

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 389 877**

51 Int. Cl.:
C08F 283/01 (2006.01)
C08G 63/676 (2006.01)
C09D 167/07 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 96 Número de solicitud europea: **08847664 .3**
96 Fecha de presentación: **27.10.2008**
97 Número de publicación de la solicitud: **2215136**
97 Fecha de publicación de la solicitud: **11.08.2010**

54 Título: **Composición de resina de poliéster insaturado libre de estireno**

30 Prioridad:
08.11.2007 EP 07380309

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
02.11.2012

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
02.11.2012

73 Titular/es:
ARKEMA COATINGS RESINS S.A.U. (100.0%)
Avenida de Burgos, 12
28036 Madrid, ES

72 Inventor/es:
ALBALAT PEREZ, JORDI y
GARCIA, JOSÉ, ANTONIO

74 Agente/Representante:
CARVAJAL Y URQUIJO, Isabel

ES 2 389 877 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 resina de poliéster insaturado libre de estireno

5 La presente invención se refiere a composiciones de resina de poliéster insaturado para composiciones de revestimiento o moldeo curables. La invención se refiere específicamente a composiciones de resina y más particularmente a composiciones de resina de bajo peso molecular, con baja cantidad de estireno o incluso libres de estireno, útiles para preparar revestimientos protectores, decorativos y de tratamiento superficial, en particular para madera y derivados, materiales que imitan madera y sustratos de metal o plástico.

10 Las composiciones de resina basadas en resinas de poliéster insaturado usadas para revestimientos curables por radiación (mediante un mecanismo de radicales libres o mediante un mecanismo de radiación y/o peróxido) contienen generalmente estireno como un monómero copolimerizable. El estireno y otros compuestos orgánicos volátiles (VOC, por sus siglas en inglés) se evaporan durante el secado de la película, dando como resultado una costosa purificación del aire y un tiempo de secado excesivamente largo. Los sistemas que contienen estireno contienen frecuentemente parafina como el acelerador del secado a fin de evitar la influencia disruptiva del oxígeno atmosférico.

15 US 5.095.066 describe un poliéster insaturado que no contiene estireno y al que se añade parafina. Después del curado, las películas resultantes tienen una escasa capacidad de pulimentación y una superficie con una lisura escasa. Por otra parte, los tiempos de secado de estos sistemas son muy largos.

20 US 5.068.125 y US 5.470.897 también divulgan resinas de poliéster insaturado que no contienen estireno. Sin embargo, las composiciones de revestimiento resultantes de estas resinas no presentan un compromiso satisfactorio desde el punto de vista de la flexibilidad, la resistencia al agrietamiento en frío y el brillo, para un gran grosor de película.

25 Ninguno de estos documentos de la técnica anterior proporciona una solución satisfactoria para el problema de la protección de madera y derivados, materiales que imitan madera y sustratos de metal o plástico, particularmente para una pieza interior de carrocería de automóvil, que comprenda un excelente compromiso desde el punto de vista de una gran flexibilidad, grandes prestaciones mecánicas y gran brillo.

30 La presente invención vence las desventajas de las composiciones de la técnica anterior. Las composiciones de resina específicas de la presente invención son particularmente adecuadas para la preparación de composiciones de revestimiento para madera y derivados, materiales que imitan madera y sustratos de metal, plástico o material compuesto, pero también para composiciones de revestimiento o composiciones de recubrimiento en gel, que cumplen satisfactoriamente las necesidades y el requisito siguientes:

- una composición de resina de bajo peso molecular para composiciones de revestimiento ecológicas, con pocos VOC, dicha composición de resina que puede estar libre de estireno,
- una viscosidad relativamente baja, sin corrimiento durante la aplicación,
- una reactividad alta, con mucho brillo y un gran comportamiento mecánico desde el punto de vista de un compromiso entre gran flexibilidad/gran dureza/gran brillo para el revestimiento resultante,
- una excelente resistencia al agrietamiento en frío, de tal modo que, particularmente para las películas obtenidas, se alcance una resistencia de al menos 30 ciclos de la prueba de fisuración en frío, incluso con una película muy gruesa,
- un revestimiento protector fácilmente lijable y pulible, y
- 40 - una ausencia de pegajosidad después del curado, lo que significa una gran reactividad en la superficie de revestimiento para la composición de revestimiento curable.

