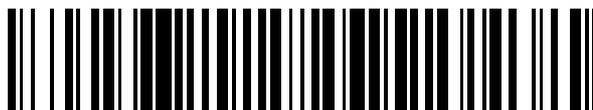


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 421 130**

51 Int. Cl.:

C08G 18/62 (2006.01)

C09D 175/04 (2006.01)

B05D 7/00 (2006.01)

C09D 133/06 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **26.07.2002 E 02750426 (5)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **17.04.2013 EP 1434826**

54 Título: **Composición acrílica de reparación de acabado de capa transparente**

30 Prioridad:

27.09.2001 US 965423

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

29.08.2013

73 Titular/es:

**BASF COATINGS GMBH (100.0%)
Glasuritstrasse 1
48165 Münster, DE**

72 Inventor/es:

**RIHAN, ALI y
COLYER, EMERSON KEITH**

74 Agente/Representante:

AZNÁREZ URBIETA, Pablo

ES 2 421 130 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 acrílica de reparación de acabado de capa transparente.

CAMPO DE LA INVENCION

5 La presente invención se refiere a composiciones de capa transparente de reparación de acabado de automóviles y a métodos para preparar y utilizar dichas composiciones.

ANTECEDENTES DE LA INVENCION

10 Actualmente, las capas de acabado de automóviles son básicamente capas de acabado capa base/capa transparente en las que la capa de acabado se aplica en dos capas, una primera capa de una composición de capa base pigmentada y una segunda capa de una composición de capa transparente. Los revestimientos capa base/capa transparente son convenientes por su alto nivel de brillo e intensidad de color. Además, las capas base que tienen pigmentos de efectos especiales, por ejemplo pigmentos en copos como pigmentos metálicos y perlados, permiten un excelente efecto gonioaparente para los revestimientos capa base/capa transparente.

15 Para lograr una coincidencia óptima con el aspecto del acabado original, las capas de reparación de acabado de automóviles también se están aplicando en capas separadas consistentes en una capa base y una capa transparente. A diferencia de las composiciones de revestimiento de acabado original, que normalmente se endurecen a temperaturas de 110°C o superiores, los revestimientos de reparación de acabado de automóviles deben formularse como composiciones termoplásticas o como composiciones termoendurecibles que endurecen a temperaturas relativamente bajas, ya que muchos componentes de los vehículos acabados no pueden soportar una cocción a alta temperatura. En el documento GB 1.092.884 se describen copolímeros de hidroximetacrilato y monómeros cicloalifáticos para formar lacas termoendurecibles. En general, las composiciones termoendurecibles son preferentes porque proporcionan revestimientos más duraderos y resistentes al rayado y al desgaste usual. Habitualmente, las composiciones de reparación de acabado termoendurecibles están concebidas para que endurezcan a temperatura ambiente, incluyendo endurecimiento por oxidación o radiación, o para cocción a baja temperatura. Aunque el revestimiento puede no endurecerse por completo durante horas o días, es deseable que el revestimiento esté "seco para la manipulación" (es decir, no pegajoso) en un plazo de tiempo relativamente corto. Tiempos cortos hasta sequedad para la manipulación también reducen las posibilidades de que el revestimiento se ensucie con partículas suspendidas en el aire. Esto es particularmente aplicable a las composiciones de capa transparente, que no están cubiertas por otras capas de revestimiento y en las que una superficie lisa e inmaculada es crítica para obtener el aspecto deseado.

20 En muchas composiciones termoendurecibles de capa transparente de reparación de acabado de automóviles, el agente endurecedor reacciona con la resina o polímero principal a temperatura ambiente en un tiempo razonable, sin calentamiento o con calentamiento a baja temperatura, por ejemplo hasta 65,6°C (150°F). Dada la reactividad entre el agente endurecedor y la resina o polímero principal a las temperaturas de almacenamiento típicas, estos materiales permanecen aislados entre sí en componentes separados hasta poco antes de la aplicación de la composición de revestimiento sobre el sustrato. Este tipo de composición de revestimiento, donde los materiales que reaccionan para endurecer el revestimiento están separados entre sí en dos componentes almacenados, se denomina en la técnica composición de revestimiento "de dos componentes", "de dos envases" o "2C". Con frecuencia, las composiciones de capa transparente de reparación de acabado que no están pigmentadas son composiciones de dos envases. El documento WO 97/22646 describe composiciones de capa transparente que contienen un polímero que es el producto de polimerización de un éster cicloalifático o aromático de ácido (met)acrílico, un componente monómero acrílico hidroxil funcional y un agente reticulante isocianato. Las capas transparentes de reparación de acabado pueden no estar pigmentadas y con frecuencia son composiciones de dos envases. Las capas transparentes de reparación de acabado también pueden ser sistemas de tres componentes o de tres envases en los que un tercer componente contiene disolventes o soluciones de resina para ajustar la viscosidad de la capa transparente o contiene otros reactivos.

25 El coste y el contenido en disolventes son otros aspectos importantes para la formulación de composiciones de revestimiento de reparación de acabado de automóviles. Por ejemplo, se han utilizado resinas de acetato butirato de celulosa (ABC) para acortar el tiempo de sequedad para la manipulación y como aditivos de control de reología en revestimientos de reparación de acabado, pero las composiciones de revestimiento que contienen estos materiales ABC requieren una cantidad elevada y no recomendable de disolventes orgánicos. Además, estos materiales ABC son relativamente costosos y requieren pasos adicionales en el proceso de producción de los revestimientos. Por último, los materiales ABC son productos especializados cuya fabricación no está muy extendida.

30 Por consiguiente, sería deseable disponer de una composición de revestimiento (de un solo envase o como un sistema multicomponente) con un tiempo de secado corto hasta perder la pegajosidad y un buen control metálico, que sea menos costosa y que se pueda aplicar con una cantidad menor de emisiones reguladas.

SUMARIO DE LA INVENCION

La invención proporciona una composición de capa transparente de reparación de acabado que comprende al menos un 2% en peso, con respecto al material aglutinante no volátil, de un primer polímero acrílico hidroxilo funcional . El polímero acrílico hidroxilo funcional tiene un peso molecular promedio en número de al menos 5.000 dalton y contiene al menos aproximadamente un 45% en peso de uno o más monómeros cicloalifáticos. Además, la composición de capa transparente de reparación de acabado incluye un segundo polímero acrílico hidroxilo funcional como polímero filmógeno. El material aglutinante no volátil incluye hasta aproximadamente un 95% en peso de los polímeros no volátiles. El primer polímero acrílico hidroxilo funcional constituye al menos aproximadamente un 5% en peso y hasta aproximadamente un 60% en peso de los pesos combinados del primer polímero acrílico hidroxilo funcional y el o los polímeros filmógenos. Preferentemente, la capa transparente de reparación de acabado también incluye al menos un agente de endurecimiento. El primer polímero acrílico de la invención proporciona un excelente secado rápido después de la aplicación, con buenas propiedades físicas y de aplicación. En particular, la composición de revestimiento de capa transparente se puede aplicar sin deslizamiento o formación burbujas o cráteres.

La invención también proporciona una composición de revestimiento de reparación de acabado multicomponente para preparar la composición de capa transparente de la invención. La composición multicomponente incluye un envase o componente que contiene el primer polímero acrílico hidroxilo funcional y un segundo polímero acrílico hidroxilo funcional , así como un segundo envase que contiene un agente endurecedor que endurece el primer polímero acrílico y/o el segundo polímero acrílico hidroxilo funcional del primer envase. La composición multicomponente incluye opcionalmente un tercer componente que contiene disolventes, opcionalmente uno o más polímeros o resinas y opcionalmente otros reactivos o catalizadores de endurecimiento.

La invención proporciona además un método para reparar el acabado de un sustrato, que incluye los pasos de aplicar una composición de capa base de reparación de acabado sobre un área deseada del sustrato, dejar que la capa base aplicada se seque y después aplicar sobre la capa base la composición de capa transparente de la invención. La composición de capa transparente es una composición de secado rápido. Opcionalmente, la capa transparente se endurece por cocción a baja temperatura. En cuanto se enfría el sustrato, sobre la superficie de la capa transparente se puede aplicar cinta adhesiva sin dejar marcas.

Es particularmente deseable que la composición de capa transparente sea termoendurecible para obtener un revestimiento duradero y resistente al rayado y al desgaste usual. En el revestimiento compuesto capa base/capa transparente, la capa transparente puede ser sometida a lijado en húmedo después de la cocción en cuanto la pieza se ha enfriado y luego puede ser pulida de nuevo hasta alcanzar un acabado de alto brillo después del lijado y lavado. Además, la invención proporciona un sustrato preparado de acuerdo con el método de la invención de reparación de acabado de un sustrato.

DESCRIPCION DETALLADA DE LA INVENCION

La composición de capa transparente de reparación de acabado incluye un primer polímero acrílico hidroxilo funcional y un segundo polímero acrílico hidroxilo funcional , polímero filmógeno, en una composición transparente. El primer polímero acrílico hidroxilo funcional tiene un peso molecular promedio en número de al menos aproximadamente 5.000, preferentemente de al menos aproximadamente 8.000 y de forma especialmente preferente de al menos aproximadamente 10.000, y preferiblemente de hasta aproximadamente 30.000. Preferentemente, el primer polímero acrílico hidroxilo funcional también tiene un peso molecular promedio en peso de al menos aproximadamente 17.000, de forma especialmente preferente al menos aproximadamente 19.000 y de forma particularmente preferente al menos aproximadamente 20.000 dalton. Los pesos moleculares se pueden determinar mediante cromatografía de filtración en gel utilizando patrones de poliestireno.

El primer polímero acrílico hidroxilo funcional se polimeriza utilizando uno o más monómeros cicloalifáticos. Ejemplos adecuados de monómeros cicloalifáticos incluyen, de forma no limitativa, (met)acrilato de ciclohexilo, (met)acrilato ésteres de ciclohexanol alquil-sustituido y (met)acrilato ésteres de ciclohexano alcanol-sustituido, como (met)acrilato de 2-terc-butil- y 4-terc-butil-ciclohexilo, (met)acrilato de 4-ciclohexil-1-butilo y (met)acrilato de 3,3,6,6,-tetrametilciclohexilo; (met)acrilato de isobornilo; (met)acrilato de isomentilo; (met)acrilato de ciclopentilo, (met)acrilato ésteres de ciclopentanoles alquil-sustituidos o de ciclopentanos alcanol-sustituidos; (met)acrilatos de adamantanilo; (met)acrilato de ciclododecilo; (met)acrilato de cicloundecanometilo; (met)acrilato de dicitlohexilmetilo; (met)acrilato de ciclododecanometilo; (met)acrilato de mentilo; etc., y combinaciones de los mismos. El término "(met)acrilato" se utiliza aquí para indicar tanto el éster acrilato como el éster metacrilato. Entre éstos, son preferentes el (met)acrilato de ciclohexilo y el (met)acrilato de isobornilo.

Las unidades monoméricas cicloalifáticas están incluidas en el primer polímero acrílico hidroxilo funcional en cantidades de al menos aproximadamente un 45% en peso, preferentemente de al menos aproximadamente un 60% en peso y de forma especialmente preferente de al menos aproximadamente un 65% en peso del polímero. Ventajosamente, las unidades monoméricas cicloalifáticas están incluidas en el polímero acrílico en cantidades de

hasta aproximadamente un 85% en peso, en particular de hasta aproximadamente un 80% en peso y en especial de hasta aproximadamente un 75% en peso del polímero. El límite superior de la cantidad de unidades monoméricas cicloalifáticas depende de factores tales como el monómero particular utilizado, la viscosidad obtenida para el polímero acrílico utilizando el monómero, la cantidad de monómero hidroxilo y otros monómeros utilizados, etc.

5 La funcionalidad hidroxilo del primer polímero acrílico hidroxilo funcional se puede introducir convenientemente en el polímero por copolimerización de al menos un monómero hidroxilo funcional. El monómero etilénicamente insaturado hidroxilo funcional es preferentemente un alquil éster de ácido acrílico o metacrílico (en el contexto de la descripción de la presente invención, el término “(met)acrilato” se utilizará para indicar que están incluidos tanto los ésteres metacrilato como los ésteres acrilato). Ejemplos adecuados de monómeros hidroxilo funcionales incluyen, de
10 forma no limitativa, (met)acrilato de hidroxietilo, (met)acrilatos de hidroxipropilo, (met)acrilatos de hidroxibutilo, (met)acrilatos de hidroxietilo, otros (met)acrilatos de hidroxialquilo con grupos alquilo ramificados o lineales de hasta aproximadamente 10 carbonos, así como sus mezclas. Preferentemente, en el polímero está incluido al menos aproximadamente un 6% en peso de monómero hidroxilo funcional. También es preferible incluir en el polímero hasta aproximadamente un 15% en peso de monómero hidroxilo funcional. Entre los compuestos preferentes
15 también se incluyen ésteres de caprolactona de estos monómeros hidroxilo funcionales. Alternativamente, la caprolactona se puede hacer reaccionar con el grupo hidroxilo del polímero de adición después de la reacción de polimerización según métodos conocidos. Monómeros etilénicamente insaturados hidroxilo funcionales particularmente preferentes son (met)acrilato de hidroxietilo, (met)acrilatos de hidroxipropilo y sus mezclas. Los expertos en la técnica entenderán que los grupos hidroxilo se pueden generar mediante otros métodos, por ejemplo por apertura del anillo de un grupo glicídilo, por ejemplo de metacrilato de glicídilo, con un ácido orgánico o una amina. La funcionalidad hidroxilo también se puede introducir a través de compuestos tioalcohol, incluyendo, de
20 forma no limitativa, 3-mercapto-1-propanol, 3-mercapto-2-butanol, 11-mercapto-1-undecanol, 1-mercapto-2-propanol, 2-mercaptoetanol, 6-mercapto-1-hexanol, alcohol 2-mercaptobencílico, 3-mercapto-1,2-propanodiol, 4-mercapto-1-butanol y combinaciones de los mismos. En una realización preferente, el polímero acrílico tiene un índice hidroxilo de al menos aproximadamente 15 mg KOH/g de polímero, preferentemente al menos aproximadamente 40 mg KOH/g de polímero, de forma especialmente preferente al menos aproximadamente 45 mg KOH/g de polímero y de forma particularmente preferente al menos aproximadamente 50 mg KOH/g de polímero. También es preferible que el polímero acrílico tenga un índice hidroxilo de hasta aproximadamente 115 mg KOH/g de polímero, preferentemente hasta aproximadamente 90 mg KOH/g de polímero, de forma especialmente preferente hasta aproximadamente 75 mg KOH/g de polímero y de forma particularmente preferente hasta
30 aproximadamente 60 mg KOH/g de polímero. La funcionalidad hidroxilo se puede incorporar por cualquier método o combinación de métodos.

También es posible copolimerizar otros monómeros con el monómero cicloalifático y el monómero hidroxilo (y/o el compuesto hidroxitiol y/o el monómero que proporciona la funcionalidad hidroxilo por reacción de adición después de la polimerización). Ejemplos de comonómeros adecuados incluyen, de forma no limitativa, ácidos monocarboxílicos
35 α,β -etilénicamente insaturados de 3 a 5 átomos de carbono, como ácidos acrílicos, metacrílicos y crotónicos y sus ésteres, nitrilos o amidas; ácidos dicarboxílicos α,β -etilénicamente insaturados de 4 a 6 átomos de carbono y sus anhídridos, monoésteres y diésteres; vinil ésteres, vinil éteres, vinil cetona, vinil amidas y compuestos alifáticos heterocíclicos o aromáticos. Ejemplos representativos de ésteres adecuados de ácidos acrílicos, metacrílicos y crotónicos incluyen, de forma no limitativa, aquellos ésteres producto de la reacción con alcoholes alifáticos saturados de 1 a 20 átomos de carbono, como acrilatos, metacrilatos y crotonatos de metilo, etilo, propilo, isopropilo, n-butilo, isobutilo, terc-butilo, hexilo, 2-etilhexilo, dodecilo, laurilo y estearilo; y acrilatos y poliácrilatos de polialquilenglicol. Ejemplos representativos de otros monómeros polimerizables etilénicamente insaturados incluyen, de forma no limitativa, compuestos como anhídridos fumáricos, maleicos e itacónicos, monoésteres y diésteres con
40 alcoholes como metanol, etanol, propanol, isopropanol, butanol, isobutanol y terc-butanol. Ejemplos representativos de monómeros vinílicos copolimerizables incluyen, de forma no limitativa, compuestos como acetato de vinilo, propionato de vinilo, vinil éteres como etil vinil éter, haluros de vinilo y de vinilideno y etil vinil cetona. Ejemplos representativos de compuestos vinílicos alifáticos heterocíclicos o aromáticos incluyen, de forma no limitativa, compuestos como estireno, α -metilestireno, viniltolueno, terc-butilestireno y 2-vinilpirrolidona. Los comonómeros pueden utilizarse en cualquier combinación. En una realización preferente, el primer polímero acrílico hidroxilo funcional se prepara utilizando una mezcla de monómeros que incluye estireno, acrilato de n-butilo y metacrilato de n-butilo (entre al menos aproximadamente un 1% y un 20% en peso en combinación, con respecto al peso total de los monómeros polimerizados) y un éster acrílico o metacrílico con funcionalidad amina (entre al menos aproximadamente un 0,25% y un 20% en peso, con respecto al peso total de los monómeros polimerizados).
55 Preferentemente, los monómeros se seleccionan y dosifican de modo que una solución del polímero acrílico aproximadamente al 66% en peso en acetato de n-butilo tenga una viscosidad de hasta aproximadamente 10 Stokes a 25°C, de forma especialmente preferente de hasta aproximadamente 8,8 Stokes a 25°C.

