y nivelación comercialmente disponible en Troy Corporation.

3 1-4-(2-hidroxietoxi)-fenil-2-hidroxi-2-metil-1-propano-1-ona, un fotoiniciador de radicales no amarillo comercialmente disponible en Ciba Specialty Chemicals, Basel, Suiza.

4 Bis(2,4,6-trimetilbenzoi)-fenilfosfinóxido, un fotoiniciador para la polimerización radical de resinas no saturadas con la exposición a luz UV comercialmente disponible en Ciba Specialty Chemicals, Basel, Suiza.

5 2-terc-butil-2-(4-hidroxi-3,5-di-terc-butilbencil)[bis(metil-2,2,6,6-tetrametil-4-piperidinil)]dipropionato), un estabilizante de luz ultravioleta comercialmente disponible en Ciba Specialty Chemicals, Basel, Suiza.

6 (2-[4((2-hidroxi-3-(2-etilhexiloxi)(2-[4(propil)-oxi]-2-hidroxifenil)-4,6-bis(2,4-dimetilfenil)-1,3,5-triazina), un estabilizante de luz ultravioleta comercialmente

5 La composición de revestimiento en polvo del Ejemplo 5 se preparó para el ensayo de la siguiente manera. El panel de ensayo se pre-recubrió con un cebador de electrorevestimiento y agente de superficie cebador en disolvente comercialmente disponible en PPG Industries, Inc. como ED6060 y 1177225A, y después se recubrió con un revestimiento base mediante aplicación por aspersión hasta un espesor de película de 0,4 – 0,6 mils (10,2 – 15,2 micrómetros). El revestimiento base era un revestimiento base negro en agua comercialmente disponible en BASF Corporation. El panel de revestimiento base se evaporó durante un período de 7 minutos a una temperatura de 158°F (70°C) antes de aplicar electroestáticamente las composición de revestimiento transparente en polvo del Ejemplo 5. El revestimiento en polvo se aplicó en un espesor de película de 35 - 45 micrómetros y se curó mediante el calentamiento térmico del panel durante 20 minutos a 149°C y después se expuso a luz UV con una exposición de energía de 1000 mJ/cm<sup>2</sup>. La luz UV utilizada para curar el panel se emitió desde una lámpara H de mercurio estándar. El panel después se ensayó en cuanto a las propiedades de revestimiento que incluyeron propiedades de brillo 20°, onda larga, y adhesión de trama cruzada. La medición de brillo 20° se tomó en un Metro de Brillo/neblina Byk-Gardner y la medición de onda larga se tomó utilizando un Byk-Gardner Wavescan Plus. Los resultados se muestran en la Tabla II.

15 Tabla II

	Ejemplo 5
Brillo 20°	85
Onda larga	3,5
Clasificación de trama cruzada	5
Escala de trama cruzada	
5 = Los extremos de los cortes son completamente suaves y ninguno de los cuadrados reticulares están separados.	
4 = Pequeñas escamas de revestimiento están separadas en las intersecciones. Menos que el 5% del área está afectada.	
3 = Pequeñas escamas de revestimiento están separadas a lo largo de los márgenes y en las intersecciones de los cortes. El área afectada es cinco a quince por ciento de la retícula.	
2 = El revestimiento se ha descamado a lo largo de los márgenes y en las partes de los cuadrados. El área afectada es quince a treinta y cinco por ciento de la retícula.	
1 = El revestimiento se ha descamado a lo largo de los márgenes de los cortes en grandes ribetes y se separaron cuadrados completos. El área afectada es treinta y cinco a sesenta y cinco por ciento de la retícula.	
0 = Descamación y separación peor que la clasificación 1. Arriba del sesenta y cinco por ciento de la retícula es afectada.	

Los datos presentados en la Tabla II ilustran que la composición de revestimiento transparente en polvo de la presente invención proporciona películas de revestimiento de alto brillo curadas con excelente flujo y nivelación.

**REIVINDICACIONES**

1. Una composición de revestimiento en polvo curable por UV que comprende un poliuretano con funcionalidad (met)acrilato formado a partir de hacer reaccionar:
- 5 (a) un poliisocianato; y  
 (b) el producto de reacción de:
- (i) un poliol que tiene al menos tres grupos hidroxilo, uno de los que es menos reactivo que los otros grupos hidroxilo, y
- (ii) un ácido (met)acrílico o equivalente funcional del mismo, en el que la relación equivalente de (ii) y (i) es (n-1):n, en la que n es la funcionalidad hidroxilo del poliol, y
- 10 la relación equivalente de (a) y (b) es aproximadamente 1:1.
2. La composición de la reivindicación 1 en la que (a) es un poliisocianato alifático o cicloalifático.
3. La composición de la reivindicación 2 en la que el poliisocianato comprende triisocianato.
4. La composición de la reivindicación 3 en la que el triisocianato comprende isocianurato.
5. La composición de la reivindicación 1 en la que el poliol comprende triol.
- 15 6. La composición de la reivindicación 5 en la que el triol comprende glicerol.
7. La composición de la reivindicación 1 en la que (ii) se selecciona de (met)ácido acrílico y un anhídrido del mismo.
8. La composición de la reivindicación 7 en la que (b) comprende glicerol dimetacrilato.
9. La composición de la reivindicación 1 en la que n es 3.
- 20 10. Una composición de revestimiento en polvo curable por UV que comprende un poliuretano con funcionalidad (met)acrílico formado a partir de hacer reaccionar:
- (a) un isocianurato de un diisocianato alifático o cicloalifático con
- (b) el producto de reacción de:
- (i) un triol que comprende dos grupos hidroxilo primarios y uno secundario y uno terciario.
- 25 (ii) ácido (met)acrílico o anhídrido, en el que la relación equivalente de (ii) y (i) es aproximadamente 2:3, y la relación equivalente de (a) y (b) es 1:1.
11. La composición de la reivindicación 10 en la que (a) comprende isocianurato de diisocianato isoforona.
12. La composición de la reivindicación 10 en la que (i) comprende glicerol.
13. Un revestimiento de material compuesto de múltiples componentes que comprende:
- (a) un revestimiento base depositado de una composición formadora de película pigmentada; y
- 30 (b) un revestimiento superior transparente aplicado sobre el revestimiento base, en el que el revestimiento superior transparente es depositado a partir de la composición de revestimiento en polvo curable por UV de la reivindicación 1.