Un objetivo de la presente invención es proporcionar composiciones de resina específicas que sean particularmente adecuadas para el uso en composiciones de revestimiento o moldeo curables.

45 La invención también se refiere a un procedimiento para curar dicha composición de revestimiento o moldeo que comprende dicha composición de resina y a revestimientos, artículos moldeados, materiales compuestos o estratificados resultantes de este curado.

Otro objetivo de la invención se refiere a un procedimiento para aplicar la composición de revestimiento de la

invención a un sustrato.

Finalmente, la invención trata de sustratos revestidos y piezas interiores de la carrocería de automóviles revestidas mediante una composición de revestimiento como la definida según la invención.

5 Así, el primer contenido de la presente invención es una composición de resina, y más particularmente una composición de resina libre de estireno, que comprende:

a) al menos un poliéster α,β -etilénicamente insaturado, líquido a temperatura ambiente, y

b) al menos un componente comonomérico que comprende:

b1) al menos un comonomero seleccionado de (met)acrilatos de alcoholes cicloalifáticos, y

b2) opcionalmente, al menos un comonomero diferente de b1)

10 variando el contenido en peso de dicho comonomero b) con respecto al peso total de a) + b) de 0,5 a 45%, preferiblemente de 5 a 40% y más preferiblemente de 5 a 25%.

En cuanto a dicho (met)acrilato de alcohol cicloalifático, puede comprender una estructura cicloalifática seleccionada de isobornilo, dicitropentadienilo o ciclohexilo. Más preferiblemente, dicho (met)acrilato de alcohol cicloalifático es acrilato de isobornilo y/o metacrilato de isobornilo.

15 Preferiblemente, dicha composición de resina puede consistir solamente en:

a) al menos un poliéster α,β -etilénicamente insaturado, líquido a temperatura ambiente, y

b) al menos un componente comonomérico que comprende:

b1) al menos un comonomero seleccionado de (met)acrilatos de alcohol cicloalifático, y

b2) opcionalmente, al menos un comonomero diferente de b1)

20 variando el contenido en peso de dicho comonomero b) con respecto al peso total de a) + b) de 0,5 a 45%, preferiblemente de 5 a 40%, and más preferiblemente de 5 a 25%.

"Líquido a temperatura ambiente" significa para dicho poliéster a) que, a 25°C, es un polímero viscoso con una viscosidad aparente que varía de 15000 a 40000 mPa.s. Más particularmente, la Tg de dicho poliéster, según se mide mediante el método de DSC, es inferior a 10°C, preferiblemente inferior a 0°C.

25 Según una realización preferida de la invención, dicha composición de resina está libre de estireno, lo que significa que no hay estireno con dicho componente b) o con ningún otro componente de la composición de resina.

Más particularmente, dicho componente b) puede comprender, además de b1), al menos un comonomero b2) seleccionado de mono(met)acrilatos o di(met)acrilatos de oligoeterdioles, comprendiendo dichos oligoeterdioles de 2 a 4 unidades alcoxi, o (met)acrilato de tetrahidrofurfurilo. Ejemplos de dicho comonomero b2) son: (met)acrilato de tetrahidrofurfurilo, mono(met)acrilato de metoxipoli(etilenglicol) 350, dimetacrilato de etilenglicol y di(met)acrilato de dietilenglicol. La relación en peso de b2) con respecto al peso total de b1) + b2) puede variar de 0 a 50%, preferiblemente entre 0 y 50% y más preferiblemente de 0 a 30%, aún más preferiblemente entre 0 y 30%.

Dicho poliéster insaturado a) tiene preferiblemente un grado de polimerización (número medio de unidades éster según se calcula) que varía de 2 a 6, y más preferiblemente de 4 a 6. Más preferiblemente y particularmente, al menos 50% en número de cadenas de poliéster tienen un grado de polimerización de 4 a 6. Puede corresponder a un peso molecular medio en número Mn que varía de 400 a 900, preferiblemente de 500 a 900.