El primer polímero acrílico hidroxilo funcional se puede preparar utilizando técnicas convencionales, por ejemplo calentando los monómeros en presencia de un agente iniciador de polimerización y opcionalmente agentes de transferencia de cadena. La polimerización se lleva a cabo preferentemente en solución, aunque también es posible polimerizar el polímero acrílico en masa.
60

Iniciadores típicos son peróxidos orgánicos, por ejemplo peróxidos de dialquilo como peróxido de di-t-butilo, peroxiésteres como peroxi 2-etilhexanoato de t-butilo y peracetato de t-butilo, peroxidicarbonatos, peróxidos de diacilo, hidroperóxidos como hidroperóxido de t-butilo y peroxicetales; compuestos azo como 2,2'-azobis(2-metilbutanonitrilo) y 1,1'-azobis(ciclohexanocarbonitrilo); y combinaciones de los mismos. Agentes de transferencia de cadena típicos son mercaptanos como octilmercaptano, n- o terc-dodecil-mercaptano; compuestos halogenados, ácido tiosalicílico, ácido mercaptoacético, mercaptoetanol y otros alcoholes tiol ya mencionados, así como alfa-metilestireno dimérico.

La reacción se lleva a cabo normalmente a temperaturas entre aproximadamente 20°C y aproximadamente 200°C. La reacción se puede llevar a cabo convenientemente a la temperatura de reflujo del disolvente o mezcla de disolventes, aunque con un control apropiado se puede mantener una temperatura inferior a la temperatura de reflujo. El iniciador se debería elegir en función de la temperatura a la que se lleva a cabo la reacción, de modo que la vida media del iniciador a dicha temperatura preferentemente no sea superior a aproximadamente treinta minutos.

La composición de capa transparente de reparación de acabado también puede incluir al menos un polímero filmógeno adicional. El polímero filmógeno puede ser cualquier polímero útil en composiciones de capa transparente. Como ejemplos se incluyen, de forma no limitativa, poliésteres, poliuretanos y otros polímeros acrílicos.

Los poliésteres filmógenos se forman a partir de los productos de esterificación de ácidos policarboxílicos o sus anhídridos con polioles y/o epóxidos. Los poliésteres útiles son lineales, formados por productos de reacción de ácidos dicarboxílicos y dioles, o tienen una cantidad limitada de ramificaciones, introducidas por un reactivo con una funcionalidad superior a dos. Preferentemente se utiliza un exceso de equivalentes del poliol, de modo que el poliéster tenga grupos hidroxilo terminales. Alternativamente, si se utiliza un exceso de equivalentes de funcionalidad ácido, de modo que se forma un poliéster terminado en ácido, los grupos ácidos se pueden someter a reacción con un compuesto que tenga uno o más grupos hidroxilo y uno o más grupos reactivos con grupos ácidos, como triol, tetraol y similares. El poliéster filmógeno puede tener un peso molecular promedio en número de entre aproximadamente 3.000 y aproximadamente 25.000.

Ejemplos de ácidos y anhídridos dicarboxílicos útiles incluyen, de forma no limitativa, los ácidos oxálico, malónico, succínico, glutárico, adípico, maleico, pimélico, tereftálico, isoftálico, ftálico, tetrahidroftálico, hexahidroftálico, fumárico, azelaico, sebáico, ácidos grasos diméricos, ácidos bencenotricarboxílicos, ácido metilhexahidroftálico, ácido glutámico, sus anhídridos y combinaciones de estos ácidos y anhídridos. También se pueden incluir ácidos monocarboxílicos en cantidades limitadas, en particular cuando se incluyen ácidos tri- o tetra-carboxílicos.

Ejemplos de polioles útiles incluyen, de forma no limitativa, 1,4-butanodiol, 1,3-butanodiol, 2,3-butanodiol, 1,2,4-butanotriol, 1,6-hexanodiol, 1,2,6-hexanotriol, neopentilglicol, etilenglicol, propilenglicol, pentaeritritol, sus oligómeros como dietilenglicol, trietilenglicol, dipropilenglicol y dipentaeritritol, glicerol, trimetilolpropano, ciclohexanodimetanoles, 2-metil-2-etil-1,3-propanodiol, 2-etil-1,3-hexanodiol, 1,5-pentanodiol, tiodiglicol, 1,3-propanodiol, 2,2,4-trimetil-1,3-pentanodiol, ciclohexanodiol, manitol, sorbitol y combinaciones de los mismos. También se pueden incluir compuestos que tengan tanto grupos ácidos como grupos alcohol, por ejemplo, de forma no exclusiva, ácido dimetilol-propiónico, ácido ricinoleico y ácido 12-hidroxilestearico.

También se pueden preparar poliésteres utilizando lactonas como ϵ -caprolactona y δ -butirolactona o sus dioles, por ejemplo el producto de reacción de ϵ -caprolactona y un diol como etilenglicol. El poliol o poliácido también puede incluir grupos flúor o silano.

El poliuretano filmógeno se puede sintetizar sometiendo a reacción un poliol, preferentemente un diol, con un poliisocianato, preferentemente un diisocianato. El poliisocianato puede ser un poliisocianato alifático, incluyendo poliisocianatos cicloalifáticos o aromáticos. Tal como se utiliza aquí, el término "poliisocianato" se refiere a cualquier compuesto que tenga múltiples grupos funcionales isocianato en promedio por molécula. Los poliisocianatos abarcan, por ejemplo, poliisocianatos monoméricos, incluyendo diisocianatos monoméricos, biurets e isocianuratos de poliisocianatos monoméricos, isocianatos polifuncionales ampliados formados por reacción de un mol de un diol con dos moles de un diisocianato, o por un mol de un triol con tres moles de un diisocianato, y similares. Los poliisocianatos alifáticos son preferentes cuando la composición de revestimiento es una composición de capa de acabado para automóviles. Como ejemplos útiles se incluyen, de forma no limitativa, diisocianato de etileno, 1,2-diisocianatopropano, 1,3-diisocianatopropano, diisocianato de 1,4-butileno, diisocianato de lisina, 1,4-metilen-bis(ciclohexilisocianato), diisocianato de isoforona, diisocianato de tolueno, isocianurato de diisocianato de tolueno, 4,4'-diisocianato de difenilmetano, el isocianurato de 4,4'-diisocianato de difenilmetano, metilen-bis-4,4'-isocianatociclohexano, diisocianato de isoforona, isocianurato de diisocianato de isoforona, diisocianato de 1,6-hexametileno, isocianurato de diisocianato de 1,6-hexametileno, diisocianato de 1,4-ciclohexano, diisocianato de p-fenileno, 4,4',4"-trisocianato de trifenilmetano, diisocianato de tetrametilxileno y diisocianato de meta-xileno.

El poliol puede ser el mismo que los polioles arriba descritos para la preparación de poliésteres. En una realización preferente, se utiliza al menos un poliol oligomérico o polimérico para preparar el poliuretano. Ejemplos no limitativos de polioles oligoméricos o poliméricos son poliéster polioles y poliéter polioles. Los poliéster polioles o poliéter

polioles utilizados en la síntesis de un poliuretano filmógeno tienen típicamente un peso molecular promedio en número de entre aproximadamente 400 y aproximadamente 5.000.

5 Para preparar la resina de poliuretano se pueden utilizar dos métodos de síntesis generales. Se puede obtener un poliuretano hidroxilo funcional terminal sometiendo a reacción un diisocianato y un diol en una relación de equivalentes OH:NCO superior a 1:1. En este caso, la resina de poliuretano formada tendrá grupos hidroxilo terminales como resultado del exceso de equivalentes de polioliol. Alternativamente, el poliuretano se puede formar sometiendo a reacción un poliisocianato y un polioliol en una relación OH:NCO inferior a 1:1, formando así un poliuretano con funcionalidad isocianato terminal, y sometiendo después a reacción los grupos isocianato terminales en un segundo paso, a veces denominado paso de "terminación", con un compuesto que tiene al menos un grupo reactivo con la funcionalidad isocianato, que puede consistir, por ejemplo, en un grupo hidroxilo o un grupo amina primario o secundario y al menos un grupo hidroxilo (o al menos un grupo hidroxilo adicional) o al menos un grupo que se puede convertir en un grupo hidroxilo. Los agentes de "terminación" adecuados incluyen, de forma no limitativa, aminoalcoholes como etanolamina y dietanolamina, solcetal, dioles como neopentilglicol, trioles como trimetilolpropano, y sus mezclas. Este método es útil para proporcionar múltiples grupos hidroxilo en cada extremo del polímero.

20 Ejemplos no limitativos de poliéter polioles son polialquilén éter polioles que incluyen poli(oxitetraetilen)glicoles, poli(oxi-1,2-propilen)glicoles y poli(oxi-1,2-butilen)glicoles. También son útiles ciertos poliéter polioles formados por oxialquilación de diversos polioles, por ejemplo glicoles como etilenglicol, 1,6-hexanodiol, bisfenol A y similares, u otros polioles superiores, como trimetilolpropano, pentaeritrita y similares. Los polioles útiles de funcionalidad superior se pueden preparar, por ejemplo, por oxialquilación de compuestos como sorbitol o sacarosa. Un método de oxialquilación utilizado comúnmente es someter a reacción un polioliol con un óxido de alquileo, por ejemplo óxido de etileno o de propileno, en presencia de un catalizador ácido o básico.

El poliuretano filmógeno puede tener un peso molecular promedio en número de entre aproximadamente 4.000 y aproximadamente 25.000.

25 La composición de capa transparente de reparación de acabado puede incluir al menos otro polímero acrílico hidroxilo funcional. Preferentemente, el polímero acrílico adicional tiene un peso molecular promedio en número inferior a 5.000, en especial inferior a 4.000. Además, también es preferible que el polímero acrílico adicional sea fácilmente miscible con el polímero acrílico hidroxilo funcional de la invención.

30 En la composición de capa transparente de reparación de acabado, el material aglutinante no volátil incluye al menos aproximadamente un 2% en peso, preferentemente al menos aproximadamente un 5% en peso, del primer polímero hidroxilo funcional de la invención y hasta aproximadamente un 95%, preferentemente hasta aproximadamente un 80%, de los polímeros no volátiles.

