

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 398 385**

51 Int. Cl.:

C08G 18/32 (2006.01)

C08G 18/67 (2006.01)

C08F 14/00 (2006.01)

C08F 299/06 (2006.01)

C09D 175/16 (2006.01)

C08F 283/00 (2006.01)

C08F 290/06 (2006.01)

C08L 23/26 (2006.01)

C09D 4/06 (2006.01)

C09D 123/26 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **31.07.2007 E 07840600 (6)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **12.12.2012 EP 2057204**

54 Título: **Imprimación universal**

30 Prioridad:

31.08.2006 US 468831

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:

15.03.2013

73 Titular/es:

**PPG INDUSTRIES OHIO, INC. (100.0%)
3800 WEST 143RD STREET
CLEVELAND, OH 44111, US**

72 Inventor/es:

WALTERS, DAVID N.

74 Agente/Representante:

CARPINTERO LÓPEZ, Mario

ES 2 398 385 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

Imprimación universal

Campo de la invención

5 La presente invención se refiere a composiciones de imprimación que son útiles en el reacabado de vehículos a motor.

Antecedentes de la invención

10 En el reacabado de automóviles y camiones, antes de la aplicación de un acabado o capa de acabado normalmente se aplica una imprimación a la superficie que se está pintando. La imprimación se formula de manera tal que promueva una buena adhesión al sustrato y a la capa de acabado. Sin embargo, los vehículos de motor modernos tienen piezas fabricadas de diferentes materiales. Por ejemplo, las áreas tales como el capó y el compartimento del maletero que no están sometidos a un ambiente corrosivo pueden estar fabricados de acero laminado en frío, mientras que los guardabarros y paneles laterales que están sometidos a la sal de la carretera y a otras condiciones corrosivas están fabricados de acero galvanizado. Otras partes más del vehículo de motor, tales como los parachoques y los tableros están fabricados de plástico. Ha sido difícil formular una composición de imprimación que se adhiera bien a todos los tipos de sustratos. Además, es importante que una composición de imprimación se endurezca a baja temperatura puesto que la mayoría de los talleres de reacabado de carrocería no tienen hornos para calentar el recubrimiento. Además, la mayoría de sustratos de plástico no pueden tolerar altas temperaturas.

15 Por consiguiente, es deseable disponer de una composición de imprimación universal que se pueda aplicar a sustratos que comprendan plástico y metales mezclados y que pueda endurecerse a baja temperatura, que presente una buena adhesión a tales sustratos y a las capas de acabado aplicadas a la imprimación.

Resumen de la invención

20 La presente invención proporciona una composición de recubrimiento endurecible por radiación que comprende:

- (a) un compuesto endurecible por radiación,
- (b) un ácido libre, y
- 25 (c) una poliolefina halogenada, caracterizada porque el ácido libre se selecciona de ácido tánico, ácido fosfórico, ácido gálico y/o ácido cítrico.

30 La invención también proporciona un procedimiento para recubrir un sustrato, que comprende al menos un metal y plástico, que comprende aplicar al sustrato la composición endurecible por radiación, exponer el sustrato recubierto a una fuente de radiación ultravioleta para endurecer la composición y aplicar una capa de acabado a la composición endurecida.

Descripción detallada

35 Ejemplos de compuestos endurecibles por radiación adecuados incluyen poliacrilatos tales como diacrilatos y triacrilatos. Ejemplos específicos incluyen diacrilato de hexanodiol o diacrilato de tripropilenglicol, triacrilatos tales como triacrilato de trimetilolpropano, triacrilato de trimetilolpropano alcoxilado o triacrilato de pentaeritritol, poliacrilatos tales como tetracrilato de pentaeritritol o hexacrilato de dipentaeritritol, acrilatos epoxi obtenidos por ejemplo haciendo reaccionar epóxidos con ácido acrílico tales como UVE 100 y UVE 150 disponibles de Croda o Actilane 320 o Actilane 330 disponibles de Akcros Chemicals o poliésteres insaturados tales como poliésteres preparados con anhídrido maleico como uno de los componentes monoméricos. De preferencia, la imprimación contiene del 50 al 80 % en peso, de más preferencia del 60 al 70 % en peso basado en sólidos de resina de la composición endurecible.

40 La composición de la invención es particularmente útil como imprimación para vehículos de motor. Se entiende que el compuesto endurecible por radiación incluye mezclas de compuestos polimerizables por radiación, incluidos los mencionados anteriormente y de preferencia un compuesto polimerizable por radiación que contiene un resto de uretano y de preferencia es un poliacrilato de uretano. De más preferencia, el compuesto endurecible por radiación contiene un diacrilato de uretano. Los poliacrilatos de uretano se preparan normalmente por reacción de un compuesto con funcionalidad isocianato con un acrilato con funcionalidad hidroxilo. El poliacrilato de uretano normalmente está presente en cantidades del 50 al 100, de preferencia del 60 al 80 por ciento en peso basado en el peso total del compuesto polimerizable por radiación.