El poliéster insaturado a) puede tener una viscosidad aparente a 25°C que varía de 15.000 a 40.000 mPa.s, preferiblemente de 15.000 a 35.000 mPa.s, y más preferiblemente de 15.000 a 30.000 mPa.s.

40 El índice de acidez de dicho poliéster a) puede variar hasta 40 mg KOH/g, preferiblemente hasta 30 mg KOH/g y más preferiblemente de 10 a 30 mg KOH/g (medido sobre la resina en masa).

El contenido de polímero de la composición de resina según la invención puede variar de 60 a 99,5, preferiblemente

de 60 a 95% y más preferiblemente de 75 a 95% y siendo el complementario (hasta 100%) del componente comonomérico b).

El poliéster α,β -etilénicamente insaturado a) según la invención puede obtenerse como el producto de reacción de:

- 5 i) al menos un componente ácido que comprende al menos un ácido y/o anhídrido dicarboxílico α,β -etilénicamente insaturado,
- ii) un componente alcohólico que comprende:
- ii) c) al menos un diol que tiene de 2 a 8 átomos de carbono,
- ii) d) un componente monoalcohólico que comprende:
- ii) d1) al menos un monoalcohol que tiene al menos una insaturación alílica, y
- 10 ii) d2) al menos un monoalcohol alifático saturado que tiene de 4 a 10 átomos de carbono o un monoalcohol aromático que tiene de 7 a 10 átomos de carbono.

15 El componente ácido i) puede seleccionarse de ácidos y/o anhídridos insaturados tales como fumárico, itacónico, maleico, norbornodicarboxílico o tetrahidroftálico y opcionalmente de ácidos y/o anhídridos succínico, adípico, sebácico, ftálico, isoftálico, tereftálico y una mezcla de estos ácidos/anhídridos. Se prefieren los ácidos/anhídridos fumárico y maleico. El grado de isomerización del anhídrido maleico durante el procedimiento de polimerización varía entre 50 y 95% dependiendo de la naturaleza del diol. El componente ácido i) comprende al menos 80% expresado en equivalentes de carboxi del total de i) de al menos un anhídrido y/o ácido carboxílico α,β -etilénicamente insaturado, tales como anhídridos maleico o itacónico y ácidos fumárico o itacónico, con menos de 20% de uno insaturado. El peso equivalente por insaturación etilénica de dicho poliéster a) puede variar de 250 a 350.

20 Dioles ii) c) adecuados pueden ser etilenglicol, dietilenglicol, trietilenglicol, propilenglicol y mezclas de estos dioles. Los dioles ii) c) preferidos son etilenglicol y/o propilenglicol.

25 Monoalcoholes ii) d1) adecuados pueden ser alcohol alílico, éter dialílico de trimetilolpropano, éter dialílico de glicerol, éter trialílico de pentaeritritol o mezclas de estos alcoholes, y dicho monoalcohol alifático saturado o aromático ii) d2) puede seleccionarse de butanol, alcohol bencílico, ciclohexanol, n-hexanol, isooctanol, isododecanol o mezclas de estos alcoholes. Monoalcoholes ii) d1) preferidos son éter dialílico de trimetilolpropano, y los monoalcoholes ii) d2) preferidos son alcohol bencílico. La relación molar de dichos monoalcoholes ii) d1) / ii) d2) puede variar de 0,8 a 1,5, y preferiblemente de 0,9 a 1,2. El componente ii) d1) puede representar de 15 a 25% de los equivalentes de OH totales de todo el componente alcohólico ii). La relación de equivalentes grupos carboxilo/grupos hidroxilo puede variar hasta 1/1, y preferiblemente de 0,6/1 a 1/1.

30 El procedimiento de preparación de dicha composición de resina de poliéster insaturado según la invención puede comprender al menos las siguientes etapas esenciales:

- sintetizar un poliéster α,β -etilénicamente insaturado a) que se define según la invención, preferiblemente mediante un procedimiento en masa, y
- 35 - diluir el poliéster α,β -etilénicamente insaturado a) obtenido durante la primera etapa en al menos un componente comonomérico b) hasta el contenido de sólidos buscado, para obtener la composición de resina que se define según la invención.

40 El segundo contenido de la invención trata de una composición de revestimiento o moldeo curable que comprende al menos una composición de resina que se define según la invención, siendo preferiblemente dicha composición curable una composición de revestimiento pulverizable. Dicha composición curable preferiblemente es curable por radiación y/o mediante la ruta del peróxido o térmica, y más específicamente mediante un procedimiento de curado que comprende al menos una etapa de radiación y/o curado con peróxido.

45 Más particularmente, dicha composición de revestimiento puede ser una composición de revestimiento protector y/o revestimiento decorativo y/o una composición de tratamiento superficial para madera y derivados, materiales que imitan madera y sustratos de metal o plástico. Ejemplos de composiciones de revestimiento comprenden una pintura, un barniz, un sellador o una composición de recubrimiento en gel. Tales composiciones de revestimiento pueden comprender también, además de dichos poliéster y comonomeros y sistemas iniciadores, hasta 50% en peso de otros componentes tales como pigmentos, estabilizantes, agentes tixotrópicos, aditivos niveladores,

adyuvantes del lijado, promotores de la reacción, etc.

5 La presente invención también cubre el uso de dicha composición de resina en una composición de revestimiento o moldeo curable por radiación o en una curable por peróxido, siendo posiblemente dicha composición de revestimiento una pintura, un barniz, un sellador o una composición de recubrimiento en gel. El uso de dicha
10 composición de resina o de dicha composición de revestimiento puede ser para la protección y/o la decoración y/o el tratamiento superficial de sustratos tales como madera y derivados, materiales que imitan madera y sustratos de metal o plástico (incluyendo materiales compuestos), más particularmente en aplicaciones a muebles y automóviles. Para tales usos, dichos revestimientos son preferiblemente revestimientos gruesos de múltiples capas con un grosor total de 100 a 2000 μm . Podrían aplicarse varias capas una después de otra, después de la gelificación de la capa
15 previa. El número de capas puede variar de 1 a 10, y preferiblemente de 2 a 6, con un grosor de 100 μm a 300 μm para cada una.

15 Usos más particulares de dichas composiciones de revestimiento pueden ser en selladores para acabado de madera o en revestimiento protectores o decorativos brillantes, y dichas composiciones de moldeo pueden ser materiales compuestos o composiciones de estratificado. Ejemplos de usos en materiales compuestos son usos en composiciones de moldeo BMC o SMC. Un uso particular en un revestimiento o un material compuesto es en composiciones de recubrimiento en gel transparentes o pigmentadas.

20 También son parte de la invención un revestimiento resultante del curado de al menos un revestimiento, un artículo moldeado, un material compuesto o un estratificado, resultantes del curado de una composición de moldeo como la definida según la presente invención. Dicho revestimiento que se menciona puede ser un revestimiento de múltiples capas con un grosor que varía de 100 a 2000 μm , y que varía preferiblemente de 200 a 1000 μm . Dicho revestimiento puede ser una pintura, un barniz o un recubrimiento en gel curados.

Dicho revestimiento puede aplicarse a un sustrato mediante un procedimiento que comprende las etapas de:

- 25 a) pulverizar una composición de revestimiento, como la definida anteriormente, sobre dicho sustrato, que puede ser madera y derivados, materiales que imitan madera y sustratos de metal y plástico (incluyendo materiales compuestos),
- b) aplicar al menos una mano, y preferiblemente de 2 a 6 manos, sobre dicho sustrato, para obtener un grosor de 100 A 2000 μm , y preferiblemente de 200 a 1000 μm ,
- c) secar el sustrato revestido, y
- d) opcionalmente, pulir la superficie después de al menos 24 horas.

30 El sustrato revestido también es parte de la presente invención, comprendiendo al menos una capa de un revestimiento curado, resultante de una composición de revestimiento según la invención. Dicho sustrato puede ser madera y derivados, materiales que imitan madera, metal o plástico y, más particularmente, para los plásticos, puede ser un sustrato de material compuesto revestido con una mano de gel.