35 La composición de capa transparente de reparación de acabado puede contener otros materiales, incluyendo aditivos como agentes de control de reología, agentes tensioactivos, estabilizadores, absorbentes UV, fotoestabilizadores de amina impedida, etc. Opcionalmente, la invención puede incluir una o más ceras, como copolímeros de poli(etileno-acetato de vinilo) u otros agentes de control de reología.

40 Preferentemente, la capa transparente de reparación de acabado incluye además un agente de endurecimiento reactivo con el primer polímero acrílico hidroxilo funcional u otra resina o polímero en la capa transparente de reparación de acabado, por ejemplo un poliisocianato como, de forma no limitativa, isocianurato de diisocianato de hexametileno. Si el agente de endurecimiento es reactivo a temperatura ambiente con el primer polímero acrílico hidroxilo funcional u otro polímero, el agente endurecedor se mantiene separado del primer polímero acrílico hidroxilo funcional o del otro polímero reactivo hasta justo antes de su aplicación, como una pintura de dos componentes (dos envases).

45 En una realización prevista, la composición de capa transparente de reparación de acabado es una composición que se endurece en condiciones ambientales. Un ejemplo de composición que se endurece en condiciones ambientales es una composición que contiene un poliisocianato, tal como ya se ha descrito. Otro ejemplo de composición que se endurece en condiciones ambientales es una composición que contiene un polímero que se endurece por oxidación, como una alquida. Otro ejemplo más de composición que se endurece en condiciones ambientales es una composición que contiene una resina u oligómero con una funcionalidad etilénicamente insaturada que se endurece por exposición a la radiación actínica, como UV o luz visible. La composición puede incluir además un catalizador para el endurecimiento por radiación.

50 En otra realización, la invención proporciona un sistema de tres envases para preparar la composición de capa transparente de reparación de acabado de la invención. El sistema de tres envases incluye un primer componente que contiene el primer polímero acrílico hidroxilo funcional polimerizado con el monómero cicloalifático y el segundo polímero acrílico hidroxilo funcional opcionalmente en combinación con una o más resinas o polímeros adicionales. El segundo componente incluye un agente de endurecimiento reactivo con el primer polímero acrílico hidroxilo

funcional, el segundo polímero acrílico hidroxilo funcional y/o el polímero o resina adicional del primer componente. Un tercer componente incluye un disolvente reductor, opcionalmente una resina o polímero adicional, y opcionalmente un catalizador para la reacción de endurecimiento.

5 La composición de capa transparente de reparación de acabado puede incluir uno o más disolventes. En general, el disolvente puede ser cualquier disolvente o disolventes orgánicos adecuados para los materiales aglutinantes. El disolvente o los disolventes se pueden seleccionar entre disolventes alifáticos o disolventes aromáticos, por ejemplo cetonas, ésteres, acetatos, tolueno, xileno, mezclas de hidrocarburos aromáticos o cualquier combinación de estos.

10 En el revestimiento de capa transparente multicomponente de reparación de acabado, el disolvente puede estar incluido en cualquiera de los otros componentes. En general, cada uno de los componentes incluirá uno o más tipos de disolventes orgánicos.

15 La capa transparente de reparación de acabado de la invención se aplica en una capa en un área deseada del sustrato cuyo acabado se desea reparar, sobre una capa base previamente aplicada. La capa base se deja secar antes de aplicar la composición de capa transparente. Después se endurece la composición de capa transparente, si se trata de una composición termoendurecible. Cuando la composición de capa transparente se formula como una composición de cocción a baja temperatura, la capa transparente de la invención tiene la ventaja de que la composición se puede lijar o se pueden aplicar cintas adhesivas sobre la misma inmediatamente después de la cocción.

20 El sustrato de acabado reparado puede ser un automóvil o un componente de un automóvil. No obstante, las composiciones de revestimiento de la invención se pueden aplicar a otros artículos para los que sea deseable un revestimiento protector y/o decorativo. Estos artículos pueden ser artículos con partes o sustratos que no resisten condiciones de endurecimiento a altas temperaturas o que no se pueden situar fácilmente en un horno de cocción a alta temperatura.

25 La invención se describe más detalladamente en los siguientes ejemplos. Los ejemplos son meramente ilustrativos y no limitan en modo alguno el alcance de la invención tal como ésta se describe y reivindica. Todas las partes son partes en peso a no ser que se indique de otra manera.

Ejemplo 1: Preparación del polímero acrílico

30 Se preparó un polímero acrílico polimerizando aproximadamente 93,6 partes en peso de acetato de butilo en 69,3 partes en peso de metacrilato de isobornilo, 10,5 partes en peso de metacrilato de 2-hidroxietilo, 19,6 partes en peso de comonomeros de adición polimerizables y 0,6 partes en peso de 2-mercaptoetanol con aproximadamente 0,4 partes en peso de un iniciador tipo azo. El polímero acrílico producto se redujo a aproximadamente un 55% de componentes no volátiles con acetato de n-butilo adicional. La resina acrílica tenía un peso molecular promedio en número de aproximadamente 9.000.

Ejemplo 2: Preparación de una composición de capa transparente

35 Se preparó un Componente A combinando 10,3 partes en peso de la resina acrílica del Ejemplo 1, 16,1 partes en peso de etoxipropionato de etilo, 61,2 partes en peso de una resina acrílica hidroxilo funcional (índice de acidez aproximadamente 10 mg KOH/g, peso equivalente en hidroxilo aproximadamente 450 g/eq OH, peso molecular promedio en número aproximadamente 1.000, contenido en no volátiles aproximadamente el 79%, en una mezcla de metil isoamil cetona, Aromatic 100 y acetato de n-butilo), 9,2 partes en peso de xileno y 3,3 partes en peso de un paquete de aditivos que contenía absorbentes UV, un catalizador de estaño y otros aditivos usuales.

40 Se preparó una composición de capa transparente combinando tres partes en volumen del Componente A con una parte en volumen del endurecedor DH-46 Hardener (de BASF Coatings and Colorants, Automotive Refinish Division) y una parte en volumen de Reducer UR-50 (también disponible de BASF Coatings and Colorants, Automotive Refinish Division).

Ejemplo Comparativo A: Preparación de una composición de capa transparente comparativa

45 Se preparó una composición de capa transparente como en el Ejemplo 2, pero sin la resina acrílica del Ejemplo 1. El Componente A del Ejemplo Comparativo A se preparó combinando 16,1 partes en peso de etoxipropionato de etilo, 61,2 partes en peso de la misma resina acrílica hidroxilo funcional (índice de acidez aproximadamente 10 mg KOH/g, peso equivalente en hidroxilo aproximadamente 450 g/eq OH, peso molecular promedio en número aproximadamente 1.000, contenido en no volátiles aproximadamente un 79%, en una mezcla de metil isoamil cetona, Aromatic 100 y acetato de n-butilo), 9,2 partes en peso de xileno y 3,3 partes en peso del mismo paquete de aditivos. La composición de capa transparente del Ejemplo Comparativo A se preparó combinando tres partes en volumen de este Componente A con una parte en volumen de DH-Hardener y una parte en volumen de Reducer UR-50.

Ensayo del Ejemplo 2 y el Ejemplo Comparativo A

5 Las composiciones de revestimiento del Ejemplo 2 y del Ejemplo Comparativo A se pulverizaron con una pistola de pulverización SATA 95 HVLP de boquilla 1,5 mm a $2,96485 \cdot 10^5$ N/m² (43 psi) sobre paneles de aluminio imprimados de 30,5 cm x 45,7 cm (12 pulgadas x 18 pulgadas). Los paneles revestidos se cocieron a 71°C (160°F) durante 15 minutos. Los dos revestimientos tenían una película formada en el intervalo objetivo de 45,7-55,9 micras (1,8-2,2 milipulgadas).

Después de que se enfriaran los paneles, una parte de cada panel se cubrió con cinta adhesiva. La parte restante de cada panel se lijó con papel de lija 1200 grit y después se pulió.

10 El lijado y pulido de la capa transparente obtenida en el Ejemplo 2 fue sencillo. Cuando se retiró la cinta, no quedó ninguna marca sobre la capa transparente del Ejemplo 2.

En comparación, la capa transparente producida a partir de la composición del Ejemplo Comparativo A era difícil de pulir. Dicho de otro modo, después del lijado era difícil recuperar de nuevo el brillo. Además, en el panel del Ejemplo Comparativo A quedaron marcas cuando se retiró la cinta. El área cubierta por la cinta había resultado visiblemente afectada por la retirada de la cinta.

15 Ejemplos 3 y 4

Estos ejemplos muestran las realizaciones preferentes de la invención.

20 El Componente A del Ejemplo 3 se preparó combinando 4,8 partes en peso de la resina acrílica del Ejemplo 1, 15,4 partes en peso de etoxipropionato de etilo, 64,7 partes en peso de la misma resina acrílica hidroxilo funcional del Ejemplo 2 (índice de acidez aproximadamente 10 mg KOH/g, peso equivalente en hidroxilo aproximadamente 450 g/eq OH, peso molecular promedio en número aproximadamente 1.000, contenido en no volátiles aproximadamente un 79%, en una mezcla de metil isoamil cetona, Aromatic 100 y acetato de n-butilo), 8,8 partes en peso de xileno, 2,9 partes en peso de acetato de n-butilo y 3,02 partes en peso del mismo paquete de aditivos que en el Ejemplo 2. Después se preparó una composición de capa transparente combinando tres partes en volumen del Componente A del Ejemplo 3 con una parte en volumen de DH-46 Hardener y una parte en volumen de Reducer UR-50.

25 El Componente A del Ejemplo 4 se preparó combinando 10 partes en peso de la resina acrílica del Ejemplo 1, 15,9 partes en peso de etoxipropionato de etilo, 60,6 partes en peso de la misma resina acrílica hidroxilo funcional del Ejemplo 2 (índice de acidez aproximadamente 10 mg KOH/g, peso equivalente en hidroxilo aproximadamente 450 g/eq OH, peso molecular promedio en número aproximadamente 1.000, contenido en no volátiles aproximadamente un 79%, en una mezcla de metil isoamil cetona, Aromatic 100 y acetato de n-butilo), 9,1 partes en peso de xileno, 1,1 partes en peso de acetato de n-butilo y 3,02 partes en peso del mismo paquete de aditivos que en el Ejemplo 2. Después se preparó una composición de capa transparente combinando tres partes en volumen del Componente A del Ejemplo 3 con una parte en volumen de DH-46 Hardener y una parte en volumen de Reducer UR-50.

Ensayo de los Ejemplos 3 y 4

35 Las composiciones de revestimiento de los Ejemplos 3 y 4 se pulverizaron como en el Ejemplo 2, pero sobre capós delanteros de automóviles. Las capas de revestimiento aplicadas se cocieron a 71°C (160°F) durante 15 minutos. Los dos revestimientos tenían una película formada en el intervalo objetivo de 45,7-55,9 micras (1,8-2,2 milipulgadas).

40 Después de que se enfriaran los capós, una parte de cada capó se cubrió con cinta adhesiva y la parte restante se lijó con papel de lija 1200 grit y después se pulió. Los dos ejemplos presentaban buenas propiedades de lijado y no quedaron marcas de cinta, aunque en el Ejemplo 3 se observaron rastros de cinta. Sin embargo, el Ejemplo 4 era más fácil de pulir y más resistente a las huellas dactilares. También se observó que el Ejemplo 4 era particularmente resistente al ensuciamiento por el compuesto de pulido.

La invención se ha descrito en detalle con referencia a realizaciones preferentes de la misma. No obstante, se ha de entender que se pueden realizar variaciones y modificaciones dentro del espíritu y el alcance de la invención.

45

REIVINDICACIONES

- 5 1. Composición de capa transparente de reparación de acabado que comprende al menos un 2% en peso, con respecto al material aglutinante no volátil, de un primer polímero acrílico hidroxilo funcional con un peso molecular promedio en número de al menos 5.000 y está polimerizado utilizando al menos aproximadamente un 45% en peso de un monómero cicloalifático, con respecto al peso total de monómeros polimerizados, y que además comprende un segundo polímero acrílico hidroxilo funcional, incluyendo el material aglutinante no volátil hasta un 95% en peso de los polímeros no volátiles.
- 10 2. Composición de capa transparente de reparación de acabado según la reivindicación 1, caracterizada porque comprende al menos un 5% en peso, con respecto al material aglutinante no volátil, del primer polímero acrílico hidroxilo funcional.
- 15 3. Composición de capa transparente de reparación de acabado según cualquiera de las reivindicaciones 1 o 2, caracterizada porque el primer polímero acrílico hidroxilo funcional tiene un peso molecular promedio en peso de al menos aproximadamente 17.000.
- 20 4. Composición de capa transparente de reparación de acabado según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, caracterizada porque el monómero cicloalifático comprende un componente seleccionado de entre el grupo consistente en acrilato de ciclohexilo, metacrilato de ciclohexilo, acrilato de isobornilo, metacrilato de isobornilo y combinaciones de los mismos.
- 25 5. Composición de capa transparente de reparación de acabado según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, caracterizada porque el monómero cicloalifático constituye al menos hasta un 60% en peso con respecto al peso total de los monómeros polimerizados.
- 30 6. Composición de capa transparente de reparación de acabado según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, caracterizada porque el monómero cicloalifático constituye al menos hasta un 85% en peso con respecto al peso total de los monómeros polimerizados.
- 35 7. Composición de capa transparente de reparación de acabado según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, caracterizada porque el polímero acrílico hidroxilo funcional tiene un índice hidroxilo de 45 mg KOH/g de polímero a 75 mg KOH/g de polímero.
- 40 8. Composición de capa transparente de reparación de acabado según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, caracterizada porque el primer polímero acrílico hidroxilo funcional se polimeriza a partir de monómeros que comprenden entre un 1% y un 25% en peso de una combinación de estireno, metacrilato de n-butilo y acrilato de n-butilo, con respecto al peso total de los monómeros polimerizados.
- 45 9. Composición de capa transparente de reparación de acabado según la reivindicación 8, caracterizada porque el primer polímero acrílico hidroxilo funcional se polimeriza a partir de monómeros que además comprenden entre un 0,25 y un 20% en peso de un éster acrílico o metacrílico con funcionalidad amina, con respecto al peso total de los monómeros polimerizados.
10. Composición de capa transparente de reparación de acabado según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9, caracterizada porque una solución del primer polímero acrílico hidroxilo funcional al 55% en peso en acetato de n-butilo tiene una viscosidad inferior o igual a aproximadamente 10 stokes a 25°C.
11. Composición de capa transparente de reparación de acabado según la reivindicación 9, caracterizada porque la solución del polímero acrílico hidroxilo funcional al 55% en peso en acetato de n-butilo tiene una viscosidad inferior o igual a aproximadamente 8,8 stokes a 25°C.
12. Composición de revestimiento de capa transparente multicomponente de reparación de acabado, que comprende
 - a. un primer componente que incluye una composición como se define en cualquiera de las reivindicaciones 1 a 11, y
 - b. un segundo componente que incluye un agente de endurecimiento.
13. Composición de revestimiento de capa transparente multicomponente de reparación de acabado según la reivindicación 12, caracterizada porque el agente de endurecimiento es reactivo frente al polímero acrílico hidroxilo funcional.

ES 2 421 130 T3

- 14.** Composición de revestimiento de capa transparente multicomponente de reparación de acabado según la reivindicación 12 o 13, caracterizada porque el polímero filmógeno es reactivo con el agente de endurecimiento.
- 15.** Método para reparar el acabado de un sustrato, que comprende los pasos de:
- 5 a. aplicar en el área deseada del sustrato una capa de una composición de capa base de reparación de acabado;
- b. dejar que la capa aplicada de la composición de capa base se seque; y
- c. aplicar sobre la capa de la composición de capa base una composición de capa transparente de reparación de acabado tal como se describe en cualquiera de las reivindicaciones 1 a 11.
- 10 **16.** Método según la reivindicación 15, caracterizado porque la composición de capa transparente de reparación de acabado es termoendurecible.
- 17.** Método según la reivindicación 15 o 16, caracterizado porque la composición de capa transparente de reparación de acabado comprende al menos un material reactivo con el polímero acrílico hidroxilo funcional.
- 15 **18.** Método según la reivindicación 17, caracterizado porque el material reactivo con el polímero acrílico hidroxilo funcional comprende isocianurato de diisocianato de hexametileno.
- 19.** Método según cualquiera de las reivindicaciones 15 a 18, caracterizado porque el sustrato es un automóvil o un componente de un automóvil.
- 20.** Sustrato de acabado reparado preparado según el método de cualquiera de las reivindicaciones 15 a 19.