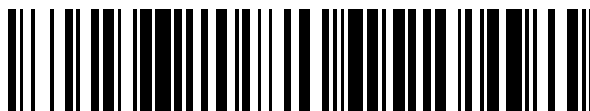


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 504 590**

51 Int. Cl.:

B05D 7/00 (2006.01)

C09D 5/08 (2006.01)

C09D 181/02 (2006.01)

C09D 175/16 (2006.01)

C08G 18/32 (2006.01)

C08G 18/81 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **27.05.2008 E 08827969 (0)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **16.07.2014 EP 2183060**

54 Título: **Revestimientos de multicapa apropiados para aplicaciones aeroespaciales**

30 Prioridad:

17.08.2007 US 840288

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

08.10.2014

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**IEZZI, ERICK B.;
BOWMAN, MARK P. y
WALTERS, DAVID N.**

74 Agente/Representante:

VALLEJO LÓPEZ, Juan Pedro

ES 2 504 590 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

Revestimientos de multicapa apropiados para aplicaciones aeroespaciales

5 **Campo de la invención**

La presente invención se refiere a revestimientos de multicapa apropiados para ser utilizados para pintar una aeronave. Más particularmente, la invención se refiere a un nuevo revestimiento de imprimación y a un revestimiento superior.

10

Antecedentes de la invención

Los revestimientos superficiales para aplicaciones aeroespaciales comprenden un revestimiento de imprimación y un revestimiento superior o de acabado. Debido a que el sustrato asociado a la mayoría de las aeronaves comerciales es aluminio incluyendo varias aleaciones de aluminio, el revestimiento de imprimación se debe adherir bien a estos sustratos, contiene inhibidores de corrosión que se comportan de manera eficaz sobre estos sustratos y la composición de revestimiento de imprimación debe ser compatible con el revestimiento superior aplicado con posterioridad. Las composiciones de imprimación son, en su mayoría, bien materiales curados térmicamente o bien materiales que se curan a temperatura ambiente tal como los basados en poliisocianatos. Las composiciones de imprimación requieren hornos para el curado, que son desventajosos con aeronaves grandes, y los últimos materiales no son respetuosos con el medio ambiente. Por tanto sería deseable proporcionar una composición de revestimiento de imprimación apropiada para su uso con aeronaves comerciales que se cure a temperatura ambiente y sea respetuosa con el medio ambiente.

15

20

25

El documento WO 00/64959 se refiere a una composición que comprende: un compuesto que comprende dos o más grupos olefínicamente insaturados que comprenden al menos una funcionalidad de retirada de electrones unida a un átomo de carbono del enlace insaturado; un compuesto que comprende al menos dos grupos funcionales mercapto y un catalizador y a un método para la aplicación de la composición y al uso de la composición como composición de revestimiento o un adhesivo.

30

Sumario de la invención

La presente invención proporciona una composición de imprimación apta para curado UV apropiada para su uso sobre sustratos de aluminio que comprende:

35

- (a) un polieno,
- (b) un politiol,
- (c) un inhibidor que inhibe la corrosión del sustrato de aluminio seleccionado entre compuestos que contienen cromo en el que el compuesto que contiene cromo está presente en cantidades de al menos 5 por ciento en peso de cromo basado en el peso de sólidos de la composición de imprimación; y
- (d) un fotoiniciador.

40

Además, la presente invención proporciona un proceso para aplicar y curar un revestimiento de multicapa sobre un sustrato que comprende;

45

- (a) aplicar a un sustrato de aluminio una composición de imprimación como se ha definido anteriormente
- (b) coalescer la composición para formar una película sustancialmente continua sobre el sustrato;
- (c) exponer la película a radiación UV para curar la película;
- (d) aplicar una segunda composición para formar una segunda película sustancialmente continua; y
- (e) curar la segunda película.

50

Descripción detallada de las realizaciones de la invención

De igual forma, debería entenderse que se pretende que cualquier intervalo numérico citado incluya todos los sub-intervalos subsumidos en el mismo. Por ejemplo, se pretende que un intervalo de "1" a "10" incluya los sub-intervalos entre (e incluyendo) el valor mínimo citado de 1 y el valor máximo citado de 10, es decir, que tiene un valor mínimo igual o mayor de 1 y un valor máximo igual o menor de 10.

55

En la presente solicitud, el uso del singular incluye el plural y el plural engloba el singular, a menos que se afirme específicamente lo contrario. Además, en la presente solicitud, el uso de "o" significa "y/o", a menos que se especifique lo contrario, incluso aunque "y/o" se pueda usar explícitamente en determinados casos.

60

También se pretende que el término "polímero" incluya copolímero y oligómero.

65 Acrílico y metacrílico se designan como (met)acrílico. De igual forma, alilo y metalilo se designan como (met)alilo.

Alifático y cicloalifático se designan como (ciclo)alifático.