35 Un uso más específico de la composición de revestimiento de la presente invención se refiere a partes interiores de la carrocería de automóviles con un propósito decorativo, revestidas con al menos una composición de revestimiento según la invención.

A modo de ilustración de la invención, los siguientes ejemplos muestran, sin limitación, las prestaciones de las composiciones y los revestimientos de resina que se obtienen según la invención reivindicada.

I/ Materiales de partidaa) Materiales de partida para las composiciones de resina

Tabla 1

Componente	Referencia comercial	Proveedor
Ácido fumárico	-	Arkema
Ácido itacónico	-	Iwata Chemical
Anhídrido tetrahidroftálico	-	Lonza
Trimetilolpropano	-	Perstop
Etilenglicol	-	Ineos
Propilenglicol	-	Lyondell
Trietilenglicol	-	IQA
Éter dialílico de trimetilolpropano	° TMPDE 80	Perstop
Alcohol bencílico	-	Brenntag
Metacrilato de isobornilo	SR423A	Sartomer
Dimetacrilato de 1,4-butanodiol	SR-214	Sartomer

5 b) Materiales de partida para las formulaciones de revestimiento

Tabla 2

Componente	Referencia comercial	Proveedor
Borchi Gol Lac 80	-	Borchers
Acetato de etilo	-	BP
Octoato de Co al 6%	Co 6 Hex-Cem	OMG
Peróxido de metil-etil-cetona	Peroxan ME 50 L	Pergam

III/ Preparación de los poliésteres insaturados

Preparación en masa.

10 **Ejemplo 1:**

En un reactor de vidrio, equipado con un condensador, un agitador, un sistema de control de la temperatura y una entrada para nitrógeno, se añaden conjuntamente los componentes de partida (véase la Tabla 3) y 70 ppm del inhibidor (THQ). A continuación, la mezcla se calienta a una temperatura de 160-170°C.

15 Se aplica una fuerte corriente de nitrógeno (caudal entre 5 y 10 m³/h) cuando el índice de acidez cae muy lentamente para ayudar a la separación por arrastre con agua al final de la reacción de policondensación.

La mezcla de reacción se mantiene a 160-170°C con un fuerte burbujeo de nitrógeno, hasta que se alcanzan los índices de acidez y las viscosidades buscados.

Ejemplos 2 a 7:

Se sigue el mismo procedimiento que se describe en el ejemplo 1, con las cantidades de la Tabla 3.

- 5 El ejemplo 6 comparativo se realiza según el procedimiento del ejemplo 2 de US 5.470.897.

Tabla 3

		Ej. 1	Ej. 2	Ej. 3	Ej. 4	Ej. 5 (comp.)	Ej. 6 (comp.)	Ej. 7
Ácido fumárico	peso*	0,75	1,00	1,00	1,00	0,50	1,00	1,00
	molar	740 g	1000 g	1000 g	1000 g	950 g	1600 g	1900 g
Ácido itacónico	peso					0,50		
	molar					1070 g		
Anhídrido tetrahidroftálico	peso	0,25						
	molar	324 g						
Trimetilolpropano	peso	0,22	0,22	0,65				
	molar	250 g	250 g	750 g				
Etienglicol	peso				0,30	0,30	0,60	0,30
	molar				161 g	306 g	513 g	306 g
Propilenglicol	peso				0,35	0,35	0,60	0,35
	molar				230 g	437 g	629 g	437 g
Trietilenglicol	peso	0,22	0,22					
	molar	280 g	280 g					
Éter dialílico de trimetilolpropano	peso	0,56	0,56	0,60	0,60	0,60	0,50	0,43
	molar	1020 g	1020 g	1150 g	1150 g	1520 g	1476 g	1520 g
Alcohol bencílico	peso	0,65	0,65	0,40	0,40	0,40	0,50	0,40
	molar	598 g	598 g	370 g	370 g	703 g	745 g	703 g
* proporción molar para 1 mol de diácido global.								

III/ Caracterización de los poliésteres insaturados

• Índice de acidez

- 10 Evaluación según el Patrón ISO 3682.

• **Viscosidad**

Evaluación según el Patrón ISO 3219.

• **Color de Gardner**

Evaluación según el Patrón ISO 4630.

5 • **Tg**

Medida mediante el método de DSC a una velocidad de calentamiento de 10°C/min.

IV/ Características de los poliésteres insaturados

Tabla 4

	Ej. 1	Ej. 2	Ej. 3	Ej. 4	Ej. 5 (comp.)	Ej. 6 (comp.)	Ej. 7
Índice de acidez (mg KOH/g)	27	26	20	27	30,5	39	25
Viscosidad (mPa.s)	15000	17000	30000	17000	6200	275	21000
Color de Gardner	1,3	1,5	0,7	0,7	4,4	1,0	1,0
Tg (°C)							-6

10 **VI/ Preparación de las composiciones de resina basadas en los poliésteres insaturados susodichos**

Procedimiento general para la preparación de las composiciones de resina:

Las composiciones de resina de la presente invención consisten en la dilución de dichos poliésteres insaturados con dichos (met)acrilatos monoméricos, llevada a cabo en el mismo reactor del procedimiento de polimerización o en un mezclador, manteniendo la temperatura de la combinación por debajo de 65°C durante la operación de mezclado.

15 Tabla 5: Composiciones de resina

	Ej. 8	Ej. 9 (comp.)	Ej. 10	Ej. 11 (comp.)
Resina de poliéster insaturado según el ejemplo 7	100,00	100,00	100,00	100,00
Metacrilato de isobornilo SR423A	10,00		20,00	
Dimetacrilato de 1,4-butanodiol SR-214		10,00		20,00
Total:	110,00	110,00	120,00	120,00

VI/ Prestaciones de las composiciones de resina

20 Revestimientos basados en las composiciones de resina de la presente invención así como en los ejemplos comparativos se prepararon según las formulaciones incluidas en la Tabla 7. Se evaluaron las siguientes propiedades:

• **Tiempo de gelificación**

Una muestra de 50 g del revestimiento basado en el material de la composición de resina y el correspondiente octoato de cobalto indicado en la tabla se ponen en un recipiente de reacción desechable, mantenido a 20°C, y se mezclan con una barra agitadora durante 1 minuto. A continuación, el peso indicado de catalizador de peróxido de

5 metil-etil-cetona (60% en solución de ftalato de dibutilo) se añade a la combinación y la masa se agita durante 15 segundos, y a continuación se deja reposar inalterada en el recipiente de reacción hasta que se alcanza el punto de gelificación. El punto de gelificación es el punto en el tiempo de curado en el que la combinación se vuelve gomosa y se desprende rápidamente de la barra de agitación cuando la barra de agitación se eleva desde la masa de la combinación.

• **Viscosidad**

10 La viscosidad del revestimiento basado en la composición de resina se midió mediante el método para determinar la viscosidad con la copa de Ford. Se empleaba una copa de Ford estandarizada provista de un orificio N° 4. La viscosidad mediante la copa de Ford es el tiempo (en segundos) requerido para que 100 ml de una muestra a una temperatura de 20°C fluyan a través del orificio.

• **Dureza de Persoz**

15 Las composiciones de revestimiento de la Tabla 7 se evaluaron midiendo la dureza de Persoz según ISO 1522. Los diversos ejemplos de la Tabla 5 se aplicaron sobre un panel de vidrio usando una cuchilla rascadora de 100 µm para dar un grosor de la película seca de aproximadamente 70 µm. La dureza de la película se midió después de 24 horas usando un medidor de la dureza de Persoz.

• **Brillo**

El brillo se midió usando un aparato BYK-Gardner Micro-Tri-Gloss con una geometría de 60° según ASTM-D-523-89, Método de Prueba Estándar para el Brillo Especular. El aparato se calibra con una superficie de vidrio pulido.

• **Aplicación por pulverización sobre una chapa de sapeli**

20 Las composiciones de revestimiento de la Tabla 7 se aplicaron mediante pulverización sobre paneles de madera (20 x 25 cm) que consistían en tablero de partículas con chapa de sapeli encolada sobre su superficie (6 x 150 g/m²). Las diferentes manos se aplicaron con un secado intermedio de 15 minutos para permitir la evaporación del disolvente volátil.

• **Resistencia a la fisuración en frío**

25 La resistencia al cambio de temperatura de las películas de revestimiento aplicadas sobre madera se midió siguiendo el método de prueba estándar ASTM D 1211-60.

Prueba de fisuración en frío (Ciclos hasta el Fallo): cada ciclo consiste en:

■ 1 hora a 50°C,

■ Aumento de ½ hora desde 50°C hasta -20°C,

30 ■ 1 hora a -20°C,

■ Aumento de ½ hora desde -20°C hasta 50°C,

• **Resistencia al rascado. Método de rascado con la uña**

35 Tres probadores pusieron sus manos sobre la superficie de las películas de los revestimientos de modo que el dorso de la mano estuviera en contacto con su superficie. Los dedos se movieron hacia delante y hacia atrás 10 veces con el dorso de cada mano fijo, para rasgar la película de revestimiento con las uñas. A continuación, el grado de rascaduras formadas se examinó y se valoró según los siguientes criterios:

Tabla 6:

1	Rotura o blanqueamiento de la superficie
2	Las rascaduras son muy visibles
3	Las rascaduras son claramente visibles

(continuación)

4	Superficie ligeramente rascada (poco visible)
5	Sin rascaduras

Tabla 7: Formulaciones de revestimiento basadas en las composiciones de resina de la Tabla 5

Composición de resina usada	Ej. 8	Ej. 9 (comp)	Ej. 10	Ej. 11 (comp)
Cantidad de la composición de resina	110,00 g	110,00 g	120,00 g	120,00 g
Borchi Gol Lac 80 (10% en acetato de etilo)	0,40 g	0,40 g	0,40 g	0,40 g
Acetato de etilo	10,00 g	10,00 g	10,00 g	10,00 g
Aditivos de curado:				
Octoato de Co al 6% (sobre la composición de resina)	2%	2%	2%	2%
MEKP (sobre la composición de resina)	3%	3%	3%	3%
Tiempo de gelificación (minutos)	55	25	50	21
Ajuste de la viscosidad para la aplicación por pulverización:				
Acetato de etilo	15%	13%	12%	10%
Viscosidad copa de Ford 4 a 20°C	25"	25"	24"	25"
Dureza de Persoz 24 h (100 micras en húmedo)	212"	nd	228"	226"
Aplicación por pulverización sobre chapa de sapeli: 6 x 150 g/m²				
Secado superficial después de 2 h a 20°C (ausencia de pegajosidad)	bien	bien	bien	bien
Brillo a 60°	92,0	92,0	94,0	94,0
Fisuración en frío (30 ciclos)	bien	grietas	bien	grietas
Resistencia al agrietamiento	4	3	4-5	3-4

REIVINDICACIONES

1. Composición de resina caracterizada porque comprende:
- a) al menos un poliéster α,β -etilénicamente insaturado, líquido a temperatura ambiente, y
 - b) al menos un componente comonomérico que comprende:
 - 5 b1) al menos un comonomero seleccionado de (met)acrilatos de alcoholes cicloalifáticos, y
 - b2) opcionalmente, al menos un comonomero diferente de b1), en una relación en peso de dicho componente b2) con respecto al peso total de b1) + b2) que varía de 0 a 50%
- y porque el contenido en peso de dicho comonomero b) con respecto al peso total de a) + b) varía de 0,5 a 45%, preferiblemente de 5 a 40% y más preferiblemente de 5 a 25%, y en donde dicho poliéster insaturado a) tiene una viscosidad aparente a 25°C, medida según el Patrón ISO 3219, que varía de 15.000 a 40.000 mPa.s y una Tg medida mediante el método de DSC inferior a 10°C, a una velocidad de calentamiento de 10°C/min., y en donde dicha composición de resina está libre de estireno.
- 10
2. Composición de resina que se define según la reivindicación 1, en la que dicho (met)acrilato de alcohol cicloalifático comprende una estructura cicloalifática seleccionada de isobornilo, dicitropentadienilo o ciclohexilo.
- 15
3. Composición de resina que se define según las reivindicaciones 1 a 2, en donde dicha composición de resina consiste en los componentes a) y b).
4. Composición de resina que se define según las reivindicaciones 1 a 3, en la que dicho componente b) comprende, además de b1), al menos un comonomero b2) seleccionado de mono(met)acrilatos o di(met)acrilatos de oligoeterdioles, comprendiendo dichos oligoeterdioles de 2 a 4 unidades alcoxi, o (met)acrilato de tetrahidrofurfurilo.
- 20
5. Composición de resina que se define según las reivindicaciones 1 a 4, en la que dicho poliéster insaturado a) tiene un peso molecular medio en número Mn que varía de 400 a 900.
6. Composición de resina que se define según las reivindicaciones 1 a 5, en la que dicho poliéster insaturado a) es el producto de reacción de:
- 25 i) al menos un componente ácido que comprende al menos un ácido y/o anhídrido dicarboxílico α,β -etilénicamente insaturado,
 - ii) un componente alcohólico que comprende:
 - ii) c) al menos un diol que tiene de 2 a 8 átomos de carbono,
 - ii) d) un componente monoalcohólico que comprende:
 - ii) d1) al menos un monoalcohol que tiene al menos una insaturación alílica, y
 - 30 ii) d2) al menos un monoalcohol alifático saturado que tiene de 4 a 10 átomos de carbono o un monoalcohol aromático que tiene de 7 a 10 átomos de carbono.
7. Composición de resina que se define según la reivindicación 6, en la que dicho monoalcohol ii) d1) se selecciona de alcohol alílica, éter dialílico de trimetilolpropano, éter dialílico de glicerol, éter trialílico de pentaeritrol o mezclas de estos alcoholes, y dicho monoalcohol alifático saturado o aromático ii) d2) se selecciona de butanol, alcohol bencílico, ciclohexanol, n-hexanol, isooctanol, isododecanol o mezclas de estos alcoholes.
- 35
8. Composición de resina que se define según la reivindicación 6 o 7, en la que la relación molar ii) d1) / ii) d2) varía de 0,8 a 1,5, y preferiblemente de 0,9 a 1,2.
9. Composición de resina que se define según las reivindicaciones 6 a 8, en la que dicho componente ii) d1) representa de 15 a 25% de los equivalente de OH totales de todo el componente alcohólico ii).
- 40
10. Composición de revestimiento o moldeo curable caracterizada porque comprende al menos un composición de resina que se define según las reivindicaciones 1 a 9.

11. Composición de revestimiento que se define según la reivindicación 10, en donde dicha composición de revestimiento es una composición de revestimiento protector y/o revestimiento decorativo y/o tratamiento superficial para madera y derivados, materiales que imitan madera y sustratos de metal o plástico.
- 5 12. Composición de revestimiento que se define según las reivindicaciones 10 u 11, en donde dicha composición de revestimiento es una pintura, un barniz, un sellador o una composición de recubrimiento en gel.
13. Composición de revestimiento o moldeo que se define según las reivindicaciones 10 a 12, en donde dicha composición es una composición pulverizable.
14. Composición de revestimiento o moldeo que se define según las reivindicaciones 10 a 13, en donde dicha composición es curable mediante radiación y/o mediante la ruta del peróxido o térmica.
- 10 15. Revestimiento, artículo moldeado, material compuesto o estratificado, caracterizado porque resulta del curado de al menos una composición que se define según las reivindicaciones 10 a 14.
16. Revestimiento que se define según la reivindicación 15, en donde dicho revestimiento es un revestimiento de múltiples capas con un grosor que varía de 100 a 2000 μm .
- 15 17. Sustrato revestido caracterizado porque comprende al menos una capa de un revestimiento curado, resultante de una composición de revestimiento que se define según las reivindicaciones 10 a 14.
18. Sustrato revestido que se define según la reivindicación 17, en el que dicho sustrato es madera y derivados, materiales que imitan madera, metal o plástico.
19. Pieza interior de la carrocería de automóviles con propósito decorativo caracterizada porque está revestida con al menos una composición de revestimiento que se define según las reivindicaciones 10 a 14.