50 El poliisocianato que se hace reaccionar con el acrilato con funcionalidad hidroxilo puede ser cualquier poliisocianato orgánico. El poliisocianato puede ser aromático, alifático, cicloalifático o heterocíclico, y puede estar sustituido o no sustituido. Muchos de dichos poliisocianatos orgánicos son conocidos, ejemplos de los cuales incluyen: 2,4-diisocianato de tolueno, 2,6-diisocianato de tolueno y mezclas de los mismos; 4,4'-diisocianato de difenilmetano, 2,4'-diisocianato de difenilmetano y mezclas de los mismos; diisocianato de o-, m- y/o p-fenileno; diisocianato de

bifenilo; diisocianato de 3,3'-dimetil-4,4'- difenileno; 1,2-diisocianato de propano y 1,3-diisocianato de propano; 1,4-diisocianato de butano; 1,6-diisocianato de hexano; 1,6-diisocianato de 2,2,4-trimetilhexano; diisocianato de metiléster de lisina; bis(isocianatoetil) fumarato; diisocianato de isoforona; diisocianato de etileno; 1,12-diisocianato de dodecano; 1,3-diisocianato de ciclobutano; 1,2-diisocianato de ciclohexano, 1,3-diisocianato de ciclohexano, 1,4-diisocianato de ciclohexano y mezclas de los mismos; diisocianato de metilciclohexilo; 2,4-diisocianato de hexahidrotolueno; 2,6-diisocianato de hexahidrotolueno y mezclas de los mismos; 1,3-diisocianato de hexahidrofeno; 1,4-diisocianato de hexahidrofeno y mezclas de los mismos; 2,4'-diisocianato de perhidrodifenilmetano, 4,4'-diisocianato de perhidrodifenilmetano y mezclas de los mismos; 4,4'-metileno bis(isocianato de ciclohexano), disponible de Mobay Chemical Company como Desmodur W; 3,3'-dicloro-4,4'-diisocianato de bifenilo, tris(4-isocianatofenil)metano; 1,5-diisocianatonaftaleno, diisocianato de tolueno hidrogenado; 1-isocianatometil-5-isocianato-1,3,3-trimetilciclohexano y 1,3,5-tris(6-isocianatohexil)-biuret.

Ejemplos de acrilatos con funcionalidad hidroxilo que se pueden hacer reaccionar con los poliuretanos de poliisocianato para formar los acrilatos de uretano incluyen: (met)acrilato de 2-hidroxietilo; di(met)acrilato de glicerol, los (met)acrilatos de los glicidiléteres de butanol, bisfenol-A, butanodiol, dietilenglicol; trimetilolpropano y otros alcoholes mono-, di-, tri- y polihídricos; los (met)acrilatos de epóxidos tales como óxido de estireno, óxido de 1-hexano, óxido de 1-deceno, óxido de 1-butenol; los (met)acrilatos de ácidos grasos epoxidados tales como el ácido linoleico y el linolénico; los (met)acrilatos de aceite de linaza y de soja epoxidados; (met)acrilato de 2- y 3-hidroxipropilo, (met)acrilato de 4-hidroxibutilo; y acrilatos de hidroxialquilo halogenados tales como (met)acrilato de 3-cloro-2-hidroxipropilo; (met)acrilato de 3-bromo-2-hidroxipropilo; (met)acrilato de 2-cloro-1-(hidroximetil)etilo y (met)acrilato de 2-bromo-1-(hidroximetil)etilo. Siempre que se use en la memoria descriptiva y en las reivindicaciones del presente documento, se debe entender que el término "acrilato" pretende incluir "metacrilato" y puede expresarse como (met)acrilato.

Otros compuestos con funcionalidad hidroxilo útiles que tienen insaturación etilénica que pueden hacerse reaccionar con el poliisocianato incluyen el alcohol alílico y sus derivados.

Se debe entender que los acrilatos con funcionalidad hidroxilo y los poliisocianatos se pueden hacer reaccionar previamente para formar un acrilato con funcionalidad isocianato que a continuación se hace reaccionar con un poliol para formar el poliácilato de poliuretano. De manera similar, los acrilatos con funcionalidad isocianato tales como el acrilato de isocianato de etilo se pueden hacer reaccionar con un poliol para formar el poliácilato de poliuretano. Además, otros compuestos con funcionalidad isocianato etilénicamente insaturados, tales como isocianato de vinilo y alilisocianato se pueden hacer reaccionar con un poliol para formar un poliuretano etilénicamente insaturado.

Ejemplos de polioles son dioles simples, trioles y alcoholes polivalentes superiores. Ejemplos específicos incluyen 1,3-propanodiol, 1,2-butanodiol, 1,3-butanodiol, 1,4-butanodiol, 2,3-butanodiol, 2,2,4-trimetil-1,3-pentanodiol, 1,5-pentanodiol, 2,4-pentanodiol, 1,6-hexanodiol, 2,5-hexanodiol, 1,7-heptanodiol, 2,4-heptanodiol, 1,8-octanodiol, 1,9-nonanodiol, 4,5-nonanodiol, 1,10-decanodiol, 1,9-decanodiol, 2-metil-1,3-pentanodiol, 2-metil-2,4-pentanodiol, 2-etil-1,3-hexanodiol, 2,2-dimetil-1,3-propanodiol, 2-etilbutano-1,4-diol, 2,2-dietilpropano-1,3-diol, 2,2-dimetilpropano-1,3-diol, 3-metilpentano-1,4-diol, 2,2-dietilbutano-1,3-diol, 1,1,1-trimetilolpropano, trimetiloletano, 1,4-ciclohexanodiol, 1,4-ciclohexanodimetanol, 1,2-bis(hidroximetil) ciclohexano, 1,2-bis(hidroxietil) ciclohexano, etilenglicol, dietilenglicol, trietilenglicol, propilenglicol, dipropilenglicol, neopentilglicol, glicerol, pentaeritrol, eritrol, sorbitol, manitol, y similares. Los alcoholes polihídricos etilénicamente insaturados tales como 2-butenol-1,4-diol se pueden usar solos o mezclados con los alcoholes polivalentes saturados. Por supuesto, se pueden usar mezclas de alcoholes polivalentes saturados o mezclas de alcoholes polivalentes insaturados.