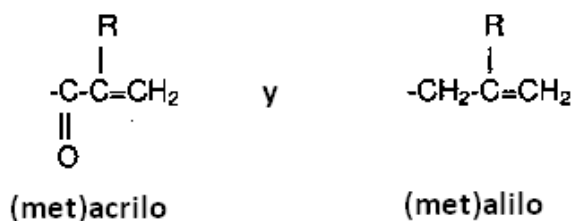
El término "aluminio" significa aluminio y aleaciones de aluminio, tales como aluminio aleado con cobre, cinc, manganeso, silicio o magnesio.

El término "radiación" significa radiación que genera radicales libres.

Los polienos apropiados para su uso en la presente invención son numerosos y pueden variar de forma amplia. Dichos polienos pueden incluir los que se conocen en la técnica. Ejemplos no limitantes de polienos apropiados pueden incluir los que vienen representados por medio de la fórmula:



en la que A es un resto orgánico, m es un número entero de al menos 2, y X es un resto olefínicamente insaturado y m es al menos 2, normalmente de 2 a 4. Ejemplos de X son grupos de la siguiente estructura:



en la que R está seleccionado entre H y un grupo orgánico, preferentemente metilo.

Los polienos pueden ser compuestos o polímeros que tienen en la molécula enlaces dobles olefínicos que son polimerizables por medio de exposición a la radiación. Ejemplos de dichos materiales son copolímeros (met)acrílicos con funcionalidad (met)acrílica, (met)acrilatos de resina epoxi, (met)acrilatos de poliéster, (met)acrilatos de poliéter, (met)acrilatos de poliuretano, (met)acrilatos de amina, (met)acrilatos de silicona y (met)acrilatos de melamina. La masa (M_n) molar media expresada en número de estos compuestos es preferentemente de 200 a 10.000. Preferentemente, la molécula contiene de media de 2 a 20 enlaces dobles olefínicos que son polimerizables por medio de exposición a la radiación. Se prefieren los (met)acrilatos de poliuretano y los (met)acrilatos de poliéster y se prefieren particularmente las mezclas. Se pueden usar los aglutinantes de forma individual o en forma de mezcla.

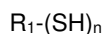
Ejemplos específicos de (met)acrilatos de poliuretano son los productos de reacción de poliisocianatos con (met)acrilato de hidroxialquilo y opcionalmente poliol. Ejemplos de isocianatos son diisocianatos aromáticos, (ciclo)alifáticos y ar(alifáticos). Ejemplos específicos incluyen diisocianato, diisocianato de tolueno, diisocianato de xilileno, diisocianato de 1,6-hexametileno y diisocianato de isoforona. Se pueden usar poliisocianatos de funcionalidad superior tales como triisocianatos. Ejemplos son isocianuratos de diisocianatos tales como los isocianuratos de diisocianato de isoforona y diisocianato de 1,6-hexametileno. Ejemplos de (met)acrilatos de hidroxialquilo son (met)acrilato de hidroxietilo y (met)acrilato de hidroxipropilo. Normalmente, se hace reaccionar el poliisocianato con el (met)acrilato de hidroxialquilo con una proporción equivalente de NCO/OH >1. Posteriormente, se hace reaccionar el producto de reacción resultante con un poliol para expandir la cadena del producto de reacción y consumir la funcionalidad NCO restante. Ejemplos de polioles apropiados son dioles tales como 1,4-butanodiol y 1,6-hexanodiol. Se pueden usar polioles de funcionalidad superior tales como trioles, por ejemplo, trimetilolpropano. Ejemplos de (met)acrilato de poliéster son tri(met)acrilato de glicerol, tri(met)acrilato de trimetilolpropano, tri(met)acrilato de pentaeritrol y tetra(met)acrilato de pentaeritrol. También se pueden usar (met)acrilatos de polioles alcoxilados tales como diacrilatos de diol propoxilado y se pueden usar como diluyentes reactivos en las formulaciones de revestimiento de imprimación.

Además, se pueden usar (met)acrilatos, compuestos de (met)alilo o polímeros, bien solos o en combinación con (met)acrilatos. Ejemplos de materiales de (met)alilo son poliuretanos y poliésteres que contienen grupos (met)alilo. Por ejemplo, productos de reacción 1,2-molar de diisocianato de 1,6-hexametileno y/o diisocianato de isoforona con el dialiléter de trimetilolpropano.

Según se usa en la presente memoria, la expresión "material con funcionalidad de poliol" o "politol" se refiere a materiales polifuncionales que contienen dos o más grupos funcionales de tiol (SH). Los materiales con funcionalidad de politol apropiados para su uso en la formación de la composición de imprimación apta para curado por radiación son numerosos y pueden variar de forma amplia. Dichos politioles pueden incluir los que se conocen en la técnica. Ejemplos no limitantes de materiales con funcionalidad de politol apropiada pueden incluir, pero sin

limitarse a, polioles que tienen al menos dos grupos tiol incluyendo compuestos y polímeros. El politol puede tener enlaces éter (-O-), enlaces de sulfuro (-S-), incluyendo enlaces de polisulfuro (-S_x-), en el que x es al menos 2, tal como de 2 a 4, y combinaciones de dichos enlaces.

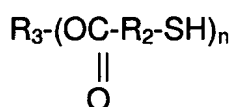
5 Los polioles para su uso en la presente invención incluyen, pero sin limitarse a, materiales de fórmula:



en la que R₁ es un resto orgánico polivalente y n es un número entero de al menos 2, normalmente de 2 a 6.

10 Ejemplos no limitantes de polioles apropiados incluyen, pero sin limitarse a, ésteres de ácidos que contienen tiol de fórmula HS-R₂-COOH en la que R₂ es un resto orgánico con compuestos de polihidroxi de estructura R₃-(OH)_n en la que R₃ es un resto orgánico y n es al menos 2, normalmente de 2 a 6. Estos componentes de pueden hacer reaccionar en condiciones apropiadas para proporcionar polioles que tienen la estructura general:

15



en la que R₂, R₃ y n son como se ha definido anteriormente.

20 Ejemplos de ácidos que contienen tiol son ácido tioglicólico (HS-CH₂-COOH), ácido α-mercaptopropiónico (HS-CH(CH₃)-COOH) y ácido β-mercaptopropiónico (HS-CH₂CH₂-COOH) con compuestos de polihidroxi tales como glicoles, trioles, tetraoles, pentaoles, hexaoles y sus mezclas. Otros ejemplos no limitantes de polioles apropiados incluyen, pero sin limitarse a, bis(tioglicolato) de etilen glicol, bis(β-mercaptopropionato) de etilen glicol, tri(tioglicolato) de trimetilolpropano, tris(β-mercaptopropionato) de trimetilolpropano, tetraquis (tioglicolato) de pentaeritritol y tetraquis (β-mercaptopropionato) de pentaeritritol y sus mezclas.

25

Normalmente, el polieno está presente en la composición de imprimación en cantidades de 80 a 98, más normalmente de 90 a 95 por ciento en peso, y el material de poliol está presente normalmente en cantidades de 2 a 20, más normalmente de 5 a 10 por ciento en peso. Los porcentajes en peso están basados en el peso total de polieno y politol.

30

La composición de imprimación contiene un fotoiniciador cuando se expone a radiación ultravioleta. Fotoiniciadores apropiados son, por ejemplo, los que absorben dentro del intervalo de longitud de onda de 190 a 600 nm.

35 Ejemplos de fotoiniciadores para sistemas de radiación son benzoína y derivados de benzoína, acetofenona, y derivados de acetofenona tales como, por ejemplo, 2,2-diacetoxifenona, benzofenona y derivados de benzofenona, tioxantona y derivados de tioxantona, antraquinona, 1-benzoilciclohexanol, compuestos de organofósforo tales como, por ejemplo, óxidos de acil fosfina. Los fotoiniciadores cuando están presentes se usan en cantidades de, por ejemplo, desde un 0,1 a un 7 % en peso, preferentemente de un 0,5 a un 5 % en peso, con referencia al peso de polieno y politol y fotoiniciadores. Los fotoiniciadores se pueden usar de forma individual o en combinación.

40

De manera opcional, las composiciones de imprimación contienen aditivos habituales que están presentes en dichas composiciones de revestimiento. Estos incluyen pigmentos colorantes, inhibidores de corrosión, agentes de control de reología, promotores de adhesión y cargas. Estos ingredientes opcionales están presentes en cantidades de hasta un 50, y preferentemente hasta un 40 por ciento en peso, basado en el peso de la composición de imprimación.

45

Según se usa en la presente memoria, el término "colorante" significa cualquier sustancia que imparte color y/o otra opacidad y/o otro efecto visual a la composición. El colorante se puede añadir al revestimiento en cualquier forma apropiada, tal como partículas discretas, dispersiones, disoluciones y/o escamas. Se puede usar un colorante sencillo o una mezcla de dos o más colorantes.

50

Colorantes de ejemplo incluyen pigmentos, colorantes y tintes, tales como los que se usan en la industria de pinturas y/o los listados en Dry Color Manufacturers Association (DCMA), así como también las composiciones de efectos especiales. Un colorante puede incluir, por ejemplo, un polvo sólido finamente dividido que es insoluble pero humectable en las condiciones de uso. Un colorante puede ser orgánico o inorgánico y puede ser aglomerado o no aglomerado. Los colorantes se pueden incorporar a los revestimientos por medio de molienda o mezcla simple. Los colorantes se pueden incorporar al revestimiento por medio de molienda, por medio del uso de un vehículo de molienda, cuyo uso resultará familiar al experto en la técnica.

60

Pigmentos de ejemplo y/o composiciones de pigmento incluyen, pero sin limitarse a, pigmento bruto de carbazol dioxazina, azo, monoazo, disazo, naftol AS, tipo sal (lacas), benzimidazolona, complejo metálico, isoindolinona,

isoindolina y ftalocianina policíclica, quinacridona, perileno, perinona, decetopirrol, pirrol, tioindigo, antraquinona, indantrona, antrapirimidina, falvantrona, pirantrona, antantrona, dioxazina, triarilcarbonio, pigmentos de quinoftalona, rojo de diceto pirrol, pirrol ("rojo de DPPBO") y sus mezclas. El término "pigmento" y la expresión "carga coloreada" se pueden usar de manera intercambiable.

5 Colorantes de ejemplo incluyen, pero sin limitarse a, los que están basados en disolvente tales como verde o azul ftalo, óxido de hierro, vanadato de bismuto, antraquinona, perileno y quinacridona.

10 Como se ha comentado anteriormente, el colorante puede estar en forma de una dispersión incluyendo, pero sin limitarse a, una dispersión de nanopartículas. Las dispersiones de nanopartículas pueden incluir uno o más colorantes de nanopartículas altamente dispersadas y/o partículas de colorante que producen un color visible deseado y/o opacidad y/o un efecto visual. Las dispersiones de nanopartículas pueden incluir colorantes tales como pigmentos o colorantes que tienen un tamaño de partícula de menos de 150 nm, tal como menos de 70 nm, o menos de 30 nm. Las nanopartículas se pueden producir por medio de molienda de pigmentos inorgánicos u orgánicos de materia prima con un medio de molienda que tiene un tamaño de partícula menor de 0,5 mm. Dispersiones de nanopartículas de ejemplo y métodos para prepararlas se identifican en la patente de Estados Unidos N^o. 6.875.800 B2. Se pueden producir las dispersiones de nanopartículas por medio de cristalización, precipitación, condensación en fase gas, y rozamiento químico (es decir, disolución parcial). Con el fin de minimizar la re-aglomeración de las nanopartículas dentro del revestimiento, se puede usar una dispersión de nanopartículas revestidas con resina. Según se usa en la presente memoria, una "dispersión de nanopartículas revestidas con resina" se refiere a una fase continua en la que se dispersan "micropartículas compuestas" discretas que comprenden una nanopartícula y un revestimiento de resina sobre la nanopartícula. Dispersiones de ejemplo de nanopartículas revestidas con resina y métodos para la preparación de las mismas se identifican en la solicitud de Estados Unidos N^o. 10/876.031 presentada el 24 de junio de 2004, y en la solicitud provisional de Estados Unidos N^o. 60/482.167, presentada el 24 de junio de 2003.

20 El inhibidor de corrosión para su uso sobre los sustratos de aluminio es un compuesto que contiene cromo, preferentemente cromato de estroncio. Normalmente, el compuesto que contiene cromo está presente en la composición en cantidades de al menos un 5, más normalmente de un 5 a un 50, y preferentemente de un 10 a un 40 por ciento en peso de cromo basado en peso de sólidos (pigmento y resina) de la composición de revestimiento.

30 La composición de imprimación usada en el contenido de acuerdo con la invención puede contener diluyentes tales como disolventes orgánicos y/o agua. No obstante, preferentemente las composiciones son de un 100 por ciento en sólidos. Ejemplos de disolventes orgánicos apropiados son alcoholes mono- y polihídricos, por ejemplo, etilen glicol y butanol, y éteres de glicol o ésteres, por ejemplo, éteres dialquílicos de dietilen glicol que contienen alquilo C₁ a C₆. Cuando están presentes, los diluyentes constituyen hasta un 50 por ciento en peso de la composición de imprimación basado en el peso de la composición.

40 La composición de revestimiento de imprimación se puede aplicar al sustrato por medio de técnicas convencionales tales como pulverización, cepillado, revestimiento por rodillos o inmersión. No obstante, se prefiere la pulverización. El sustrato al cual se aplica el revestimiento de imprimación es aluminio.

45 Una vez que se ha aplicado la composición de revestimiento al sustrato, se cura la capa de imprimación por medio de exposición a radiación UV.

50 Una clase de radiación actínica útil en la presente memoria es luz ultravioleta que normalmente se encuentra en la radiación emitida por el sol o por fuentes artificiales tales como lámparas solares de Tipo RS, lámparas de arco de carbono, lámparas de arco de xenón, lámparas de vapor de mercurio, lámparas de haluro de tungsteno y similares. Se puede usar la radiación ultravioleta de la manera más eficaz si la composición de polieno/politioil fotocurable contiene un acelerador de la velocidad de fotocurado apropiado. Se pueden ajustar los períodos de curado para que sean muy cortos y además económicamente rentables por medio de la elección apropiada de la fuente ultravioleta, acelerador de la velocidad de fotocurado y su concentración, temperatura y peso molecular, y funcionalidad de grupo reactivo del polieno y el politioil. Los períodos de curado desde 1 segundo hasta 15 minutos resultan típicos.

55 Preferentemente, por motivos de seguridad, se prefiere radiación ultravioleta de baja energía que cae dentro del intervalo de longitud de onda de 200-400 nanómetros. Preferentemente, la proporción de contenido de UV-B con respecto a contenido de UV-A es de 1:1 o menos.

60 Normalmente, el espesor (espesor de película seca) del revestimiento de imprimación es de 17,8 a 38,1, preferentemente de 20,3 a 27,9 micrómetros.

65 Una vez que se ha aplicado el revestimiento de imprimación al sustrato y se ha curado, se aplica una composición de revestimiento superior a la imprimación curada. La composición de revestimiento superior puede ser cualquiera de las composiciones de revestimiento superior que se conocen bien para su uso en aplicaciones aeroespaciales. Normalmente, estos materiales son polioles poliméricos tales como los preparados a partir de monómeros de polimerización etilénicamente insaturados incluyendo monómeros etilénicamente insaturados que contienen grupos

de hidrógeno activo tales como grupos hidroxilo. Estos polímeros se conocen de manera convencional como polímeros acrílicos que contienen hidroxilo. Ejemplos de otros polioles poliméricos apropiados son polioles de poliéster y polioles de poliéter. Los polioles poliméricos se usan en combinación con agentes de curado de poliisocianato. Tanto el poliol polimérico como el poliisocianato se preparan preferentemente a partir de materiales (ciclo)alifático. Otras composiciones de revestimiento superior están basadas en poliepóxidos en combinación con agentes de curado de poliamina. Una vez más, se prefieren todos los sistemas (ciclo)alifáticos.

La composición de revestimiento superior contiene aditivos bien conocidos en la técnica de revestimientos para aplicaciones de revestimiento superior aeroespacial tal como pigmentos colorantes, plastificantes, cargas, promotores de adhesión y catalizadores.

Ejemplos de revestimientos superiores son los que se encuentran disponibles comercialmente a partir de PRC-DeSoto International, Inc. con el nombre comercial de DESOTHANE; en SherwinWilliams Company con los nombres comerciales de JETGLO y ACRYGLO; y en Akzo Nobel Aerospace Coatings con el nombre comercial de AEROWAVE. Se aplica el revestimiento superior al revestimiento de imprimación por medio de técnicas convencionales tales como pulverización, cepillado o revestimiento de rodillos. Preferentemente, el revestimiento superior se aplica por medio de pulverización. Normalmente, el revestimiento superior se aplica a temperatura ambiente de 10-40 °C. El espesor de película seca varía de 1,5 a 3,0 (de 38 a 76), preferentemente de 1,7 a 2,5 (de 43 a 64) milésimas de pulgada (micrómetros) en espesor de película seca.

Ejemplos

Se pretende que los siguientes ejemplos ilustren la invención, y no deberían interpretarse como limitantes de la invención en modo alguno. Todas las partes y porcentajes están en peso a menos que se indique lo contrario.

Los siguientes ejemplos muestran la preparación de varias formulaciones de imprimación y la aplicación a sustratos de aluminio. Las imprimaciones estaban basadas en polienos y politioles en cantidades variables y contenían cromato de estroncio y otros pigmentos en varias cantidades. Se curaron los revestimientos por medio de la exposición a radiación UV y se evaluó la adhesión, resistencia frente a la corrosión, flexibilidad, dureza y brillo de los revestimientos curados como se presenta en los ejemplos siguientes. Se revistió en la parte superior una de las imprimaciones curadas con un revestimiento superior aeroespacial disponible en PPG Industries.

Polieno

Ejemplo A

Se preparó un material acrílico de uretano por medio de adición de 1730,7 g de un poliisocianato (Desmodur Z 4470 BA; Bayer Material Science), 1,52 g de dilaurato de dibutilestano, 3,21 g de IONOL y 7,1 g de trifenilfosfito a un matraz de fondo redondo, posteriormente se calentó hasta 69 °C bajo nitrógeno. Una vez que se alcanzó la temperatura, se añadieron lentamente 393,1 g de diacrilato de neopentil glicol propoxilado (SR-9003, Sartomer) y 391,1 g de 2-hidroxietilacrilato durante un período de 45 minutos, al tiempo que se mantenía la temperatura por debajo de 75 °C. Una vez completada, se calienta la reacción a 80 °C durante 1 hora. A continuación, se añadieron 99 g de 1,6-hexanodiol (a 80 °C) y se mantuvo la reacción a la misma temperatura hasta que hubo reaccionado todo el isocianato. Finalmente, se añadieron 339,5 g de SR-9003, y 340,1 g de acetato de terc-butilo, y se dejó enfriar la reacción.

Politioles

Ejemplo B

Tris(3-mercaptopropionato) de trimetilolpropano

Ejemplo C

Tetraquis(3-mercaptopropionato) de pentaeritritol

Ejemplo 1

Revestimientos aptos para curado por radiación con pigmento de cromato de estroncio

Se preparó una fórmula de pigmento de un 10 % en peso por medio de mezcla de 40,82 g de resina de acrilato de uretano del Ejemplo A, 2,87 g de diluyente con funcionalidad de acrilato (SR 9003; Sartomer), 0,24 g de agente humectante y dispersante (Disperbyk-110; Byk Chemie), 4,11 g de cromato de estroncio (Strontium Chromate 177; Wayne Pigment Corporation) y 3,70 g de acetato de terc-butilo. Se agitó mecánicamente la mezcla durante 2-3 horas con 100 g de perlas de circoa, posteriormente se filtró a través de filtro cónico para dar lugar a una pasta pigmentada. Se añadió a la pasta: 4,44 g de un promotor de adhesión con funcionalidad de acrilato (CD 9050;

Sartomer), 29,8 g de una solución de fotoiniciador de un 10 % en peso (Irgacure 819; Ciba Specialty Chemicals) en acetona, y 2,82 g de tiol trifuncional del Ejemplo B.

5 Se pulverizó la fórmula anteriormente mencionada, usando una pistola de HVLP, sobre paneles desnudos de Aluminio 2024 T3 y paneles de Al 2024 T3 Alodine 1200 pre-tratados. Se prepararon paneles de Al desnudos por medio de lijado en húmedo con papel de lija 400, lavado con agua, seguido de frotado con acetona. Se permitió la aplicación instantánea de la fórmula pulverizada durante 5 minutos, seguido de un curado de 5 minutos con una lámpara H&S Autoshot 400 UV-A a 10 pulgadas (25,4 cm) del sustrato. Se pulverizó la fórmula para proporcionar una película curada con 1-1,5 milésimas de pulgada (25,4-38,1 micrómetros) de espesor de película seca (DFT). El revestimiento demostró una superficie libre de adherencia tras 5 minutos de exposición UV-A. Esta fórmula estaba basada en una proporción de 0,2:1 de tiol:eno.

Se prepararon las fórmulas que contenían un 20, 30 y 40 % en peso de pigmento de forma similar.

15 Se llevaron a cabo los ensayos físicos menos de 1 hora después de que los revestimientos experimentaran curado. Los revestimientos mostraron una adhesión excelente al aluminio desnudo, y una adhesión de moderada a excelente a aluminio Alodine 1200 pretratado. Se determinó la adhesión por medio de trama cruzada de cuadrados de 10x10 (una modificación de ASTM D3359).

20 **Ejemplo 2**

Revestimientos aptos para curado con pigmentos de cromato de estroncio, dióxido de titanio y óxido de hierro negro

25 Se preparó una fórmula de pigmento de un 35 % en peso por medio de mezcla de 44,58 g de resina de acrilato de uretano del Ejemplo A, 3,14 g de diluyente con funcionalidad de acrilato (SR9003; Sartomer), 1,27 g de agente humectante y dispersante (Disperbyk-110; Byk Chemie), 18,65 g de cromato de estroncio (Strontium Chromate 177; Wayne Pigment Corporation), 3,26 g de dióxido de titanio, 0,16 g de óxido de hierro negro y 9,23 g de acetato de terc-butilo. Se agitó mecánicamente la mezcla durante 2-3 horas con 100 g de perlas de circoa, posteriormente se filtró a través de un filtro cónico para proporcionar una pasta pigmentada. Se añadió a la pasta: 4,92 g de un promotor de adhesión con funcionalidad de acrilato (CD 9050; Sartomer), 32,54 g de una solución de un 10 % en peso de un fotoiniciador (Irgacure 819; Ciba Specialty Chemicals) en acetona, y 3,09 g del tiol trifuncional del Ejemplo B. Esta fórmula estuvo basada en una proporción de tiol:eno de 0,2:1.

35 Se pulverizó la fórmula anteriormente mencionada, usando una pistola de HVLP, sobre paneles desnudos de Aluminio 2024 T3 y paneles de Aluminio 2024 T3 de Alodine 1200 pre-tratados. Se prepararon paneles de Al desnudos por medio de lijado en húmedo con papel de lija 400, lavado con agua, seguido de frotado con acetona. Se permitió la aplicación instantánea de la fórmula pulverizada durante 5 minutos, seguido de un curado de 5 minutos con una lámpara H&S Autoshot 400 UV-A a 10 pulgadas (25,4 cm) del sustrato. Se pulverizó la fórmula para proporcionar una película curada con 1,2-1,4 milésimas de pulgada (30,5-35,6 micrómetros) de espesor de película seca (DFT). El revestimiento demostró una superficie libre de adherencia tras 5 minutos de exposición UV-A.

40 Se prepararon las fórmulas que contenían un 30, 40 y 45 % en peso de pigmento de forma similar, aunque las dos últimas no fueron aptas para pulverizado debido a la formación de gel del pigmento.

45 Se llevaron a cabo los ensayos físicos menos de 1 hora después de que los revestimientos experimentaran curado. Los revestimientos aptos para pulverización (un 30 y un 35 % en peso) mostraron una adhesión excelente al aluminio desnudo.

50 Se rayaron los revestimientos de un 30 y un 35 % en peso y se sometieron a ensayos de corrosión por pulverización de sal durante 500 horas de acuerdo con ASTM D117. Tras este período se observó una pequeña cantidad de corrosión en la raya de la muestra PWC 30 (concentración en peso de pigmento), mientras que la muestra de PWC 35 no mostró corrosión o formación de burbujas nula.

55 **Ejemplo 3**

Revestimientos aptos para curado por UV con pigmentos de cromato de estroncio, dióxido de titanio, negro de carbono y sílice cristalina.

60 Se preparó una fórmula de pigmento de un 49,9 % en peso por medio de mezcla de 39,19 de resina de acrilato de uretano del Ejemplo A, 2,76 g de diluyente con funcionalidad de acrilato (SR 9003; Sartomer), 2,77 g de agente humectante y dispersante (Disperbyk-110; Byk Chemie), 16,92 g de cromato de estroncio (Strontium Chromate 177; Wayne Pigment Corporation), 2,96 g de dióxido de titanio, 0,04 g de negro de carbono, 16,92 g de sílice cristalina (MIN-U-SIL 5; U.S. Silica) y 9,62 g de acetato de terc-butilo. Se agitó mecánicamente la mezcla durante 2-3 horas con 100 g de perlas de circoa, posteriormente se filtró a través de un filtro cónico para dar una pasta pigmentada. Se añadió a la pasta: 4,41 g de un promotor de adhesión con funcionalidad de acrilato (CD 9050; Sartomer), 28,61 g de

una solución de un 10 % en peso de un fotoiniciador (Irgacure 819; Ciba Specialty Chemicals) en acetona, y 2,71 g del tiol trifuncional del Ejemplo B. Esta fórmula estuvo basada en una proporción de tiol:eno de 0,2:1.

5 Se pulverizó la fórmula anteriormente mencionada, usando una pistola de HVLP, sobre paneles desnudos de Aluminio 2024 T3. Se prepararon los paneles de Al desnudos por medio de lijado en húmedo con papel de lija 400, lavado con agua, seguido de frotado con acetona. Se permitió la aplicación instantánea de la fórmula pulverizada durante 5 minutos, seguido de un curado de 5 minutos con una lámpara H&S Autoshot 400 UV-A a 10 pulgadas (25,4 cm) del sustrato. Se pulverizó la fórmula para proporcionar una película curada con 1,3-1,8 milésimas de pulgada (33-45,7 micrómetros) de espesor de película seca (DFT). El revestimiento demostró una superficie libre de adherencia tras 5 minutos de exposición UV-A.

10 Se prepararon las fórmulas que contenían un 38,07, 40,86, 43,41, 45,72 y 47,91 % en peso de pigmento de forma similar.

15 Se llevaron a cabo los ensayos físicos menos de 24 horas después de que los revestimientos experimentaran curado. Todos los revestimientos mostraron una adhesión excelente al aluminio desnudo, además de mostrar una fisuración nula cuando se sometieron a plegado en Mandril Cónico (ASTM D522). Posteriormente, se calificó la flexibilidad de los revestimientos por medio de inspección visual del revestimiento en cuanto a fisuración en una escala de 0 a 10. Una puntuación de cero indica que no existe fisuración. Una puntuación de diez indica una fisuración amplia.

Ejemplo 4

25 **Un revestimiento apto para curado UV con pigmentos de cromato de estroncio, dióxido de titanio y negro de carbono, pero con un nivel bajo de tiol**

30 Se preparó una fórmula de pigmento de un 35,75 % en peso por medio de mezcla de 42,45 de resina de acrilato de uretano del Ejemplo A, 2,99 g de diluyente con funcionalidad de acrilato (SR 9003; Sartomer), 1,63 g de agente humectante y dispersante (Disperbyk-110; Byk Chemie), 17,96 g de cromato de estroncio (Strontium Chromate 177; Wayne Pigment Corporation), 3,14 g de dióxido de titanio, 0,04 g de negro de carbono y 8,55 g de acetato de terc-butilo. Se agitó mecánicamente la mezcla durante 2-3 horas con 100 g de perlas de circoa, posteriormente se filtró a través de un filtro cónico para dar una pasta pigmentada. Se añadió a la pasta: 4,58 g de un promotor de adhesión con funcionalidad de acrilato (CD 9050; Sartomer), 30,44 g de una solución de un 10 % en peso de un fotoiniciador (Irgacure 819; Ciba Specialty Chemicals) en acetona, y 1,84 g del tiol trifuncional del Ejemplo B. Esta fórmula estuvo basada en una proporción de tiol:eno de 0,12:1.

40 Se pulverizó la fórmula anteriormente mencionada, usando una pistola de HVLP, sobre paneles desnudos de Aluminio 2024 T3. Se prepararon los paneles de Al desnudos por medio de lijado en húmedo con papel de lija 400, lavado con agua, seguido de frotado con acetona. Se permitió la aplicación instantánea de la fórmula pulverizada durante 5 minutos, seguido de un curado de 5 minutos con una lámpara H&S Autoshot 400 UV-A a 10 pulgadas (25,4 cm) del sustrato. Se pulverizó la fórmula para proporcionar una película curada con 0,9-1,3 milésimas de pulgada (22,9-33 micrómetros) de espesor de película seca (DFT). El revestimiento demostró una superficie libre de adherencia tras 5 minutos de exposición UV-A.

45 Se llevaron a cabo los ensayos físicos menos de 24 horas después de que los revestimientos experimentaran curado. El revestimiento mostró una adhesión excelente al aluminio desnudo, además de mostrar una fisuración nula cuando se sometió a plegado en Mandril Cónico.

Ejemplo 5

50 **Revestimientos aptos para curado UV usando pigmentos de cromato de estroncio, dióxido de titanio, negro de carbono y sílice amorfa**

55 Se preparó una fórmula de pigmento de un 45,72 % en peso por medio de mezcla de 34,11 de resina de acrilato de uretano del Ejemplo A, 2,40 g de diluyente con funcionalidad de acrilato (SR 9003; Sartomer), 2,07 g de agente humectante y dispersante (Disperbyk-110; Byk Chemie), 14,64 g de cromato de estroncio (Strontium Chromate 177; Wayne Pigment Corporation), 2,56 g de dióxido de titanio, 0,03 g de negro de carbono, 9,72 g de sílice amorfa (Gasil IJ35; INEOS Silicas) y 16,0 g de acetato de terc-butilo. Se agitó mecánicamente la mezcla durante 2-3 horas con 100 g de perlas de circoa, posteriormente se filtró a través de un filtro cónico para dar una pasta pigmentada. Se añadió a la pasta: 3,82 g de un promotor de adhesión con funcionalidad de acrilato (CD 9050; Sartomer), 24,9 g de una solución de un 10 % en peso de un fotoiniciador (Irgacure 819; Ciba Specialty Chemicals) en acetona, y 2,36 g del tiol trifuncional del Ejemplo B, y 2,50 g de acetona. Esta fórmula contenía una proporción de tiol:eno de ~ 0,2:1.

65 Se pulverizó la fórmula anteriormente mencionada, usando una pistola de HVLP, sobre paneles desnudos de Aluminio 2024 T3. Se prepararon los paneles de Al desnudos por medio de lijado en húmedo con papel de lija 400, lavado con agua, seguido de frotado con acetona. Se permitió la aplicación instantánea de la fórmula pulverizada

durante 5 minutos, seguido de un curado de 5 minutos con una lámpara H&S Autoshot 400 UV-A a 10 pulgadas (25,4 cm) del sustrato. Se pulverizó la fórmula para proporcionar una película curada con 1-1,3 milésimas de pulgada (25,4-33 micrómetros) de espesor de película seca (DFT). El revestimiento demostró una superficie libre de adherencia tras 5 minutos de exposición UV-A.

5 Se prepararon las fórmulas que contenían un 40,89, 41,45, 43,41, 47,92 y 49,91 % en peso de pigmento de forma similar.

10 Se llevaron a cabo los ensayos físicos menos de 24 horas después de que los revestimientos experimentaran curado. Todos los revestimientos, excepto el de la muestra PWC 49,91, mostraron una adhesión excelente al aluminio desnudo, fueron extremadamente flexibles (fisuración de nula a pequeña durante el plegado de Mandril Cónico), y fueron altamente resistentes frente a disolventes (más de 100 MEK de frotado doble), es decir, se mojó la prenda en etil metil cetona con frotados de haz y envés de los dedos. Los revestimientos con niveles menores de sílice amorfa proporcionaron películas más duras, es decir, de 145 a 169 de dureza de péndulo (König), de acuerdo con ASTM D4366, mientras que las muestras con niveles elevados proporcionaron números brillo a 60° menores usando un medidor de brillo Modelo GC-9095 de Gardner Laboratory, Inc.

Ejemplo 6

20 **Revestimientos aptos para curado UV con pigmentos de cromato de estroncio, dióxido de titanio, negro de carbono y sílice amorfa. Se colocó un revestimiento superior sobre los revestimientos con un revestimiento de poliuretano aeroespacial comercial.**

25 Se preparó una fórmula de pigmento de un 44,41 % en peso por medio de mezcla de 33,58 de resina de acrilato de uretano del Ejemplo A, 2,36 g de diluyente con funcionalidad de acrilato (SR 9003; Sartomer), 1,85 g de agente humectante y dispersante (Disperbyk-110; Byk Chemie), 14,36 g de cromato de estroncio (Strontium Chromate 177; Wayne Pigment Corporation), 2,69 g de dióxido de titanio, 0,03 g de negro de carbono, 8,36 g de sílice amorfa (Gasil IJ35; INEOS Silicas) y 12,0 g de acetato de terc-butilo. Se agitó mecánicamente la mezcla durante 2-3 horas con 100 g de perlas de circoa, posteriormente se filtró a través de un filtro cónico para dar una pasta pigmentada. Se
30 añadió a la pasta: 3,58 g de un promotor de adhesión con funcionalidad de acrilato (CD 9050; Sartomer), 12,24 g de una solución de un 10 % en peso de un fotoiniciador (Irgacure 819; Ciba Specialty Chemicals) en acetona, y 2,33 g del tiol trifuncional del Ejemplo B. Esta fórmula contenía una proporción de tiol:eno de ~ 0,19:1.

35 Se pulverizó la fórmula anteriormente mencionada, usando una pistola de HVLP, sobre paneles desnudos de Aluminio 2024 T3. