

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 403 529**

51 Int. Cl.:

C09D 4/06 (2006.01)

C09D 5/00 (2006.01)

C09D 167/07 (2006.01)

C08F 290/06 (2006.01)

C08F 290/14 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **20.03.2003 E 03712798 (2)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **27.02.2013 EP 1489148**

54 Título: **Composición de recubrimiento curable por UV y artículos recubiertos**

30 Prioridad:

22.03.2002 JP 2002080289

29.05.2002 JP 2002155717

31.10.2002 JP 2002318723

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

20.05.2013

73 Titular/es:

BASF JAPAN LTD. (100.0%)
10-1, Roppongi 6-chome, Minato-ku
Tokyo, JP

72 Inventor/es:

TSUNODA, TAKESHI y
MITSUMUNE, SHINJI

74 Agente/Representante:

GONZÁLEZ PALMERO, Fe

ES 2 403 529 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 recubrimiento curable por UV y artículos recubiertos

5 Campo de la técnica

La presente invención se refiere a una composición de recubrimiento curable por ultravioleta que puede usarse en el campo de la decoración estética y tiene propiedades adecuadas para una película de pintura, por ejemplo, resistencia al rayado, resistencia a la gasolina y propiedad de mantenimiento del brillo en exposición atmosférica, y a un artículo recubierto con la misma.

Técnica anterior

En los últimos años, como composiciones de recubrimiento para vehículos que requieren altos grados de propiedad decorativa estética y las amplias propiedades de una película de pintura, se han usado principalmente el tipo de disolvente o tipo soluble en agua de composiciones de recubrimiento de resina acrílica/resina de melamina y composiciones de recubrimiento de resina acrílica/resina de uretano.

Además, como composiciones de recubrimiento diferentes de las composiciones de recubrimiento termoendurecibles descritas anteriormente, la publicación de patente japonesa 1960210 y el documento EP-A2-0 247 563, y los documentos JP 1 011 169 y JP 8 311 398, dan a conocer una composición de recubrimiento curable por ultravioleta que comprende un (met)acrilato polifuncional curable por ultravioleta y resina acrílica, compuesto de poliisocianato, estabilizante frente a la luz e iniciador de fotopolimerización. La publicación de patente japonesa 2504061 da a conocer una composición de recubrimiento curable por ultravioleta que comprende un (met)acrilato polifuncional curable por ultravioleta y resina acrílica, resina de melamina o resina de urea, estabilizante frente a la luz e iniciador de fotopolimerización.

Sin embargo, las composiciones de recubrimiento de resina acrílica/resina de uretano y las composiciones de recubrimiento de resina acrílica/resina de melamina descritas anteriormente no son necesariamente suficientes en cuanto a la distinción de imagen de la película de pintura y son insuficientes en vista de la productividad de la película de pintura porque se tarda mucho tiempo en curar la composición de recubrimiento. Por otro lado, las composiciones de recubrimiento curables por ultravioleta de las publicaciones de patente japonesa 1960210 y 2504061 proporcionan una excelente distinción de imagen de la película de pintura y tienen un alto nivel de productividad de la película de pintura, pero no pueden proporcionar películas de pintura que tengan una excelente resistencia al rayado.

La presente invención tiene como objetivo proporcionar una composición de recubrimiento curable por ultravioleta que pueda proporcionar películas de pintura que tengan resistencia al rayado y propiedades decorativas estéticas, así como una excelente adhesión y excelente resistencia a la gasolina, y que tengan un alto nivel de productividad de la película de pintura, y artículos recubiertos obtenidos mediante aplicación de la composición de recubrimiento curable por ultravioleta.

Descripción de la invención

Como resultado de extensas investigaciones emprendidas por los presentes inventores con el fin de solucionar los problemas descritos anteriormente, se encontró que el objeto de la presente invención se logra usando una composición de recubrimiento curable por ultravioleta que comprende un (met)acrilato polifuncional que contiene cuatro o más grupos funcionales curable por ultravioleta específico, un polímero modificado con lactona específico de mono(met)acrilato de alcohol polihidroxilado que contiene del 20 al 60 por ciento en peso de producto de adición con apertura de anillo de ϵ -caprolactona y/o una resina de poliéster modificada con lactona específica que contiene del 10 al 50 por ciento en peso de producto de adición con apertura de anillo de lactona, y un compuesto de poliisocianato no amarilleante y/o una resina amínica, en una razón específica y además, un estabilizante frente a la luz y un iniciador de fotopolimerización, y los componentes descritos anteriormente se formulan para obtener una película de pintura curada que tiene una dureza Knoop de 10 a 18 y un peso molecular de entrecruzamiento de componente de resina de reticulación en la película de pintura curada de 150 a 300.

Es decir, la presente invención proporciona una composición de recubrimiento curable por ultravioleta que comprende:

(A) un (met)acrilato polifuncional que contiene cuatro o más grupos funcionales curable por ultravioleta que tiene cuatro o más grupos (met)acrioloilo en la molécula y un peso molecular promedio en número de 300 a 2.000,

(B) un polímero modificado con lactona de mono(met)acrilato de alcohol polihidroxilado que contiene del 20 al 60 por ciento en peso de producto de adición con apertura de anillo de ϵ -caprolactona y que tiene un índice de hidroxilo derivado de la modificación con lactona de 100 a 180 mg de KOH/g, y/o una resina de poliéster modificada con lactona que contiene del 10 al 50 por ciento en peso de producto de adición con apertura de anillo de lactona y que tiene un índice de hidroxilo de 50 a 180 mg de KOH/g,

(C) un compuesto de poliisocianato no amarilleante y/o una resina amínica,

(D) un estabilizante frente a la luz y,

5 (E) un iniciador de fotopolimerización,

en la que la razón en peso del componente (A) con respecto al peso total de los componentes (B) y (C) es de 10:90 a 50:50, la razón en peso del componente (B) con respecto al componente (C) es de 90:10 a 20:80, y los componentes descritos anteriormente se formulan para obtener una película de pintura curada que tiene una dureza Knoop de 10 a 18 y un peso molecular de entrecruzamiento de componente de resina de reticulación en la película de pintura curada de 150 a 300.

15 La presente invención proporciona la composición de recubrimiento curable por ultravioleta tal como se describió anteriormente, en la que el componente (B) es un polímero modificado con lactona de mono(met)acrilato de alcohol polihidroxilado que contiene del 20 al 60 por ciento en peso de producto de adición con apertura de anillo de ϵ -caprolactona y que tiene un índice de hidroxilo derivado de la modificación con lactona de 100 a 180 mg de KOH/g.

20 La presente invención proporciona la composición de recubrimiento curable por ultravioleta tal como se describió anteriormente, en la que el componente (B) es una resina de poliéster modificada con lactona que contiene del 10 al 50 por ciento en peso de producto de adición con apertura de anillo de lactona y que tiene un índice de hidroxilo de 50 a 180 mg de KOH/g.

25 La presente invención proporciona la composición de recubrimiento curable por ultravioleta tal como se describió anteriormente, en la que el componente (C) es un compuesto de poliisocianato no amarilleante y el índice equivalente de grupo isocianato del componente (C) con respecto a grupo hidroxilo del componente (B) es de desde 0,5 hasta 1,5.

30 La presente invención proporciona la composición de recubrimiento curable por ultravioleta tal como se describió anteriormente, en la que el componente (C) es una resina amínica.

La presente invención también proporciona un artículo recubierto obtenido aplicando la composición de recubrimiento curable por ultravioleta tal como se describió anteriormente.

35 En la presente invención, el término grupo (met)acrilóilo significa grupo acrilóilo y/o grupo metacrilóilo. Además, el término (met)acrilato significa acrilato y/o metacrilato y el término ácido (met)acrílico significa ácido acrílico y/o ácido metacrílico.

Realización preferible para poner en práctica la invención

40 El (met)acrilato polifuncional que contiene cuatro o más grupos funcionales curable por ultravioleta del componente (A), usado en la presente invención, tiene cuatro o más grupos (met)acrilóilo en la molécula. Cuando se usa un (met)acrilato polifuncional que tiene dos grupos (met)acrilóilo en la molécula, la curabilidad es insuficiente y la resistencia a la gasolina es inferior. Además, cuando se usa un (met)acrilato polifuncional que tiene tres grupos (met)acrilóilo en la molécula y se formula una gran cantidad del componente (A) para obtener una película de pintura curada que tiene un peso molecular de entrecruzamiento de componente de resina de reticulación en la película de pintura curada de 150 a 300, se provoca un aumento de deformación por contracción en curado en la película de pintura y la propiedad adhesiva es inferior.

50 Además, el peso molecular promedio en número del (met)acrilato polifuncional que contiene cuatro o más grupos funcionales curable por ultravioleta del componente (A) es de desde 300 hasta 2.000, preferiblemente desde 320 hasta 1.500. Cuando el peso molecular promedio en número es superior a 2.000, la propiedad de nivelación de la película de pintura es inferior y es difícil obtener el alto grado de propiedad decorativa estética. Por otro lado, cuando el peso molecular promedio en número es inferior a 300, la flexibilidad de la película de pintura es inferior y se provoca fácilmente agrietamiento en una prueba de flexión.

55 El (met)acrilato polifuncional que contiene cuatro o más grupos funcionales curable por ultravioleta del componente (A) incluye un (met)acrilato de alcohol polihidroxilado que contiene cuatro o más grupos funcionales obtenido mediante esterificación de alcohol polihidroxilado tetravalente o más con ácido (met)acrílico, un (met)acrilato epoxídico que contiene cuatro o más grupos funcionales obtenido mediante esterificación de grupos epoxi de compuesto epoxídico polifuncional que contiene cuatro o más grupos funcionales con ácido (met)acrílico, un (met)acrilato de poliuretano que contiene cuatro o más grupos funcionales obtenido mediante reacción de compuesto de isocianato polifuncional que contiene cuatro o más grupos funcionales con (met)acrilato que contiene grupos hidroxilo, y un (met)acrilato de melamina que contiene cuatro o más grupos funcionales obtenido mediante reacción de metilolmelanina que tiene cuatro o más grupos metilol en una molécula con (met)acrilato que contiene grupos hidroxilo. El (met)acrilato polifuncional que contiene cuatro o más grupos funcionales del componente (A) puede usarse individualmente o en combinación de dos o más miembros.

El (met)acrilato de alcohol polihidroxilado que contiene cuatro o más grupos funcionales incluye tetra(met)acrilato de pentaeritritol, tetra(met)acrilato de ditrimetilolpropano, tetra(met)acrilato de pentaeritritol etoxilado, penta(met)acrilato de dipentaeritritol, penta(met)acrilato de xilitol, hexa(met)acrilato de dipentaeritritol, hepta(met)acrilato de glicerildipentaeritritol. Los compuestos comerciales de (met)acrilato de alcohol polihidroxilado que contiene cuatro o más grupos funcionales incluyen KAYARAD DPCA-20, KAYARAD DPCA-30, KAYARAD DPCA-60 y KAYARAD DPCA-120 (todos nombres comerciales, productos de NIPPON KAYAKU CO. LTD.).

El compuesto epoxídico polifuncional que contiene cuatro o más grupos funcionales usado para preparar el (met)acrilato epoxídico que contiene cuatro o más grupos funcionales incluye resinas epoxídicas de glicidil éter tales como resinas epoxídicas de glicidil éter de tipo fenol-novolaca, resinas epoxídicas de glicidil éter de tipo ortocresol-novolaca, resinas epoxídicas de glicidil éter de tipo bisfenol A-novolaca, resinas epoxídicas de glicidil éter de tipo fenol-novolaca bromado y resinas epoxídicas de glicidil éter de tipo tetrafenilol-etano.

El compuesto de isocianato polifuncional que contiene cuatro o más grupos funcionales usado para preparar el (met)acrilato de poliuretano que contiene cuatro o más grupos funcionales incluye productos de reacción obtenidos mediante reacción de diisocianato de hexametileno y/o diisocianato de isoforona con alcohol polihidroxilado que contiene cuatro o más grupos funcionales tal como pentaeritritol y dipentaeritritol.

La metilolmelamina que tiene cuatro o más grupos metilol en una molécula usada para preparar el (met)acrilato de melamina que contiene cuatro o más grupos funcionales incluye tetrametilolmelamina, pentametilolmelamina y hexametilolmelamina.

El (met)acrilato que contiene grupos hidroxilo usado para preparar el (met)acrilato de poliuretano que contiene cuatro o más grupos funcionales y el (met)acrilato de melamina que contiene cuatro o más grupos funcionales incluyen (met)acrilatos de hidroxialquilo tales como (met)acrilato de 2-hidroxietilo, (met)acrilato de 2-hidroxipropilo, (met)acrilato de 3-hidroxipropilo y (met)acrilato de 4-hidroxibutilo; mono(met)acrilatos de alcohol polihidroxilado tales como mono(met)acrilato de polietilenglicol, mono(met)acrilato de polipropilenglicol, mono(met)acrilato de neopentilglicol y mono(met)acrilato de glicerina; productos de adición de óxido de etileno y/u óxido de propileno de (met)acrilato de hidroxialquilo tales como (met)acrilato de 2-hidroxietilo, (met)acrilato de 2-hidroxipropilo, (met)acrilato de 3-hidroxipropilo y (met)acrilato de 4-hidroxibutilo.

Entre los (met)acrilatos polifuncionales que contienen cuatro o más grupos funcionales, el (met)acrilato polifuncional que tiene el grupo acrililo en la molécula tiene una curabilidad alta en comparación con el (met)acrilato polifuncional que tiene el grupo metacrililo en la molécula. Por tanto, en la presente invención se usa más preferiblemente el (met)acrilato polifuncional que tiene el grupo acrililo en la molécula.

El componente (A) puede usarse individualmente o en combinación de dos o más miembros.

El componente (B) usado en la presente invención es un polímero modificado con lactona de mono(met)acrilato de alcohol polihidroxilado que contiene del 20 al 60 por ciento en peso de producto de adición con apertura de anillo de ϵ -caprolactona y que tiene un índice de hidroxilo derivado de la modificación con lactona de 100 a 180 mg de KOH/g (a continuación en el presente documento, puede denominarse "componente (Ba)"), y/o una resina de poliéster modificada con lactona que contiene del 10 al 50 por ciento en peso de producto de adición con apertura de anillo de lactona y que tiene un índice de hidroxilo de 50 a 180 mg de KOH/g (a continuación en el presente documento, puede denominarse "componente (Bb)"),

El contenido de producto de adición con apertura de anillo de ϵ -caprolactona en el componente (Ba) es del 20 al 60 por ciento en peso, preferiblemente del 25 al 50 por ciento en peso. Cuando el contenido de producto de adición con apertura de anillo de ϵ -caprolactona es inferior al 20 por ciento en peso, la resistencia al rayado de la película de pintura no es suficiente. Cuando el contenido de producto de adición con apertura de anillo de ϵ -caprolactona es superior al 60 por ciento en peso, la dureza de la película de pintura es demasiado baja y la resistencia a la gasolina de la película de pintura es inferior.

El índice de hidroxilo derivado de la modificación con lactona del componente (Ba) es de 100 a 180 mg de KOH/g, preferiblemente de 120 a 170 mg de KOH/g. El término "el índice de hidroxilo derivado de la modificación con lactona" significa el índice de hidroxilo del grupo hidroxilo que existe en el extremo de la parte de la estructura que consiste en el producto de adición con apertura de anillo de ϵ -caprolactona en el polímero modificado con lactona de mono(met)acrilato de alcohol polihidroxilado y no contiene el índice de hidroxilo del grupo hidroxilo en la otra parte de la estructura. Cuando el índice de hidroxilo derivado de la modificación con lactona es inferior a 100 mg de KOH/g, la resistencia al rayado de la película de pintura no es suficiente. Cuando el índice de hidroxilo derivado de la modificación con lactona es superior a 180 mg de KOH/g, la compatibilidad con el (met)acrilato polifuncional que contiene cuatro o más grupos funcionales del componente (A) es inferior.

El peso molecular del componente (Ba) no está particularmente limitado. El peso molecular promedio en número del componente (Ba) es preferiblemente de 2.000 a 20.000 en general.

El polímero modificado con lactona de mono(met)acrilato de alcohol polihidroxiado del componente (Ba) puede usarse individualmente o en combinación de dos o más miembros.

- 5 El método para preparar el componente (Ba) incluye (1) un método de preparación que comprende homopolimerizar mono(met)acrilato de alcohol polihidroxiado modificado con policaprolactona obtenido mediante adición con apertura de anillo de ϵ -caprolactona al mono(met)acrilato de alcohol polihidroxiado o copolimerizar el mismo y otro monómero de vinilo copolimerizable, y (2) un método de preparación que comprende añadir con apertura de anillo ϵ -caprolactona a un homopolímero o un copolímero de mono (met)acrilato de alcohol polihidroxiado que se obtiene homopolimerizando mono(met)acrilato de alcohol polihidroxiado o copolimerizando el mismo y otro monómero de vinilo copolimerizable.

15 El mono(met)acrilato de alcohol polihidroxiado usado en los métodos (1) y (2) tal como se describieron anteriormente incluye (met)acrilato de 2-hidroxietilo, (met)acrilato de 2-hidroxipropilo, (met)acrilato de 3-hidroxipropilo y (met)acrilato de 4-hidroxibutilo, mono(met)acrilato de polietilenglicol, mono(met)acrilato de polipropilenglicol, mono(met)acrilato de neopentilglicol y mono(met)acrilato de glicerina. El mono(met)acrilato de alcohol polihidroxiado puede usarse individualmente o en combinación de dos o más miembros.

20 El mono(met)acrilato de alcohol polihidroxiado modificado con policaprolactona usado en el método (1) tal como se describió anteriormente incluye mono(met)acrilato de hidroxialquilo modificado con policaprolactona y mono(met)acrilato de polioxialquileno modificado con policaprolactona.

25 Los compuestos comerciales de mono(met)acrilato de alcohol polihidroxiado modificado con policaprolactona incluyen PLACCEL FA-1 (nombre comercial, producido por Daicel Chemical Industries, LTD., monómero obtenido mediante adición con apertura de anillo de un mol de ϵ -caprolactona a un mol de acrilato de 2-hidroxietilo), PLACCEL FM-1D, PLACCEL FM-2D, PLACCEL FM-3 y PLACCEL FM-4 (todos nombres comerciales, producidos por Daicel Chemical Industries, LTD., monómero obtenido mediante adición con apertura de anillo de un mol, dos moles, tres moles o cuatro moles de ϵ -caprolactona respectivamente a un mol de metacrilato de 2-hidroxietilo).

30 Los otros monómeros de vinilo copolimerizables usados en los métodos (1) y (2) tal como se describieron anteriormente incluyen, por ejemplo, ácido (met)acrílico y productos de sustitución con alquilo del mismo; (met)acrilatos de alquilo tales como (met)acrilato de metilo, (met)acrilato de etilo, (met)acrilato de butilo, (met)acrilato de 2-etilhexilo, (met)acrilato de laurilo y (met)acrilato de estearilo; (met)acrilatos de hidroxialquilo tales como (met)acrilato de 2-hidroxietilo y (met)acrilato de 3-hidroxipropilo; ésteres de ácido dibásico tal como ácido itacónico, ácido maleico y ácido fumárico; estireno y estirenos sustituidos en el núcleo tales como vinil-tolueno, dimetil-estireno y etil-estireno; y (met)acrilonitrilo, (met)acrilamida, acetato de vinilo y cloruro de vinilo. El otro monómero copolimerizable puede usarse individualmente o en combinación de dos o más miembros.

40 En la polimerización para la preparación del componente (Ba), puede usarse un iniciador de polimerización. El iniciador de polimerización incluye iniciadores de polimerización de peróxidos orgánicos e iniciadores de polimerización de azo. La cantidad del iniciador de polimerización no está particularmente limitada, pero es preferiblemente del 0,5 al 15 por ciento en peso con respecto a la cantidad total de los monómeros, en general. El componente (Ba) puede usarse individualmente o en combinación de dos o más miembros.

45 El contenido de producto de adición con apertura de anillo de lactona en el componente (Bb) es del 10 al 50 por ciento en peso, preferiblemente del 15 al 40 por ciento en peso. Cuando el contenido de producto de adición con apertura de anillo de lactona es inferior al 10 por ciento en peso, la resistencia al rayado de la película de pintura no es suficiente. Cuando el contenido de producto de adición con apertura de anillo de lactona es superior al 50 por ciento en peso, la dureza de la película de pintura es demasiado baja y la resistencia a la gasolina de la película de pintura es inferior.

50 El índice de hidroxilo del componente (Bb) es de 50 a 180 mg de KOH/g, preferiblemente de 70 a 170 mg de KOH/g. Cuando el índice de hidroxilo es inferior a 50 mg de KOH/g, la resistencia al rayado de la película de pintura no es suficiente. Cuando el índice de hidroxilo es superior a 180 mg de KOH/g, la compatibilidad con el (met)acrilato polifuncional que contiene cuatro o más grupos funcionales del componente (A) es inferior.

El peso molecular del componente (Bb) no está particularmente limitado. El peso molecular promedio en número del componente (Bb) es preferiblemente de 1.500 a 20.000, más preferiblemente de 1.500 a 5.000 en general.

60 El método para preparar el componente (Bb) incluye un método de preparación que comprende la adición con apertura de anillo de una lactona a una resina de poliéster obtenida mediante unión de un ácido polibásico y un alcohol polihidroxiado.

65 El ácido polibásico usado en el método descrito anteriormente incluye, por ejemplo, ácidos polibásicos aromáticos tales como ácido ftálico, ácido isoftálico, ácido tereftálico, ácido trimelítico, ácido piromelítico, ácido tetracloro-ftálico, ácido naftaleno-dicarboxílico, ácido 4,4-difenilmetano-carboxílico; ácidos polibásicos alicíclicos tales como ácido

hexahidroftálico, ácido hexahidroisoftálico, ácido hexahidrotereftálico, ácido hexahidrotremilítico y ácido metilhexahidrotereftálico; ácidos polibásicos alifáticos saturados e insaturados como ácido succínico, ácido glutárico, ácido adípico, ácido azelaico, ácido sebáico, ácido dodecano-dicarboxílico, ácido pimélico, ácido maleico, ácido fumárico y ácido itacónico. Además, pueden usarse anhídridos de los ácidos polibásicos descritos anteriormente y producto de sustitución que puede formarse por éster de los mismos, por ejemplo, éster de alquilo inferior que tiene de 1 a 6 átomos de carbono, como ácido polibásico. El ácido polibásico puede usarse individualmente o en combinación de dos o más miembros.

Ejemplos del alcohol polihidroxiado descrito anteriormente son alcoholes divalentes y alcoholes trivalentes o más descritos a continuación.

Los alcoholes divalentes incluyen, por ejemplo, glicoles tales como etilenglicol, propilenglicol, dietilenglicol, trietilenglicol, 1,4-butanodiol, 1,3-butanodiol, 2,3-butanodiol, 1,2-butanodiol, 1,5-pentanodiol, 1,4-pentanodiol, 2,4-pentanodiol, 2,3-dimetil-trimetilenglicol, tetrametilenglicol, 3-metil-4,5-pentanodiol, 2,2,4-trimetil-1,3-pentanodiol, 1,6-hexanodiol, 1,5-hexanodiol, 1,4-hexanodiol, 2,5-hexanodiol, 1,4-ciclohexano-dimetanol y neopentil-glicol; poliéter-dioles tales como productos de adición de óxido de alqueno de bisfenol A, polietilenglicol y polipropilenglicol; y compuestos monoepoxídicos tales como epóxidos de α -olefina como óxido de propileno y óxido de butileno y CARDURA E-10 (nombre comercial, producido por SHELL Chemical Co., ésteres glicídicos de ácido alifático saturado altamente ramificado sintético).

Además, los alcoholes trivalentes o más incluyen, por ejemplo, glicerina, trimetilol-etano, trimetilol-propano, diglicerina, pentaeritritol, dipentaeritritol y sorbitol. Además, pueden usarse compuestos que tienen dos o más grupos epoxi en la molécula tales como diglicidil éter de bisfenol A como alcohol trivalente o más. El alcohol polihidroxiado puede usarse individualmente o en combinación de dos o más miembros.

Para las resinas de poliéster usadas para la preparación del componente (Bb), pueden usarse ácidos grasos alifáticos saturados tales como ácido octílico, ácido laurílico y ácido esteárico; ácidos grasos insaturados tales como ácido oleico, ácido linoleico, ácido linolénico y ácido eleosteárico; ácidos monobásicos tales como ácido benzoico, ácido abiético, ácido acético, ácido propiónico y ácido butírico; compuestos de ácido hidroxicarboxílico tales como ácido metilol-propiónico, ácido piválico, ácido 12-hidroxiesteárico y ácido ricinólico; y aceites y grasas tales como aceite de linaza, aceite de ricino, aceite de bogol, aceite de semilla de algodón, aceite de semilla de soja, aceite de oliva y aceite de girasol como otros componentes según necesidades, además de los componentes descritos más arriba y anteriormente. Los componentes descritos anteriormente pueden usarse individualmente o en combinación de dos o más miembros.

Las lactonas usadas para preparar el componente (Bb) de la presente invención incluyen ϵ -caprolactona, γ -butirolactona, δ -valerolactona, γ -valerolactona, γ -caprolactona, γ -nonanoicilactona y δ -dodecanolactona. En particular, se usa preferiblemente ϵ -caprolactona. La lactona puede usarse individualmente o en combinación de dos o más miembros.

El componente (Bb) puede usarse individualmente o en combinación de dos o más miembros.

El componente (C) usado en la presente invención es un compuesto de poliisocianato no amarilleante y/o una resina amínica.

Como compuesto de poliisocianato no amarilleante, se usan preferiblemente compuestos de poliisocianato alifático y alicíclico. Son ejemplos típicos productos de reacción de diisocianato de hexametileno y/o diisocianato de isoforona con alcohol polihidroxiado y/o poliéster-poliol de bajo peso molecular, compuestos de isocianurato tales como polímero de diisocianato de hexametileno y/o diisocianato de isoforona y compuestos de biuret obtenidos mediante reacción adicional con el enlace uretano. Además, pueden usarse preferiblemente isocianatos bloqueados en los que los grupos isocianato en los polímeros están enmascarados con compuestos que contienen grupos hidroxilo. Además, pueden usarse diversos compuestos de poliisocianato no amarilleantes tales como compuestos de polímeros de diisocianato distintos de los compuestos descritos anteriormente. El compuesto de poliisocianato no amarilleante puede usarse individualmente o en combinación de dos o más miembros.

Como resina amínica, pueden usarse resinas de melamina o resinas de urea usadas generalmente para composiciones de recubrimiento. Las resinas incluyen resinas de melamina o resinas de urea que se eterifican con alcohol inferior tal como metanol, n-butanol e isobutanol de manera individual o en mezcla de los mismos. La resina amínica puede usarse individualmente o en combinación dos o más miembros.

Además, el compuesto de poliisocianato no amarilleante y la resina amínica pueden usarse en combinación.

Con respecto a la razón de contenido del componente (A), componente (B) y componente (C), la razón en peso del componente (A) con respecto al peso total del componente (B) y el componente (C) es de 10:90 a 50:50, preferiblemente de 15:85 a 45:55, más preferiblemente de 20:80 a 40:60, y la razón en peso del componente (B) con respecto al componente (C) es de 90:10 a 20:80, preferiblemente de 80:20 a 30:70.

Cuando el componente (C) es el compuesto de poliisocianato no amarilleante, el índice equivalente del grupo isocianato en el componente (C) con respecto a un equivalente de grupo hidroxilo en el componente (B) es preferiblemente de 0,5 a 1,5 equivalentes, más preferiblemente de 0,6 a 1,2 equivalentes.

5 Cuando el contenido del componente (A) es inferior al límite inferior en el intervalo de la razón en peso del componente (A) con respecto al peso total del componente (B) y el componente (C), la distinción de imagen de la película de pintura curada puede ser inferior. Cuando el contenido del componente (A) es superior al límite superior del intervalo, la contracción en curado de la película de pintura aumenta y la propiedad adhesiva es inferior. Además, cuando la razón en peso del componente (C) es inferior al límite inferior en el intervalo de la razón en peso del
10 componente (B) con respecto al componente (C), la curabilidad no es suficiente y la resistencia a la gasolina es inferior. Cuando la razón en peso del componente (C) es superior al límite superior en el intervalo, la tensión por contracción en curado de la película de pintura aumenta y la propiedad adhesiva es inferior.

15 El estabilizante frente a la luz del componente (D) usado en la presente invención se usa para aumentar la resistencia a la intemperie de la película de pintura. El estabilizante frente a la luz incluye compuestos que se disuelven o se dispersan homogéneamente en la película de pintura, no provocan inhibición del curado en el momento de curación por ultravioleta y no provocan amarilleamiento de la película de pintura. El estabilizante frente a la luz incluye antioxidantes y absorbentes de ultravioleta. Los absorbentes de ultravioleta incluyen, por ejemplo, benzofenona o derivados del mismo, salicilato de fenilo o derivados del mismo, benzotriazol o derivados del mismo y
20 cianoacrilato o derivados del mismo. Entre ellos, son particularmente preferibles absorbentes de ultravioleta basados en benzotriazol. Los antioxidantes incluyen antioxidantes basados en fenol, antioxidantes basados en fosfito orgánico, antioxidantes basados en tioéter orgánico y antioxidantes basados en amina impedida. En particular, son preferibles los antioxidantes basados en amina impedida.

25 El estabilizante frente a la luz puede usarse individualmente o en combinación de dos o más miembros. La cantidad del estabilizante frente a la luz es preferiblemente de 0,5 a 5 partes en peso con respecto a 100 partes en peso de la cantidad total del componente (A), el componente (B) y el componente (C).

30 El iniciador de fotopolimerización del componente (E) usado en la presente invención incluye benzoína o derivados de la misma, benzofenona o derivados de la misma, acetofenona o derivados de la misma, cetona de Michler, bencilo o derivados del mismo, tiuram-monosulfuro de tetraalquilo y tioxano, que tienen absorción en el área ultravioleta de 260 a 450 nm. Entre ellos, son particularmente preferibles acetofenona o derivados de la misma.

35 El iniciador de fotopolimerización puede usarse individualmente o en combinación de dos o más miembros. La cantidad del iniciador de fotopolimerización es preferiblemente de 0,5 a 5 partes en peso con respecto a 100 partes en peso de la cantidad total del componente (A), el componente (B) y el componente (C).

40 La composición de recubrimiento curable por ultravioleta de la presente invención puede formularse adicionalmente de manera apropiada con uno o no menos de dos miembros de disolventes de dilución para controlar la viscosidad, sensibilizantes de reacción de fotopolimerización tales como compuestos de amina, compuestos de urea y compuestos de azufre que se usan generalmente para la composición de recubrimiento curable por ultravioleta, peróxidos orgánicos para proceder al curado por polimerización de manera homogénea, pigmentos, colorantes.

45 En la composición de recubrimiento curable por ultravioleta de la presente invención, los componentes descritos anteriormente se formulan para poder obtener una película de pintura curada que tiene una dureza Knoop de 10 a 18, preferiblemente de 11 a 18 y un peso molecular de entrecruzamiento de componente de resina de reticulación en la película de pintura curada de 150 a 300, preferiblemente de 170 a 280. Cuando la dureza Knoop de la película de pintura curada es inferior a 10, la resistencia a la gasolina es inferior. Cuando la dureza Knoop de la película de pintura curada es superior a 18, la resistencia al rayado es inferior. Cuando el peso molecular de entrecruzamiento de
50 componente de resina de reticulación en la película de pintura curada es inferior a 150, la deformación por contracción en curado en la película de pintura aumenta, la propiedad adhesiva es inferior y una cinta gráfica se agrieta fácilmente en el caso de que la composición de recubrimiento curable por ultravioleta se aplique sobre un artículo al que se le adhiere la cinta gráfica. Por otro lado, cuando el peso molecular de entrecruzamiento de componente de resina de reticulación en la película de pintura curada es superior a 300, la resistencia al rayado es inferior. En este caso, la cinta gráfica es generalmente una cinta gráfica formada proporcionando, tal como imprimiendo y aplicando, una presentación tal como texto de nombre del fabricante, nombre de producto y similares, símbolos, marcas, figuras y patrones sobre la superficie del sustrato que es una lámina de resina tal como resinas de cloruro de vinilo y resinas de uretano, aplicando una composición de recubrimiento transparente tal como composición de recubrimiento transparente de resina de uretano sobre la superficie de la presentación, secando y después sometiendo a moldeo por estirado de patrón.
55 Además, la cinta gráfica incluye cintas gráficas formadas proporcionando una presentación de deposición de metal en fase de vapor tal como deposición de aluminio en fase de vapor y deposición de cromo en fase de vapor sobre la superficie de una lámina de resina tal como resina de poli(tereftalato de etileno).

60 La dureza Knoop es la dureza de la película de pintura medida a 20°C mediante microdurómetro de superficie (producido por Shimazu Co., nombre comercial "HMV-2000"). A medida que aumenta el valor de dureza Knoop, la película de pintura se vuelve más dura.

5 El peso molecular de entrecruzamiento de componente de resina de reticulación es un valor obtenido a partir del módulo de rigidez dinámica en la zona de caucho de la película de pintura separada, que se mide en la condición de 110 Hz de frecuencia y 2°C por minuto de tasa de aumento de temperatura usando un dispositivo de medición de la viscoelasticidad de tipo vibración por estiramiento forzado (producido por Toyo Baldwin Co., nombre comercial "REHOVIBRON DDV-II-EA") y se representa mediante la siguiente fórmula.

$$Mc = 293 \rho / (\log_{10} G' - 7)$$

10 En la fórmula, Mc es el peso molecular de entrecruzamiento de componente de resina de reticulación (g/mol), ρ es la densidad de la película de pintura (g/cm³), G' es la rigidez dinámica en la zona de caucho (E'/3(dinas/cm²)) y E' es el módulo dinámico de elasticidad en la zona de caucho (dinas/cm²).

15 El método de aplicar la composición de recubrimiento curable por ultravioleta de la presente invención no está particularmente limitado. Por ejemplo, tras aplicar y curar una composición de recubrimiento a color de curado por horneado sobre un artículo que debe recubrirse previamente, y adherir una cinta gráfica sobre la superficie de la película de pintura a color horneada según las necesidades debido a problemas de diseño, la película de pintura curada puede obtenerse aplicando la composición de recubrimiento curable por ultravioleta sobre el artículo recubierto descrito anteriormente mediante métodos tales como aplicación por pulverización, aplicación electrostática y aplicación por flujo en cortina, e irradiando luz ultravioleta para curarla. En este caso, antes de irradiar la luz ultravioleta, puede proporcionarse calentamiento previo para eliminar disolventes, o tras irradiar la luz ultravioleta, puede proporcionarse calentamiento posterior. La temperatura de calentamiento previo no está limitada, pero preferiblemente no es inferior a 50°C para aumentar la volatilidad del disolvente. Preferiblemente, la temperatura del calentamiento posterior no es inferior a 80°C para fomentar el curado de la resina amínica. El límite superior de temperatura del calentamiento previo o del calentamiento posterior no está limitado, pero preferiblemente no es superior a 200°C.

20 La irradiación de luz ultravioleta se realiza preferiblemente usando un dispositivo de irradiación ultravioleta, que puede irradiar la superficie de un artículo recubierto tridimensional de manera casi homogénea. En cuanto a fuentes de luz ultravioleta, pueden usarse lámparas de mercurio a alta presión, lámparas de haluro de metal. La condición de irradiación de luz ultravioleta para curar el artículo recubierto incluye un método de irradiación durante mucho tiempo con luz ultravioleta débil y un método de irradiación durante poco tiempo con luz ultravioleta fuerte. Puede seleccionarse arbitrariamente uno cualquiera de los métodos. Cuando se irradia la luz ultravioleta débil durante poco tiempo, la cantidad de energía ultravioleta para proporcionar a la película recubierta resulta escasa y por tanto el curado es defectuoso. Cuando se irradia la luz ultravioleta fuerte durante mucho tiempo, la cantidad de energía ultravioleta para proporcionar a la película recubierta es excesiva y por tanto la película de pintura provoca alteración del color por amarilleamiento. Una cantidad preferible de energía ultravioleta para curar el artículo recubierto es de 100 a 5000 mJ/cm².

30 El grosor de la película de pintura obtenida aplicando la composición de recubrimiento curable por ultravioleta de la presente invención puede seleccionarse apropiadamente según las necesidades, pero es preferiblemente de 10 a 200 μ m del grosor seco, en general.

35 Los artículos recubiertos obtenidos aplicando la composición de recubrimiento curable por ultravioleta de la presente invención no están particularmente limitados, pero incluyen estructuras, artículos de madera, artículos metálicos, artículos de plástico, artículos de caucho, papeles recubiertos, artículos cerámicos y artículos de vidrio, específicamente automóviles, piezas para automóviles (por ejemplo, carrocería, parachoques, alerón, espejo, rueda y material de empaquetamiento interno, y estas piezas se fabrican de diversos materiales), placas metálicas tales como placas de acero, vehículos de dos ruedas, piezas para vehículos de dos ruedas, materiales para carretera (por ejemplo, valla de seguridad, señal de control de tráfico y tabique insonorizado), materiales para túneles (por ejemplo, placa de pared lateral), navíos marinos, vehículos ferroviarios, aviones, muebles, instrumentos musicales, instrumentos electrodomésticos, materiales de construcción, recipientes, artículos de oficina, artículos deportivos y juguetes.

Ejemplo

55 La invención se explica en detalle con referencia a los siguientes ejemplos; sin embargo, se pretende que estos ejemplos ilustren la invención y no deben interpretarse como limitativos del alcance de la invención. A continuación en el presente documento, el término "parte" significa "parte en peso" y el término "%" significa "% en peso".

60 La evaluación de las propiedades de las películas de pintura en los ejemplos y los ejemplos comparativos se realizó de la siguiente manera.

(1) Resistencia al rayado

65 Sobre una superficie de la película de pintura, se frotó una piel mediante movimiento oscilante 1000 veces bajo una carga de 1 kg usando un instrumento de ensayo por frotamiento (producido por OHIRA RIKAI Industry Co., Ltd.). Se observó el rayado visualmente y se realizó la evaluación según la siguiente norma.

O: No se observó trazo de rayado.

X: Se observó trazo de rayado.

5

(2) Distinción de imagen

La distinción de imagen de la película curada se midió mediante un medidor de brillo y de distinción de imagen portátil PGD-IV producido por TOKYO KODEN Co., Ltd. Cuando el valor no es inferior a 0,9, la distinción de imagen es buena.

10

(3) Adhesión

Se marcaron las líneas de corte en la película de pintura mediante un cuchillo de corte cuando el corte alcanzó el sustrato bajo la película de pintura y se trazaron 100 cuadrados sombreados con rayas (1 mm X 1 mm). Se adhirió una cinta de celofán adhesiva sensible a la presión sobre la superficie de la película de pintura, y después se peló rápidamente de la superficie de la película de pintura. Se observó el estado de la superficie pelada de la película de pintura y se evaluó la adhesión según la siguiente norma.

15

O: No se observó en absoluto el pelado de la película de pintura marcada con cortes de sombreado con rayas.

X: El número de pelados de la película de pintura marcada con cortes de sombreado con rayas no fue inferior a 10.

(4) Resistencia a la gasolina

25

Se sumergió la pieza de ensayo en gasolina regular (producida por NIPPON OIL CORPORATION) a 20°C durante 24 horas. Se observó visualmente el aspecto de la pieza de ensayo. Se evaluó la resistencia a la gasolina según la siguiente norma.

30

O: No se observó anomalía en la película de pintura.

X: Se observó anomalía tal como amarilleamiento y formación de ampollas en la película de pintura.

(5) Resistencia frente a la prueba de cinta gráfica

35

Se observó visualmente la parte de la película de pintura sobre la que se adhirió una cinta gráfica (producida por SUMITOMO 3M Co.). Se evaluó la resistencia frente a la prueba de cinta gráfica según la siguiente norma.

O: No se observó anomalía en la película de pintura.

40

X: Se observó anomalía tal como agrietamiento y contracción en la película de pintura.

(Ejemplos 1 a 13)

45

Preparación de composición de recubrimiento curable por ultravioleta

Se prepararon las composiciones de recubrimiento curables por ultravioleta mezclando homogéneamente todos los componentes de los componentes (A) a (E) y SOLVLESSO 100 indicados en las tablas 1 a 4 en la razón de la cantidad de formulación indicada en las tablas 1 a 4.

50

Preparación de piezas de ensayo

Se aplicó composición de recubrimiento sólida de recubrimiento blanco basada en resina acrílica/resina de melamina (nombre comercial "BELCOAT HS-1 WHITE", un producto de BASF NOF Coatings Co., Ltd.) mediante pulverización a una placa de acero mate tratada con PB-137 (70 mm de longitud, 150 mm de ancho y 0,8 mm de grosor) en una cantidad para formar una película que tenía un grosor seco de 40 µm. Tras dejar la placa de acero recubierta a temperatura ambiente durante 10 minutos, se horneó la placa de acero recubierta a 140°C durante 30 minutos. Se adhirió una cinta gráfica (producida por SUMITOMO 3M Co.) o no se adhirió sobre una parte de la superficie de la placa de acero recubierta y después se aplicaron las composiciones de recubrimiento curables por ultravioleta de los ejemplos 1 a 13 mediante pulverización a la placa de acero recubierta con la cinta gráfica adherida o sin la cinta gráfica en una cantidad para formar una película que tenía un grosor seco de 60 µm. Se dejó la placa de acero recubierta a temperatura ambiente durante 2 minutos. Y después, se calentó la placa de acero recubierta durante 3 minutos hasta alcanzar una temperatura de 70°C mediante un dispositivo de calentamiento por infrarrojo lejano (producido por NIHON GAISHI Co., Ltd., nombre comercial "INFRASHUTAIN") y se irradió con luz ultravioleta durante 2 segundos mediante una lámpara de haluro de metal (producida por NIPPON DENCHI Co., Ltd., 20 cm de longitud, 3 bombillas, 4,8 kW) que se equipó a una distancia de 20 cm desde la placa de acero recubierta. Tras esta

55

60

65

ES 2 403 529 T3

irradiación ultravioleta, se calentó la placa de acero recubierta durante 5 minutos hasta alcanzar una temperatura de 120°C mediante el dispositivo de calentamiento por infrarrojo lejano para obtener piezas de ensayo. Las propiedades de las piezas de ensayo obtenidas se muestran en la parte inferior de las tablas 1 a 4.

5

Tabla 1

		Ejemplo 1	Ejemplo 2	Ejemplo 3
Componente (A)	A1 (*1)	10,0	15,0	20,0
	A2 (*2)	-	-	-
	A3 (*3)	-	-	-
Componente (B)	B1 (*4)	48,9	42,8	-
	B2 (*5)	-	-	-
	B3 (*6)	-	-	-
	B4 (*7)	-	-	36,7
	B5 (*8)	-	-	-
Componente (C)	C1 (*14)	20,7	18,1	15,5
Componente (D)	D1 (*17)	0,5	0,5	0,5
	D2 (*18)	0,5	0,5	0,5
Componente (E)	E1 (*19)	0,5	0,5	0,5
SOLVESSO 100 (*20)		18,9	22,6	26,3
Total		100,0	100,0	100,0
Componente (A)/componentes (B) y (C) (razón en peso de materiales no volátiles)		20/80	30/70	40/60
Componente (B)/componente (C) (razón en peso de materiales no volátiles)		61/39	61/39	61/39
Razón equivalente de grupos NCO del componente (C) con respecto a grupo hidroxilo del componente (B)		1,0	1,0	1,0
Propiedades de película de pintura curada	dureza Knoop	15,0	17,5	15,0
	peso molecular de entrecruzamiento	240	210	180
	resistencia al rayado	0	0	0
	distinción de imagen	1,0	1,0	1,0
	adhesión	0	0	0
	resistencia a la gasolina	0	0	0
	resistencia frente a la prueba de cinta gráfica	0	0	0

Tabla 2

		Ejemplo 4	Ejemplo 5	Ejemplo 6
Componente (A)	A1 (*1)	10,0	15,0	20,0
	A2 (*2)	-	-	-
	A3 (*3)	-	-	-
Componente (B)	B1 (*4)	60,0	52,5	-
	B2 (*5)	-	-	-
	B3 (*6)	-	-	-
	B4 (*7)	-	-	45,0
	B5 (*8)	-	-	-
Componente (C)	C2 (*15)	14,3	12,5	10,7
Componente (D)	D1 (*17)	0,5	0,5	0,5
	D2 (*18)	0,5	0,5	0,5
Componente (E)	E1 (*19)	0,5	0,5	0,5
SOLVESSO 100 (*20)		14,2	20,0	22,8
Total		100,0	100,0	100,0
Componente (A)/componentes (B) y (C) (razón en peso de materiales no volátiles)		20/80	30/70	40/60
Componente (B)/componente (C) (razón en peso de materiales no volátiles)		75/25	75/25	75/25
Propiedades de película de pintura curada	dureza Knoop	13,5	14,5	17,0
	peso molecular de entrecruzamiento	220	200	175
	resistencia al rayado	0	0	0
	distinción de imagen	1,0	1,0	1,0
	adhesión	0	0	0
	resistencia a la gasolina	0	0	0
	resistencia frente a la prueba de cinta gráfica	0	0	0

Tabla 3

		Ejemplo 7	Ejemplo 8	Ejemplo 9	Ejemplo 10
Componente (A)	A1 (*1)	10,0	15,0	20,0	10,0
	A2 (*2)	-	-	-	-
	A3 (*3)	-	-	-	-
Componente (B)	B1 (*4)	-	-	-	24,5
	B3 (*6)	-	-	-	-
	B4 (*7)	-	-	-	-
	B5 (*8)	-	-	-	-
	B6 (*9)	59,7	52,5	45,0	24,5
	B10 (*13)	-	-	-	-
Componente (C)	C1 (*14)	13,5	11,7	10,0	20,7
	C2 (*15)	-	-	-	-
	C3 (*16)	-	-	-	-
Componente (D)	D1 (*17)	0,5	0,5	0,5	0,5
	D2 (*18)	0,5	0,5	0,5	0,5
Componente (E)	E1 (*19)	0,5	0,5	0,5	0,5
SOLVESSO 100 (*20)		15,3	19,3	23,5	18,8
Total		100,0	100,0	100,0	100,0
Componente (A)/componentes (B) y (C) (razón en peso de materiales no volátiles)		20/80	30/70	40/60	20/80
Componente (B)/componente (C) (razón en peso de materiales no volátiles)		75/25	75/25	75/25	61/39
Razón equivalente de grupos NCO del componente (C) con respecto a grupo hidroxilo del componente (B)		0,75	0,75	0,75	1,0
Propiedades de película de pintura curada	dureza Knoop	15,0	16,0	17,0	13,0
	peso molecular de entrecruzamiento	250	230	220	230
	resistencia al rayado	0	0	0	0
	distinción de imagen	1,0	1,0	1,0	1,0
	adhesión	0	0	0	0
	resistencia a la gasolina	0	0	0	0
	resistencia frente a la prueba de cinta gráfica	0	0	0	0

Tabla 4

		Ejemplo 11	Ejemplo 12	Ejemplo 13
Componente (A)	A1 (*1)	15,0	15,0	15,0
	A2 (*2)	-	-	-
	A3 (*3)	-	-	-
Componente (B)	B1 (*4)	-	-	52,5
	B6 (*9)	52,5	52,5	-
Componente (C)	C1 (*14)	-	-	-
	C2 (*15)	12,5	6,3	6,3
	C3 (*16)	-	7,3	7,3
Componente (D)	D1 (*17)	0,5	0,5	0,5
	D2 (*18)	0,5	0,5	0,5
Componente (E)	E1 (*19)	0,5	0,5	0,5
SOLVESSO 100(*20)		18,5	17,4	17,4
Total		100,0	100,0	100,0
Componente (A)/componentes (B) y (C) (razón en peso de materiales no volátiles)		30/70	30/70	30/70
Componente (B)/componente (C) (razón en peso de materiales no volátiles)		75/25	75/25	75/25
Propiedades de película de pintura curada	dureza Knoop	17,0	16,5	14,0
	peso molecular de entrecruzamiento	210	220	280
	resistencia al rayado	0	0	0
	distinción de imagen	1,0	1,0	1,0
	adhesión	0	0	0
	resistencia a la gasolina	0	0	0
	resistencia frente a la prueba de cinta gráfica	0	0	0

ES 2 403 529 T3

(Ejemplos comparativos 1 a 30)

Las composiciones de recubrimiento curables por ultravioleta se prepararon mezclando homogéneamente todos los componentes de los componentes (A) a (E) y SOLVESSO 100 indicados en las tablas 5 a 11 en la razón de la cantidad de formulación indicada en las tablas 5 a 11.

A continuación, se prepararon piezas de ensayo con el mismo método que el descrito en el ejemplo 1 excepto porque se usó cada una de las composiciones de recubrimiento de los ejemplos comparativos 1 a 30 en lugar de la composición de recubrimiento curable por ultravioleta del ejemplo 1. Las propiedades de las piezas de ensayo obtenidas se muestran en la parte inferior de las tablas 5 a 11.

Tabla 5

		Ejemplo comparativo 1	Ejemplo comparativo 2	Ejemplo comparativo 3	Ejemplo comparativo 4	Ejemplo comparativo 5
Componente (A)	A1 (*1)	-	-	10,0	10,0	2,5
	A2 (*2)	10,0	-	-	-	-
	A3 (*3)	-	25,0	-	-	-
Componente (B)	B1 (*4)	48,9	30,6	-	-	58,1
	B2 (*5)	-	-	48,7	-	-
	B3 (*6)	-	-	-	60,5	-
	B4 (*7)	-	-	-	-	-
	B5 (*8)	-	-	-	-	-
Componente (C)	C1 (*14)	20,7	12,9	20,9	13,0	24,6
Componente (D)	D1 (*17)	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5
	D2 (*18)	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5
Componente (E)	E1 (*19)	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5
SOLVESSO 100 (*20)		18,9	30,0	18,9	15,0	13,3
Total		100,0	100,0	100,0	100,0	100,0
Componente (A)/componentes (B) y (C) (razón en peso de materiales no volátiles)		20/80	50/50	20/80	20/80	5/95
Razón equivalente de grupos NCO del componente (C) con respecto a grupo hidroxilo del componente (B)		1,0	1,0	1,0	1,0	1,0
Propiedades de película de pintura curada	dureza Knoop	5,0	17,5	15,0	16,0	14,5
	peso molecular de entrecruzamiento	520	230	240	255	460
	resistencia al rayado	O	O	X	X	X
	distinción de imagen	1,0	1,0	1,0	1,0	0,9
	adhesión	O	X	O	O	O
	resistencia a la gasolina	X	O	O	O	O
resistencia frente a la prueba de cinta gráfica		O	X	O	O	O

15

Tabla 6

		Ejemplo comparativo 6	Ejemplo comparativo 7	Ejemplo comparativo 8	Ejemplo comparativo 9
Componente (A)	A1 (*1)	40,0	7,5	10,0	5,0
	A2 (*2)	-	-	-	5,0
	A3 (*3)	-	-	-	-
Componente (B)	B1 (*4)	12,2	-	-	48,9
	B2 (*5)	-	-	-	-
	B3 (*6)	-	-	-	-
	B4 (*7)	-	52,0	-	-
	B5 (*8)	-	-	48,7	-
Componente (C)	C1 (*14)	5,2	22,0	20,9	20,7

ES 2 403 529 T3

Componente (D)	D1 (*17)	0,5	0,5	0,5	0,5
	D2 (*18)	0,5	0,5	0,5	0,5
Componente (E)	E1 (*19)	0,5	0,5	0,5	0,5
SOLVESSO 100 (*20)		41,1	17,0	18,9	18,9
Total		100,0	100,0	100,0	100,0
Componente (A)/componentes (B) y (C) (razón en peso de materiales no volátiles)		80/20	15/85	20/80	20/80
Razón equivalente de grupos NCO del componente (C) con respecto a grupo hidroxilo del componente (B)		1,0	1,0	1,0	1,0
Propiedades de película de pintura curada	dureza Knoop	22,0	4,0	22,0	10,0
	peso molecular de entrecruzamiento	160	250	250	380
	resistencia al rayado	X	O	X	X
	distinción de imagen	1,0	1,0	1,0	1,0
	adhesión	X	O	O	O
	resistencia a la gasolina	O	X	O	O
	resistencia frente a la prueba de cinta gráfica	X	O	O	O

Tabla 7

		Ejemplo comparativo 10	Ejemplo comparativo 11	Ejemplo comparativo 12	Ejemplo comparativo 13	Ejemplo comparativo 14
Componente (A)	A1 (*1)	-	-	10,0	10,0	2,5
	A2 (*2)	10,0	-	-	-	-
	A3 (*3)	-	25,0	-	-	-
Componente (B)	B1 (*4)	60,0	37,5	-	-	71,3
	B2 (*5)	-	-	60	-	-
	B3 (*6)	-	-	-	60	-
	B4 (*7)	-	-	-	-	-
	B5 (*8)	-	-	-	-	-
Componente (C)	C2 (*15)	14,3	8,9	14,3	14,3	17,0
Componente (D)	D1 (*17)	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5
	D2 (*18)	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5
Componente (E)	E1 (*19)	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5
SOLVESSO 100 (*20)		14,2	27,1	14,2	14,2	7,7
Total		100,0	100,0	100,0	100,0	100,0
Componente (A) / Componentes (B) y (C) (razón en peso de materiales no volátiles)		20/80	50/50	20/80	20/80	5/95
Componente (B) / Componente (C) (razón en peso de materiales no volátiles)		75/25	75/25	75/25	75/25	75/25
Propiedades de película de pintura curada	dureza Knoop	6,0	17,5	16,5	17,0	14,0
	peso molecular de entrecruzamiento	500	180	240	285	500
	resistencia al rayado	O	O	X	X	X
	distinción de imagen	1,0	1,0	1,0	1,0	0,9
	adhesión	O	X	O	O	O
	resistencia a la gasolina	X	O	O	O	O
	resistencia frente a la prueba de cinta gráfica	O	X	O	O	O

ES 2 403 529 T3

Tabla 8

		Ejemplo comparativo 15	Ejemplo comparativo 16	Ejemplo comparativo 17	Ejemplo comparativo 18
Componente (A)	A1 (*1)	40,0	7,5	10,0	5,0
	A2 (*2)	-	-	-	5,0
	A3 (*3)	-	-	-	-
Componente (B)	B1 (*4)	15,0	-	-	60
	B2 (*5)	-	-	-	-
	B3 (*6)	-	-	-	-
	B4 (*7)	-	63,8	-	-
	B5 (*8)	-	-	60	-
Componente (C)	C2 (*15)	3,6	17,7	14,3	14,3
Componente (D)	D1 (*17)	0,5	0,5	0,5	0,5
	D2 (*18)	0,5	0,5	0,5	0,5
Componente (E)	E1 (*19)	0,5	0,5	0,5	0,5
SOLVESSO 100 (*20)		39,9	9,5	14,2	14,2
Total		100,0	100,0	100,0	100,0
Componente (A)/componentes (B) y (C) (razón en peso de materiales no volátiles)		80/20	15/85	20/80	20/80
Componente (B)/componente (C) (razón en peso de materiales no volátiles)		75/25	75/25	75/25	75/25
Propiedades de película de pintura curada	dureza Knoop	23,0	5,5	22,5	10,0
	peso molecular de entrecruzamiento	150	240	250	390
	resistencia al rayado	X	O	X	X
	distinción de imagen	1,0	1,0	1,0	1,0
	adhesión	X	O	O	O
	resistencia a la gasolina	O	X	O	O
	resistencia frente a la prueba de cinta gráfica	X	O	O	O

Tabla 9

		Ejemplo comparativo 19	Ejemplo comparativo 20	Ejemplo comparativo 21	Ejemplo comparativo 22	Ejemplo comparativo 23
Componente (A)	A1 (*1)	-	-	15,0	15,0	2,5
	A2 (*2)	15,0	-	-	-	-
	A3 (*3)	-	25,0	-	-	-
Componente (B)	B6 (*9)	52,5	37,5	-	-	71,3
	B7 (*10)	-	-	52,5	-	-
	B8 (*11)	-	-	-	61,6	-
	B9 (*12)	-	-	-	-	-
	B10 (*13)	-	-	-	-	-
Componente (C)	C1 (*14)	11,7	8,3	11,7	5,6	15,8
	C2 (*15)	-	-	-	-	-
	C3 (*16)	-	-	-	-	-
Componente (D)	D1 (*17)	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5
	D2 (*18)	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5
Componente (E)	E1 (*19)	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5
SOLVESSO 100 (*20)		19,3	27,7	19,3	16,3	8,9
Total		100,0	100,0	100,0	100,0	100,0
Componente (A)/componentes (B) y (C) (razón en peso de materiales no volátiles)		30/70	50/50	30/70	30/70	5/95
Componente (B)/componente (C) (razón en peso de materiales no volátiles)		75/25	75/25	75/25	88/12	75/25
Razón equivalente de grupos NCO del componente (C) con respecto a grupo hidroxilo del componente (B)		0,74	0,73	0,74	0,75	0,73

ES 2 403 529 T3

Propiedades de película de pintura curada	dureza Knoop	4,0	16,5	16,0	16,0	13,0
	peso molecular de entrecruzamiento	520	260	230	280	460
	resistencia al rayado	X	O	X	X	X
	distinción de imagen	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0
	adhesión	O	X	O	O	O
	resistencia a la gasolina	X	O	O	O	O
	resistencia frente a la prueba de cinta gráfica	O	X	O	O	O

Tabla 10

		Ejemplo comparativo 24	Ejemplo comparativo 25	Ejemplo comparativo 26	Ejemplo comparativo 27
Componente (A)	A1 (*1)	40,0	7,5	15,0	15,0
	A2 (*2)	-	-	-	10,0
	A3 (*3)	-	-	-	-
Componente (B)	B6 (*9)	15,0	-	-	52,5
	B7 (*10)	-	-	-	-
	B8 (*11)	-	-	-	-
	B9 (*12)	-	63,8	-	-
	B10 (*13)	-	-	52,5	-
Componente (C)	C1 (*14)	3,3	14,2	11,7	11,7
	C2 (*15)	-	-	-	-
	C3 (*16)	-	-	-	-
Componente (D)	D1 (*17)	0,5	0,5	0,5	0,5
	D2 (*18)	0,5	0,5	0,5	0,5
Componente (E)	E1 (*19)	0,5	0,5	0,5	0,5
SOLVESCO 100 (*20)		40,2	13,0	19,3	19,3
Total		100,0	100,0	100,0	100,0
Componente (A)/componentes (B) y (C) (razón en peso de materiales no volátiles)		80/20	15/85	30/70	30/70
Componente, (B)/componente (C) (razón en peso de materiales no volátiles)		75/25	75/25	75/25	75/25
Razón equivalente de grupos NCO del componente) con respecto a grupo hidroxilo del componente (B)		0,73	0,74	0,74	0,74
Propiedades de película de pintura curada	dureza Knoop	21,0	4,0	22,0	10,0
	peso molecular de entrecruzamiento	160	250	250	380
	resistencia al rayado	X	O	X	X
	distinción de imagen	1,0	1,0	1,0	1,0
	adhesión	X	O	O	O
	resistencia a la gasolina	O	X	O	O
resistencia frente a la prueba de cinta gráfica		X	O	O	O

5

Tabla 11

		Ejemplo comparativo 28	Ejemplo comparativo 29	Ejemplo comparativo 30
Componente (A)	A1 (*1)	40,0	7,5	15,0
	A2 (*2)	-	-	-
	A3 (*3)	-	-	-
Componente (B)	B1 (*4)	15,0	-	-
	B2 (*5)	-	-	-
	B3 (*6)	-	-	-
	B4 (*7)	-	63,8	-
	B5 (*8)	-	-	52,5

ES 2 403 529 T3

Componente (C)	C1 (*14)	-	-	-
	C2 (*15)	3,5	15,2	12,5
	C3 (*16)	-	-	-
Componente (D)	D1 (*17)	0,5	0,5	0,5
	D2 (*18)	0,5	0,5	0,5
Componente (E)	E1 (*19)	0,5	0,5	0,5
SOLVESSO 100 (*20)		40,0	12,0	18,5
Total		100,0	100,0	100,0
Componente (A)/componentes (B) y (C) (razón en peso de materiales no volátiles)		80/20	15/85	30/70
Componente (B)/componente (C) (razón en peso de materiales no volátiles)		75/25	75/25	75/25
Propiedades de película de pintura curada	dureza Knoop	22,0	7,0	24,0
	peso molecular de entrecruzamiento	150	250	220
	resistencia al rayado	X	O	X
	distinción de imagen	1,0	1,0	1,0
	adhesión	X	O	O
	resistencia a la gasolina	O	X	O
	resistencia frente a la prueba de cinta gráfica	X	O	O

En las tablas 1 a 11, los caracteres numéricos en sufijos indican lo siguiente.

5 *1: SR-295 (nombre comercial, producido por NIPPON KAYAKU Co., Ltd., tetraacrilato de pentaeritritol, número de grupos funcionales: 4, peso molecular promedio en número: 352)

*2: KAYARAD PEG400DA (nombre comercial, producido por NIPPON KAYAKU Co., Ltd., diacrilato de polietilenglicol, número de grupos funcionales: 2, peso molecular promedio en número: 522)

10 *3: KAYARAD TMPTA (nombre comercial, producido por NIPPON KAYAKU Co., Ltd., triacrilato de trimetilolpropano, número de grupos funcionales: 3, peso molecular promedio en número: 296)

15 *4: barniz de resina (polímero modificado con lactona de mono(met)acrilato de alcohol polihidroxilado) que contiene el 29% de producto de adición con apertura de anillo de ϵ -caprolactona y el 50% de un material no volátil, y que tiene un índice de hidroxilo derivado de la modificación con lactona de 140 mg de KOH/g y un peso molecular promedio en número de 3.000, que se preparó cargando una mezcla de xileno y acetato de isobutilo (razón en peso: 90/10) en un recipiente de reacción equipado con un agitador, un termómetro, un condensador de reflujo y un recipiente de goteo de monómero, y calentando con agitación hasta reflujo, y añadiendo por goteo una disolución que consistía en 10 partes de estireno, 27 partes de metacrilato de butilo, 61 partes de PLACCEL FM-1D, 2 partes de ácido acrílico y 5 partes de un iniciador de polimerización (producido por NOF CORPORATION, nombre comercial "PERBUTYL O", peroxi-2-etilhexanoato de t-butilo) a velocidad constante, y copolimerizando los monómeros.

25 *5: barniz de resina (polímero modificado con lactona de mono(met)acrilato de alcohol polihidroxilado) que contiene el 50% de un material no volátil, y que tiene un índice de hidroxilo de 142 mg de KOH/g y un peso molecular promedio en número de 3.000, que se preparó cargando una mezcla de xileno y acetato de isobutilo (razón en peso: 90/10) en un recipiente de reacción equipado con un agitador, un termómetro, un condensador de reflujo y un recipiente de goteo de monómero, y calentando con agitación hasta reflujo, y añadiendo por goteo una disolución que consistía en 10 partes de estireno, 42 partes de metacrilato de butilo, 13 partes de acrilato de butilo, 33 partes de metacrilato de 2-hidroxietilo, 2 partes de ácido acrílico y 5 partes de un iniciador de polimerización (producido por NOF CORPORATION, nombre comercial "PERBUTYL O", peroxi-2-etilhexanoato de t-butilo) a velocidad constante, y copolimerizando los monómeros.

35 *6: barniz de resina (polímero modificado con lactona de mono(met)acrilato de alcohol polihidroxilado) que contiene el 14,5% de producto de adición con apertura de anillo de ϵ -caprolactona y el 50% de un material no volátil, y que tiene un índice de hidroxilo derivado de la modificación con lactona de 71 mg de KOH/g y un peso molecular promedio en número de 3.000, que se preparó cargando una mezcla de xileno y acetato de isobutilo (razón en peso: 90/10) en un recipiente de reacción equipado con un agitador, un termómetro, un condensador de reflujo y un recipiente de goteo de monómero, y calentando con agitación hasta reflujo, y añadiendo por goteo una disolución que consistía en 10 partes de estireno, 57 partes de metacrilato de butilo, 31 partes de PLACCEL FM- 1D, 2 partes de ácido acrílico y 5 partes de un iniciador de polimerización (producido por NOF CORPORATION, nombre comercial "PERBUTYL O", peroxi-2-etilhexanoato de t-butilo) a velocidad constante, y copolimerizando los monómeros.

45 *7: barniz de resina (polímero modificado con lactona de mono(met)acrilato de alcohol polihidroxilado) que contiene el 29% de producto de adición con apertura de anillo de ϵ -caprolactona y el 50% de un material no volátil, y que tiene

un índice de hidroxilo derivado de la modificación con lactona de 140 mg de KOH/g y un peso molecular promedio en número de 3.000, que se preparó cargando una mezcla de xileno y acetato de isobutilo (razón en peso: 90/10) en un recipiente de reacción equipado con un agitador, un termómetro, un condensador de reflujo y un recipiente de goteo de monómero, y calentando con agitación hasta reflujo, y añadiendo por goteo una disolución que consistía en 10 partes de estireno, 27 partes de butilo acrilato, 61 partes de PLACCEL FM-1D, 2 partes de ácido acrílico y 5 partes de un iniciador de polimerización (producido por NOF CORPORATION, nombre comercial "PERBUTYL O", peroxi-2-etilhexanoato de t-butilo) a velocidad constante, y copolimerizando los monómeros.

* 8: barniz de resina que contiene el 21% de producto de adición con apertura de anillo de ϵ -caprolactona y el 50% de un material no volátil, y que tiene un índice de hidroxilo derivado de la modificación con lactona de 101 mg de KOH/g y un peso molecular promedio en número de 3.000, que se preparó cargando una mezcla de xileno y acetato de isobutilo (razón en peso: 90/10) en un recipiente de reacción equipado con un agitador, un termómetro, un condensador de reflujo y un recipiente de goteo de monómero, y calentando con agitación hasta reflujo, y añadiendo por goteo una disolución que consistía en 10 partes de estireno, 44 partes de metacrilato de butilo, 44 partes de PLACCEL FM-1D, 2 partes de ácido acrílico y 5 partes de un iniciador de polimerización (producido por NOF CORPORATION, nombre comercial "PERBUTYL O", peroxi-2-etilhexanoato de t-butilo) a velocidad constante, y copolimerizando los monómeros.

* 9: barniz de resina que contiene el 20% de producto de adición con apertura de anillo de ϵ -caprolactona y el 50% de un material no volátil, y que tiene un índice de hidroxilo de 100 mg de KOH/g, un índice de acidez de 12 mg de KOH/g y un peso molecular promedio en número de 3.000, que se preparó cargando 400 partes de anhídrido de ácido ftálico, 185 partes de trimetilol-propano, 129 partes de ácido adípico y 286 partes de 1,6-hexanodiol en un recipiente de reacción equipado con un agitador, un termómetro, un dispositivo para eliminar agua producida en la reacción y un tubo de introducción de gas nitrógeno, y calentando con agitación en la atmósfera de gas nitrógeno hasta que la temperatura alcanzó 160°C, manteniendo la mezcla a la temperatura de 160°C durante 1 hora, aumentando la temperatura hasta 220°C durante 6 horas mientras se eliminaba agua condensada producida en la reacción para mantener la temperatura de 220°C, enfriando la mezcla hasta 100°C en el momento en el que el índice de acidez llegó hasta 15 mg de KOH/g, cargando 500 partes de una mezcla de xileno y acetato de isobutilo (razón en peso: 90/10) y 231 partes de ϵ -caprolactona, calentando la mezcla hasta 140°C, manteniendo la misma temperatura durante 15 horas, y diluyendo la mezcla mediante adición de una mezcla de xileno y acetato de isobutilo (razón en peso: 90/10) ya que el material no volátil era del 50%.

* 10: barniz de resina que contiene el 50% de un material no volátil, y que tiene un índice de hidroxilo de 100 mg de KOH/g, un índice de acidez de 12 mg de KOH/g y un peso molecular promedio en número de 2.400, que se preparó cargando 320 partes de anhídrido de ácido ftálico, 122 partes de trimetilol-propano, 210 partes de ácido adípico y 348 partes de 1,6-hexanodiol en un recipiente de reacción equipado con un agitador, un termómetro, un dispositivo para eliminar agua producida en la reacción y un tubo de introducción de gas nitrógeno, y calentando con agitación en la atmósfera de gas nitrógeno hasta que la temperatura alcanzó 160°C, manteniendo la mezcla a la temperatura de 160°C durante 1 hora, aumentando la temperatura hasta 220°C durante 6 horas mientras se eliminaba agua condensada producida en la reacción para mantener la temperatura de 220°C, enfriando la mezcla hasta 100°C en el momento en el que el índice de acidez llegó hasta 12 mg de KOH/g, y diluyendo la mezcla mediante adición de una mezcla de xileno y acetato de isobutilo (razón en peso: 90/10) ya que el material no volátil era del 50%.

* 11: barniz de resina que contiene el 20% de producto de adición con apertura de anillo de ϵ -caprolactona y el 50% de un material no volátil, y que tiene un índice de hidroxilo de 40 mg de KOH/g, un índice de acidez de 12 mg de KOH/g y un peso molecular promedio en número de 2.500, que se preparó cargando 400 partes de anhídrido de ácido ftálico, 20 partes de trimetilol-propano, 140 partes de ácido adípico y 440 partes de 1,6-hexanodiol en un recipiente de reacción equipado con un agitador, un termómetro, un dispositivo para eliminar agua producida en la reacción y un tubo de introducción de gas nitrógeno, y calentando con agitación en la atmósfera de gas nitrógeno hasta que la temperatura alcanzó 160°C, manteniendo la mezcla a la temperatura de 160°C durante 1 hora, aumentando la temperatura hasta 220°C durante 6 horas mientras se eliminaba agua condensada producida en la reacción para mantener la temperatura de 220°C, enfriando la mezcla hasta 100°C en el momento en el que el índice de acidez llegó hasta 15 mg de KOH/g, cargando 500 partes de una mezcla de xileno y acetato de isobutilo (razón en peso: 90/10) y 230 partes de ϵ -caprolactona, calentando la mezcla hasta 140°C, manteniendo la misma temperatura durante 15 horas, y diluyendo la mezcla mediante adición de una mezcla de xileno y acetato de isobutilo (razón en peso: 90/10) ya que el material no volátil era del 50%.

* 12: barniz de resina que contiene el 40% de producto de adición con apertura de anillo de ϵ -caprolactona y el 50% de un material no volátil, y que tiene un índice de hidroxilo de 100 mg de KOH/g, un índice de acidez de 12 mg de KOH/g y un peso molecular promedio en número de 2.800, que se preparó cargando 100 partes de anhídrido de ácido ftálico, 278 partes de trimetilol-propano, 427 partes de ácido adípico y 195 partes de 1,6-hexanodiol en un recipiente de reacción equipado con un agitador, un termómetro, un dispositivo para eliminar agua producida en la reacción y un tubo de introducción de gas nitrógeno, y calentando con agitación en la atmósfera de gas nitrógeno hasta que la temperatura alcanzó 160°C, manteniendo la mezcla a la temperatura de 160°C durante 1 hora, aumentando la temperatura hasta 220°C durante 6 horas mientras se eliminaba agua condensada producida en la

reacción para mantener la temperatura de 220°C, enfriando la mezcla hasta 100°C en el momento en el que el índice de acidez llegó hasta 20 mg de KOH/g, cargando 500 partes de una mezcla de xileno y acetato de isobutilo (razón en peso: 90/10) y 592 partes de ε-caprolactona, calentando la mezcla hasta 140°C, manteniendo la misma temperatura durante 15 horas, y diluyendo la mezcla mediante adición de una mezcla de xileno y acetato de isobutilo (razón en peso: 90/10) ya que el material no volátil era del 50%.

* 13: barniz de resina que contiene el 15% de producto de adición con apertura de anillo de ε-caprolactona y el 50% de un material no volátil, y que tiene un índice de hidroxilo de 100 mg de KOH/g, un índice de acidez de 12 mg de KOH/g y un peso molecular promedio en número de 2.400, que se preparó cargando 600 partes de anhídrido de ácido ftálico, 167 partes de trimetilol-propano, 31 partes de ácido adipico y 202 partes de etilenglicol en un recipiente de reacción equipado con un agitador, un termómetro, un dispositivo para eliminar agua producida en la reacción y un tubo de introducción de gas nitrógeno, y calentando con agitación en la atmósfera de gas nitrógeno hasta que la temperatura alcanzó 160°C, manteniendo la mezcla a la temperatura de 160°C durante 1 hora, aumentando la temperatura hasta 220°C durante 6 horas mientras se eliminaba agua condensada producida para mantener la temperatura de 220°C, enfriando la mezcla hasta 100°C en el momento en el que el índice de acidez llegó hasta 14 mg de KOH/g, cargando 500 partes de una mezcla de xileno y acetato de isobutilo (razón en peso: 90/10) y 163 partes de ε-caprolactona, calentando la mezcla hasta 140°C, manteniendo la misma temperatura durante 15 horas, y diluyendo la mezcla mediante adición de una mezcla de xileno y acetato de isobutilo (razón en peso: 90/10) ya que el material no volátil era del 50%.

* 14: DESMODURE N-75 (nombre comercial, producido por BAYER Co., compuesto de poliisocianato no amarilleante (compuesto de biuret de diisocianato de hexametileno), el 75% de material no volátil, el 16,6% de contenido en grupo NCO)

15: SUPER BECKAMINE L-116-70 (nombre comercial, producido por DAINIPPON INK Chemical Industries, LTD., resina de melamina, el 70% de material no volátil)

*16: DURANATE MF-K60X (nombre comercial, producido por Asahi Kasei Corporation., isocianato bloqueado, el 60% de material no volátil, el 6,6% de contenido en grupo NCO)

*17: SANOL LS-292 (nombre comercial, producido por SANKYO Co., antioxidante basado en amina impedida)

*18: TINUVIN 900 (nombre comercial, producido por CHIBA SPECIALTY CHEMICALS INC., absorbente de ultravioleta basado en benzotriazol)

*19: IRGACURE 184 (nombre comercial, producido por CHIBA SPECIALTY CHEMICALS INC., iniciador de polimerización basado en acetofenona)

* 20: SOLVESSO 100 (nombre comercial, producido por EXXON Chemistry Co., disolvente aromático)

Tal como se evidencia a partir de los resultados indicados en las tablas 1 a 11, en los ejemplos 1 a 13 de la composición de recubrimiento curable por ultravioleta de la presente invención, la resistencia al rayado de la película de pintura es excelente y la distinción de imagen, la adhesión y la resistencia a la gasolina de la película de pintura son excelentes. Además, cuando se aplica la composición de recubrimiento curable por ultravioleta sobre el artículo que va a recubrirse al que se adhiere la cinta gráfica, no se observan anomalías tales como agrietamiento y contracción.

Por el contrario, no pueden satisfacerse al mismo tiempo todas de la resistencia al rayado, la distinción de imagen, la adhesión, la resistencia a la gasolina y la resistencia de prueba de cinta gráfica de la película de pintura en los ejemplos comparativos 1 a 30 que no son un ejemplo de la presente invención.

La composición de recubrimiento curable por ultravioleta de la presente invención puede formar una película de pintura curada que tiene una excelente resistencia al rayado y un alto grado de propiedad decorativa estética, también una excelente adhesión y resistencia a la gasolina, y tiene una alta productividad de película de pintura.

REIVINDICACIONES

1. Composición de recubrimiento curable por ultravioleta que comprende:

5 (A) un (met)acrilato polifuncional que contiene cuatro o más grupos funcionales curable por ultravioleta que tiene cuatro o más grupos (met)acrilóilo en la molécula y un peso molecular promedio en número de 300 a 2.000,

10 (B) un polímero modificado con lactona de mono(met)acrilato de alcohol polihidroxilado que contiene del 20 al 60 por ciento en peso de producto de adición con apertura de anillo de ϵ -caprolactona y que tiene un índice de hidroxilo derivado de la modificación con lactona de 100 a 180 mg de KOH/g, y/o una resina de poliéster modificada con lactona que contiene del 10 al 50% en peso de producto de adición con apertura de anillo de lactona y que tiene un índice de hidroxilo de 50 a 180 mg de KOH/g,

15 (C) un compuesto de poliisocianato no amarilleante y/o una resina amínica,

(D) un estabilizante frente a la luz y,

(E) un iniciador de fotopolimerización,

20 en la que la razón en peso del componente (A) con respecto al peso total de los componentes (B) y (C) es de 10:90 a 50:50, la razón en peso del componente (B) con respecto al componente (C) es de 90:10 a 20:80, y los componentes descritos anteriormente se formulan para obtener una película de pintura curada que tiene una dureza Knoop de 10 a 18 y el peso molecular de entrecruzamiento de componente de resina de reticulación en la película de pintura curada es de 150 a 300,

25 mediante lo cual la dureza Knoop es la dureza de la película de pintura medida a 20°C mediante un microdurómetro de superficie HMV-2000® producido por Shimazu Co., y

30 el peso molecular de entrecruzamiento de componente de resina de reticulación es un valor obtenido a partir del módulo de rigidez dinámica en la zona de caucho de la película de pintura separada, que se mide en la condición de 110 Hz de frecuencia y 2°C por minuto de tasa de aumento de temperatura usando un dispositivo de medición de la viscoelasticidad de tipo vibración por estiramiento forzado (REHOVIBRON DDV-II-EA®, producido por Toyo Baldwin Co.) y se representa mediante la siguiente fórmula:

$$35 \quad Mc = 293 \times \rho / (\log_{10} G' - 7),$$

40 en esta fórmula, Mc es el peso molecular de entrecruzamiento de componente de resina de reticulación (g/mol), ρ es la densidad de la película de pintura (g/cm³), G' es la rigidez dinámica en la zona de caucho ($E'/3$ (dinas/cm²)) y E' es el módulo dinámico de elasticidad en la zona de caucho (dinas/cm²).

45 2. Composición de recubrimiento curable por ultravioleta según la reivindicación 1, en la que el componente (B) es un polímero modificado con lactona de mono(met)acrilato de alcohol polihidroxilado que contiene del 20 al 60% en peso de producto de adición con apertura de anillo de ϵ -caprolactona y que tiene un índice de hidroxilo derivado de la modificación con lactona de 100 a 180 mg de KOH/g.

3. Composición de recubrimiento curable por ultravioleta según la reivindicación 1, en la que el componente (B) es una resina de poliéster modificada con lactona que contiene del 10 al 50% en peso de producto de adición con apertura de anillo de lactona y que tiene un índice de hidroxilo de 50 a 180 mg de KOH/g.

50 4. Composición de recubrimiento curable por ultravioleta según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, en la que el componente (C) es un compuesto de poliisocianato no amarilleante y el índice equivalente de grupo isocianato del componente (C) con respecto a grupo hidroxilo del componente (B) es de desde 0,5 hasta 1,5.

55 5. Composición de recubrimiento curable por ultravioleta según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, en la que el componente (C) es una resina amínica.

6. Artículo recubierto obtenido aplicando la composición de recubrimiento curable por ultravioleta según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5.