El polimerizable por radiación puede contener un compuesto politol que mejora la dureza de la superficie del recubrimiento endurecido. Los ejemplos incluyen tetrakis mercaptopropionato de pentaeritrol y tris tioglicolato de trimetilolpropano. También se pueden usar polioles poliméricos. Ejemplos son oligómeros o polímeros con funcionalidad hidroxilo tales como polioles de poliésteres y copolímeros acrílicos con funcionalidad hidroxilo sometidos a reacción con ácido mercaptopropiónico o ácido tiol glicólico. Cuando está presente, el compuesto politol está presente en cantidades del 2 al 30, de preferencia del 5 al 25 por ciento en peso basado en el peso total del compuesto polimerizable por radiación.

La composición endurecible por radiación contiene normalmente un fotoiniciador que consiste en cualquiera de los fotoiniciadores que son capaces de generar radicales libres cuando se exponen a la radiación UV. Una clase de fotoiniciador de preferencia son los óxidos de bis acilfosfina, por ejemplo Irgacure 819 disponible de Ciba.

De preferencia, la composición endurecible por radiación contiene del 1 al 3 % en peso de fotoiniciador, basado en el peso de los sólidos de resina de la composición endurecible por radiación.

La composición endurecible por radiación contiene un ácido libre que promueve la adhesión a los metales. El ácido libre incluido dentro de las composiciones de recubrimiento de la presente invención se selecciona de ácido tánico, ácido gálico, ácido fosfórico y/o ácido cítrico.

En ciertas formas de realización, el ácido libre comprende un ácido orgánico, tal como ácido tánico, es decir, tanino. Los taninos se extraen de diversas plantas y árboles que se pueden clasificar en función de sus propiedades químicas como (a) taninos hidrolizables, (b) taninos condensados y (c) taninos mixtos que contienen tanto taninos hidrolizables como condensados. Los taninos útiles en la presente invención incluyen los que contienen un extracto de tanino de origen natural, derivado de plantas y árboles, y que se denominan normalmente taninos vegetales. Los taninos vegetales adecuados incluyen los taninos vegetales condensados brutos, corrientes o solubles con agua caliente, como quebracho, mimosa, mangle, abeto, cicuta, gabién, cañas, catechu, uranday, té, alerce, myrobalan, madera de castaño, divi-divi, valonia, zumaque, quina, roble, etc. Estos taninos vegetales no son compuestos químicos puros con estructuras conocidas, sino que contienen numerosos componentes que incluyen restos fenólicos tales como catecol, pirogalol, etc., condensados en una estructura polimérica complicada.

En ciertas formas de realización, el ácido libre comprende un ácido fosfórico, tal como ácido ortofosfórico al 100 por ciento, ácido superfosfórico al 100 por ciento o disoluciones acuosas de los mismos, tales como una disolución de ácido fosfórico del 70 al 90 por ciento.

El ácido libre está presente en la composición endurecible por radiación en una cantidad que varía del 0,1 al 5,0 por ciento en peso, tal como del 0,5 al 1,5 por ciento en peso, basado en el peso total de los sólidos de resina presentes en la composición.

Para promover la adhesión a los plásticos, la composición endurecible por radiación contiene una poliolefina halogenada, es decir, poliolefinas que incluyen uno o más átomos de halógeno, tales como flúor, cloro, bromo o yodo. Las poliolefinas cloradas o CPO son las preferidas.

Las CPO adecuadas para uso en la composición aplicada por la primera técnica de aplicación en ciertos procedimientos de la presente invención pueden, en determinadas formas de realización, tener un peso molecular promedio en peso que varía desde aproximadamente 10.000 hasta aproximadamente 150.000, tal como desde aproximadamente 20.000 hasta aproximadamente 125.000, tal como desde aproximadamente 25.000 hasta aproximadamente 105.000, según se determina por cromatografía de permeación de gel usando un patrón de poliestireno. Ejemplos de CPO adecuadas se dan a conocer en las Patentes de Estados Unidos N° 6.593.423; 4.997.882; 5.319.032 y 5.397.602. Las CPO adecuadas para uso en los procedimientos y sistemas de la presente invención incluyen materiales disponibles comercialmente de Eastman Chemical Products, Inc., de Rochester, Nueva York. Por ejemplo, se pueden usar las CPO disponibles de Eastman Chemicals bajo los nombres CP153-2, CP164-1, CP343-1, CP343-3 y CP515-2. Además, se pueden usar las CPO promotoras de la adhesión Hardlen® disponibles de Toyo Kasai Kogyo Co., Ltd., de Osaka, Japón.

De preferencia, la poliolefina halogenada se modifica mediante el injerto de un material compatibilizador, tal como un monómero acrílico en la poliolefina.

Tal como se usa en el presente documento, el término "material compatibilizador" se refiere a restos que modifican una poliolefina halogenada con el fin de lograr que la poliolefina halogenada sea compatible con el compuesto endurecible por radiación. En el presente documento, por "compatible" se entiende que la poliolefina halogenada y el compuesto endurecible por radiación no se separan unos de otros en la composición.

Ejemplos particulares de monómeros acrílicos que pueden injertarse en una poliolefina halogenada para producir una poliolefina halogenada modificada adecuada para su uso en la presente invención incluyen, sin limitación, ácido acrílico, ácido metacrílico y ésteres de los mismos, tales como acrilatos y metacrilatos. Ésteres útiles de ácido acrílico o metacrílico incluyen ésteres alquílicos o hidroxialquílicos de cadena lineal o ramificada del ácido acrílico o metacrílico. Los ésteres alquílicos útiles pueden contener desde aproximadamente 1 hasta aproximadamente 24 átomos de carbono, y de preferencia contienen desde aproximadamente 1 hasta aproximadamente 18 átomos de carbono. Ejemplos no limitantes de ésteres alquílicos incluyen (met)acrilato de metilo, (met)acrilatos de etilo, (met)acrilatos de propilo, (met)acrilatos de butilo, (met)acrilatos de pentilo, (met)acrilatos de hexilo, (met)acrilatos de heptilo, (met)acrilatos de octilo, (met)acrilatos de nonilo, (met)acrilatos de decilo, (met)acrilatos de dodecilo, (met)acrilatos de tetradecilo, (met)acrilatos de hexadecilo, (met)acrilatos de etilhexilo, (met)acrilatos de laurilo, (met)acrilatos de estearilo y (met)acrilato de 2-etilhexilo. Los ésteres hidroxialquílicos adecuados incluyen (met)acrilato de 2-hidroxietilo, (met)acrilato de 2-hidroxipropilo, (met)acrilato de 3-hidroxipropilo y (met)acrilato de hidroxibutilo. Según se usa en el presente documento, "(met)acrilato" y sus términos derivados pretenden incluir tanto acrilato como metacrilato.

En ciertas formas de realización, las poliolefinas halogenadas modificadas adecuadas para uso en los procedimientos y sistemas de la presente invención se pueden producir por medio de un proceso de polimerización radical controlada por transferencia de átomo (ATRP), como se describe en la Patente de Estados Unidos N° 6.576.722, en la columna 3, línea 61, hasta la columna 10, línea 17.

En determinadas formas de realización, las poliolefinas halogenadas modificadas adecuadas para uso en los procedimientos y sistemas de la presente invención se pueden producir por medio de procedimientos convencionales de polimerización por radicales libres que serán de fácil comprensión para los expertos en la técnica. Véase Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology, vol. 1 (1963). Como podrán comprender los expertos en

la técnica, tal polimerización radical se realiza normalmente en una solución de disolvente(s) orgánico(s). Por ejemplo, se pueden usar disolventes aromáticos, tales como tolueno, xileno y SOLVESSO 100. Por otra parte, se pueden usar iniciadores de reacción de radicales convencionales, tales como peróxidos, incluidos el peróxido de benzoílo, peróxido de lauroílo, hidroperóxido de t-butilo y t-butilperoxi-2-etilhexanoato; y compuestos azo, incluidos azobisvaleronitrilo, azobisisobutilnitrilo y azobis(2-metilpropionitrilo).

El experto en la técnica apreciará que los compuestos producidos por un proceso de polimerización por radicales libres convencional comprenderá normalmente una mezcla de polímeros. Por ejemplo, cuando se injerta un monómero acrílico sobre una CPO por polimerización convencional por radicales libres, la naturaleza aleatoria de la polimerización por radicales estándar muy probablemente producirá una composición de resina que comprende una mezcla de cadenas de CPO no injertadas, polímeros acrílicos y CPO que tienen un monómero acrílico injertado en la misma. Sin embargo, dicha polimerización producirá al menos algo de las poliolefinas halogenadas modificadas que se pueden usar en los procedimientos y sistemas de la presente invención. Por consiguiente, en determinadas formas de realización, el agente que promueve la adhesión comprende una mezcla de una poliolefina halogenada, un polímero acrílico y una poliolefina halogenada modificada. En estas formas de realización, la poliolefina halogenada modificada puede, por ejemplo, comprender del 1 al 75 por ciento en peso basado en el peso total de la mezcla de polímeros. En tales formas de realización, la cantidad de poliolefina halogenada modificada que puede estar presente en la mezcla puede variar entre cualquier combinación de los valores citados, incluidos los valores citados.

La poliolefina halogenada que incluye el material modificado generalmente comprende del 1 al 10 por ciento en peso o, en algunas formas de realización, del 1 al 5 por ciento en peso, o, en otras formas de realización más, del 1 al 2 por ciento en peso de la composición endurecible por radiación, basado en el peso de sólidos de resina totales presentes en la composición.

La composición endurecible por radiación puede comprender también un disolvente orgánico. Los disolventes orgánicos adecuados incluyen, sin limitación, xileno, tolueno, disolvente Aromatic 100, que está comercialmente disponible de Cumberland Products, Inc., Hodgenville, Kentucky, y alcoholes, tales como alcohol etílico, alcohol propílico y alcohol de diacetona, incluidas mezclas de los mismos.

El disolvente orgánico generalmente comprende del 0 al 75, de preferencia del 0 al 50 por ciento en peso basado en el peso total de la composición endurecible por radiación.

La composición endurecible por radiación por lo general contiene un pigmento o material de carga. En principio, se puede usar cualquier pigmento o carga conocidos. Los pigmentos convencionales tales como dióxido de titanio y óxido de cinc pueden incluirse. Las cargas adecuadas incluyen arcillas, baritas, mica, talcos y carbonato de calcio. Las composiciones pueden incluir aquellos pigmentos que se sabe que inhiben la corrosión, tales como cromato de estroncio, fosfato de cinc y metaborato de bario.

Los pigmentos y materiales de carga preferidos son aquellos que no interfieren sustancialmente con el endurecido radical. De preferencia, el pigmento consiste principalmente en sulfuro de cinc, sulfato de bario, arcilla china y pigmentos inhibidores de la corrosión. De más preferencia, el pigmento consiste principalmente en arcilla china y pigmentos inhibidores de la corrosión. La arcilla china es silicato de aluminio hidratado obtenido de arcillas de caolín sedimentarias. Un ejemplo de una arcilla china adecuada es la arcilla china Speswhite, disponible de ECC International.

Los tipos y niveles de pigmentos se seleccionan principalmente para lograr una buena lijabilidad y resistencia a la corrosión. De preferencia, los niveles y tipos de pigmentos y cargas se seleccionan para lograr una concentración en volumen de pigmento (PVC) del 10-50 %, de más preferencia del 15-25 %. La PVC es la relación del volumen del pigmento al volumen total de material no volátil presente en la composición completa expresado como un porcentaje.

La composición endurecible por radiación también puede contener aditivos convencionales tales como promotores de adhesión, dispersantes de pigmentos, coadyuvantes de flujo, coadyuvantes de humectación y modificadores de reología. Cuando están presentes, estos ingredientes no constituyen más del 20 % en peso de la composición, basado en el peso total de la composición.

Las composiciones endurecible por radiación se puede aplicar sobre una amplia variedad de metales y plásticos. Ejemplos de sustratos metálicos adecuados pueden incluir metales ferrosos y metales no ferrosos. Los metales ferrosos adecuados incluyen hierro, acero y aleaciones de los mismos. Ejemplos no limitantes de materiales de acero útiles incluyen acero laminado en frío, acero galvanizado (recubierto de cinc), acero electrogalvanizado, acero inoxidable, acero decapado, acero recubierto con aleaciones de aluminio-cinc GALVANNEAL[®], GALVALUME[®] y GALVAN[®] y combinaciones de los mismos. Los metales no ferrosos útiles incluyen aluminio, cinc, magnesio y aleaciones de los mismos. También pueden estar presentes combinaciones o compuestos de metales ferrosos y no ferrosos.

Los ejemplos de sustratos de plástico son espuma de EVA (acetato de etilvinilo), poliuretano, plástico reforzado con fibra de vidrio, plástico que incluye termoplásticos y/o materiales termoestables como los que son conocidos por las personas en la técnica, y según se describe a continuación. Los sustratos de poliuretano incluyen aromáticos,

5 alifáticos e híbridos (ejemplos híbridos son poliéter de silicona o poliéster uretano y uretano de carbonato de silicona). El poliuretano puede ser termoestable tal como el asociado con materiales de moldeo por inyección y reacción (RIM) o puede ser termoplástico tal como poliéster o uretanos termoplásticos a base de poliéter. Por "plástico" se entiende que el EVA y los poliuretanos mencionados anteriormente y cualquiera de los materiales sintéticos termoplásticos o termoestables comunes, que incluyen olefinas termoplásticas ("TPO"), tales como polietileno y polipropileno y mezclas de los mismos, uretano termoplástico, policarbonato, compuestos de moldeo en láminas, compuestos de moldeo por inyección y reacción, materiales a base de acrilonitrilo, nylon y similares. Un plástico particular es la TPO que comprende polipropileno y EPDM (monómero de etileno propileno dieno).

10 Las composiciones endurecibles por radiación de la presente invención se pueden aplicar a los sustratos mencionados anteriormente por cualquiera de las técnicas de recubrimiento convencionales tales como, por ejemplo, aplicación con brocha, pulverización, inmersión o flujo. Se puede usar cualquiera de las técnicas de pulverización conocidas tales como la pulverización con aire comprimido y la pulverización electrostática, incluyendo cualquier procedimiento, ya sea manual o automático. En determinadas formas de realización, la composición de recubrimiento se aplica de manera de obtener un espesor de película seca en el intervalo de 20 a 200 micrómetros (0,8 milésimas de pulgada a 8,0 milésimas de pulgada).

15 La composición de imprimación se endurece por exposición a radiación UV. Cuando se usan varias aplicaciones, la imprimación puede endurecerse después de cada aplicación o solo después de la aplicación final. La relación de contenido de UV-B a contenido de UV-A de la radiación es de preferencia de 1:1 o inferior. De más preferencia, la relación de UV-B a UV-A es de 0,2:1 o inferior, de mayor preferencia de 0,05:1 o inferior y de más preferencia aún de 0,025:1 o inferior. De preferencia, la radiación no contiene sustancialmente UV-C. La radiación UV-A es cualquier radiación que se encuentra dentro del intervalo de longitud de onda de 320 a 400 nm, la radiación UV-B es cualquier radiación que se encuentra dentro del intervalo de longitud de onda de 280 a 320 nm y la radiación UV-C es cualquier radiación que se encuentra dentro del intervalo de longitud de onda de 100 a 280 nm.

20 La radiación puede ser proporcionada por cualquier lámpara UV adecuada y, de preferencia, la(s) lámpara(s) se colocan de modo tal que queden separadas por una distancia de entre 5 y 60 cm de la superficie de la imprimación. De más preferencia la(s) lámpara(s) se colocan de modo tal que queden separadas por una distancia de 10 a 30 cm de la superficie de la imprimación.

25 De preferencia, la imprimación se expone a la radiación UV durante desde 30 segundos hasta 10 minutos, de más preferencia desde 1 hasta 3 minutos.

30 La imprimación puede lijarse mediante el uso de papel de lija de arena o vidrio antes de aplicar la capa de acabado.

35 La imprimación se puede recubrir con cualquier sistema de reacabado adecuado para lograr el color y el aspecto deseado final. Por ejemplo, la imprimación se puede recubrir con una capa base acuosa tal como la disponible de PPG Industries bajo la marca registrada ENVIROBASE seguida por una capa transparente de poliuretano a base de disolvente de dos componentes tal como GLOBAL D893, disponible de PPG Industries. Como alternativa, se puede recubrir con una capa base a base de disolvente tal como GLOBAL BC 9700, disponible de PPG Industries, seguida por una capa transparente de poliuretano a base de disolvente de dos componentes tal como DELTRON DCU 2042, disponible de PPG Industries. Como alternativa, se puede recubrir con una capa de acabado única de poliuretano a base de disolvente de dos componentes tal como CONCEPT COLOR DCC 9300, disponible de PPG Industries.

La invención se ilustrará a continuación por medio de los siguientes ejemplos.

40 **Ejemplos**

Para ilustrar la invención se presentan los siguientes ejemplos, que no deben considerarse como limitantes de la invención a sus detalles. Todas las partes y porcentajes en los ejemplos, así como en toda la memoria descriptiva, son en peso a menos que se indique lo contrario.

45 Se preparó un poliacrilato de uretano adecuado para su uso en la presente invención mediante el equipamiento de un recipiente reactor de 12 litros con una paleta de agitación, entrada de nitrógeno y una entrada de alimentación. Se añadió la carga 1 (véase a continuación) al recipiente.

Carga 1

Componente	Peso (g)
T-1890 ¹	4125,0
IONOL ²	0,8
Dilaurato de dibutil estaño	4,1
Fosfato de trifenilo	20,3

¹ T-1890 es el isocianurato de diisocianato de isoforona, disponible comercialmente de Degussa.
² IONOL es 2,6-di-t-butil cresol, disponible comercialmente de Cognis.

ES 2 398 385 T3

Se calentó la carga 1 en el reactor a una temperatura de 70 °C bajo una atmósfera de nitrógeno. Una vez alcanzados los 70 °C, se añadió la carga B durante un período de 45 minutos o a una velocidad para mantener la reacción a una temperatura no superior a los 80 °C.

Carga B

Componente	Peso (g)
Sartomer SR-9003 ³	929,6
Acrilato de hidroxietilo	929,6
³ Sartomer SR-9003 es un monómero de diacrilato de neopentilglicol propoxilado y está comercialmente disponible de Sartomer Company, Inc., Exton, PA.	

- 5 Una vez completada la adición de la carga B, la temperatura de reacción se mantuvo a 80 °C durante una hora. Después de la espera de una hora se añadió la carga C.

Carga C

Componente	Peso (g)
1,6-Hexanodiol	236,92

- 10 Con la adición de la carga C, la reacción se mantuvo hasta que dejó de ser visible el pico de NCO en un espectro de IR del material de reacción. Después de la finalización de la reacción, se añadió la carga D.

Carga D

Componente	Peso (g)
Sartomer SR-9003	808,4
Acetato de butilo	811,8

- 15 El acrilato de uretano tenía un contenido de sólidos de resina del 61,5 % (medido a 1 hora/110 °C) y una viscosidad Gardner de W-22. El acrilato de hidroxietilo libre era <0,1 %. El poliacrilato descrito anteriormente se usó en la preparación de las siguientes composiciones de recubrimiento y se lo denomina acrilato 1.

- 20 Los siguientes ejemplos ilustran composiciones de recubrimiento según la presente invención. Se prepararon composiciones de imprimación endurecibles por radiación mediante la dispersión de los pigmentos en el aglutinante de acrilato 1 usando un motor neumático de alta velocidad equipado con una paleta de agitación Cowles. A continuación se añadió el fotoiniciador, el disolvente y los aditivos a la mezcla dispersada de pigmento/acrilato como se muestra en la tabla 1.

Tabla 1*

Materia prima	Ejemplo 1	Ejemplo 2	Ejemplo 3	Ejemplo 4
Acrilato 1	104,7	104,7	104,7	104,7
NPGDA propoxilado ¹	8,4	8,4	8,4	8,4
Óxido de hierro ²	0,3	0,3	0,3	0,3
Talco ³	26,1	26,1	26,1	26,1
Sulfato de bario ⁴	7,6	7,6	7,6	7,6
Carbonato de calcio ⁵	22,9	22,9	22,9	22,9
Dióxido de titanio ⁶	2,6	2,6	2,6	2,6
Acrilato de éster de fosfato ⁷	5,0	5,0	5,0	5,0
Disolución de ácido tánico ⁸		6,7		6,7
Disolución de resina CPO ⁹			30,0	30,0
Fotoiniciador ¹⁰	3,0	3,0	3,0	3,0

(continuación)

Materia prima	Ejemplo 1	Ejemplo 2	Ejemplo 3	Ejemplo 4
Acetona	70,0	70,0	40,0	40,0
Total	250,6	257,3	250,6	257,3
* Todos los pesos son en gramos.				
1 Diacrilato de neopentilglicol propoxilado suministrado como SR9003 de Sartomer Corp., Exton, PA.				
2 Disponible comercialmente como BAYFERROX Black 318M de Bayer Corp. Pittsburgh PA.				
3 Disponible comercialmente como MICROTALC MP 15-38 de Barrets Minerals.				
4 Disponible comercialmente como sulfato de bario 2065 de Barrets Minerals.				
5 Disponible comercialmente como OMYACARB 3 de OMYA Inc.				
6 Disponible comercialmente como dióxido de titanio R960-38 de DuPont Inc.				
7 Acrilato de éster del ácido fosfórico disponible comercialmente como CD9052 de Sartomer Corp., Exton, PA.				
8 Preparado mediante la disolución de 15 gramos de ácido tánico en 85 gramos de acetona.				
9 Preparado según el ejemplo A de la Publicación de Patente de EE.UU. N° 2006/0013958.				
10 Disponible comercialmente como DAROCUR 4265 de Ciba Geigy Corp.				

5 Las composiciones de los ejemplos 1 a 4 se aplicaron por pulverización a diversos sustratos y se endurecieron bajo una lámpara UV H&S Autoshot de 400 vatios dispuesta a una distancia de 25,4 cm (10 pulgadas) durante un total de dos minutos. El imprimador endurecido se recubrió a continuación con una capa base D9700 de color negro, disponible de PPG Industries y posteriormente se recubrió con una capa transparente de uretano D893, también disponible de PPG Industries. Se dejaron endurecer los paneles de prueba con el imprimador endurecido por radiación, capa base y capa transparente en condiciones ambientales durante la noche antes de realizar la prueba de adhesión según la norma ASTM D 3359. Los resultados de la prueba de adhesión se muestran en la tabla 2 a continuación y se presentan como % del sistema de recubrimiento completo adherido a los sustratos.

Tabla 2

Ejemplo	Acero laminado en frío	Acero electrolgalvanizado	TPO-Plástico
1	0	0	0
2	100	97	0
3	0	0	100
4	100	100	100

15 Los ejemplos 1, 2 y 3 son composiciones de comparación. El ejemplo 4 es de acuerdo con la presente invención. Como puede verse a partir de los resultados de la prueba expuestos en la tabla 2 anterior, la composición de recubrimiento según la presente invención proporciona la mejor adhesión sobre la variedad de sustratos.

Ejemplos 5 a 8

20 Estas composiciones de imprimación endurecibles por UV también se pueden aumentar mediante la adición de oligómeros y polímeros con funcionalidad politiol. La adición de estos materiales aumenta la respuesta de endurecimiento en la superficie de los recubrimientos y, en algunos casos, mejora la adhesión a varios sustratos. Los siguientes ejemplos se prepararon mediante la dispersión de pigmentos en el aglutinante de acrilato de uretano usando un motor neumático de alta velocidad equipado con una paleta de agitación Cowles. A continuación se añadió el fotoiniciador, el disolvente y los aditivos a la mezcla dispersada de pigmento/acrilato de uretano como se muestra en la tabla 3 (todos los pesos están en gramos). El oligómero con funcionalidad tiol se añadió inmediatamente antes de la aplicación del recubrimiento.

25

Tabla 3

Materia prima	Ejemplo 5	Ejemplo 6	Ejemplo 7	Ejemplo 8
Acrilato de uretano ¹	104,7	104,7	104,7	104,7
NPGDA propoxilado ²	8,4	8,4	8,4	8,4
Óxido de hierro ³	0,3	0,3	0,3	0,3
Talco ⁴	26,1	26,1	26,1	26,1
Sulfato de bario ⁵	7,6	7,6	7,6	7,6

(continuación)

Materia prima	Ejemplo 5	Ejemplo 6	Ejemplo 7	Ejemplo 8
Carbonato de calcio ⁶	22,9	22,9	22,9	22,9
Dióxido de titanio ⁷	2,6	2,6	2,6	2,6
Acrilato de éster de fosfato ⁸	5,0	5,0	5,0	5,0
Disolución de ácido tánico ⁹		6,7		6,7
Disolución de resina CPO ¹⁰			30,0	30,0
Fotoiniciador ¹¹	3,0	3,0	3,0	3,0
Acetona	70,0	70,0	40,0	40,0
Pentaeritritol tetrakis mercaptopropionato	10	10	10	10
Total	260,6	267,3	260,6	267,3

¹ Solución patentada de acrilato de uretano producida por PPG Industries, Inc., Pittsburgh PA.
² Diacrilato de neopentilglicol propoxilado suministrado como SR9003 de Sartomer Corp., Exton, PA.
³ Suministrado como Bayferrox Black 318M de Bayer Corp., Pittsburgh PA.
⁴ Suministrado como Microcalc MP 15-38 de Barret Minerals.
⁵ Suministrado como sulfato de bario 2065 de Barret Minerals.
⁶ Suministrado como Omyacarb 3 de OMYA Inc.
⁷ Suministrado como dióxido de titanio R960-38 de DuPont Inc.
⁸ Éster del ácido fosfórico como CD9052 de Sartomer Corp., Exton, PA.
⁹ Preparado mediante la disolución de 15 gramos de ácido tánico en 85 gramos de acetona.
¹⁰ Preparado según el ejemplo A de la Publicación de Patente de EE.UU. N° 2006/0013958.
¹¹ Suministrado como Darocur 4265 de Ciba Geigy Corp.

5 Las composiciones de imprimación endurecibles por UV se aplicaron por pulverización a diversos sustratos y se endurecieron bajo una lámpara UV H&S Autoshot de 400 vatios dispuesta a una distancia de 25,4 cm (10 pulgadas) durante un total de dos minutos. El imprimador endurecido se recubrió a continuación con una capa base D9700 de color negro, disponible de PPG Industries, Inc. y posteriormente se recubrió con una capa transparente de uretano D893, también disponible de PPG Industries Inc. Se dejaron endurecer los paneles de prueba con el imprimador endurecido por UV, capa base y capa transparente en condiciones ambientales durante la noche antes de realizar la prueba de adhesión según la norma ASTM D 3359. Los resultados de la prueba de adhesión se muestran en la tabla 4 y se presentan como % del sistema de recubrimiento completo adherido a los sustratos.

Tabla 4

Ejemplo	Acero laminado en frío	Acero electrolgalvanizado	TPO-Plástico
5	50	50	0
6	100	100	0
7	0	0	100
8	100	100	100

15 Mientras que las formas de realización particulares de esta invención se han descrito anteriormente para fines de ilustración, resultará evidente para los expertos en la técnica que pueden realizarse numerosas variaciones de los detalles de la presente invención sin apartarse de la invención tal como se define en las reivindicaciones adjuntas.

REIVINDICACIONES

1. Una composición de recubrimiento endurecible por radiación que comprende:
- (a) un compuesto endurecible por radiación,
 - 5 (b) un ácido libre, en la que el ácido libre se selecciona de ácido tánico, ácido fosfórico, ácido gálico y/o ácido cítrico, y
 - (c) una poliolefina halogenada.
2. La composición de la reivindicación 1 en la que (a) comprende un poliacrilato de uretano.
3. La composición de la reivindicación 2 en la que (a) comprende un politiol.
4. La composición de la reivindicación 1 en la que el ácido libre es ácido tánico.
- 10 5. La composición de la reivindicación 1 que además comprende un fotoiniciador.
6. La composición de la reivindicación 1 en la que el compuesto endurecible por radiación está presente en la composición en una cantidad que varía del 50 al 80 por ciento en peso basado en el peso de sólidos de resina totales de la composición; el ácido libre está presente en la composición en una cantidad que varía del 0,1 al 5 por ciento en peso basado en el peso de sólidos de resina totales de la composición, y la poliolefina halogenada está presente en la composición en una cantidad que varía del 1 al 10 por ciento en peso basado en el peso total de sólidos de resina en la composición.
- 15 7. Una composición endurecible por radiación que comprende:
- (a) un compuesto endurecible por radiación que comprende un poliacrilato de uretano,
 - (b) ácido tánico, y
 - 20 (c) una poliolefina clorada.
8. La composición de la reivindicación 7 que además comprende un fotoiniciador.
9. La composición de la reivindicación 7 en la que el poliacrilato de uretano está presente en la composición en el intervalo del 50 al 80 por ciento en peso basado en el peso de los sólidos de resina totales de la composición; el ácido tánico está presente en la composición en una cantidad que varía del 1 al 5 por ciento en peso basado en el peso de los sólidos de resina totales de la composición, y la poliolefina clorada está presente en la composición en una cantidad que varía del 1 al 10 por ciento en peso basado en el peso de los sólidos de resina totales de la composición.
- 25 10. Un procedimiento para aplicar una composición de recubrimiento a un sustrato, que se selecciona de metal y plástico, comprendiendo el procedimiento:
- 30 (a) aplicar la composición endurecible por radiación de la reivindicación 1 al sustrato, y
 - (b) endurecer la composición por medio de radiación ultravioleta.
11. El procedimiento de la reivindicación 10 en el que la composición endurecible por radiación se aplica a un sustrato seleccionado de metal, un plástico seleccionado de poliolefina termoplástica, poliuretano termoestable, poliuretano termoplástico y EPDM.
- 35 12. El procedimiento de la reivindicación 10 que además comprende aplicar un recubrimiento protector o decorativo sobre la composición endurecida de la etapa (b).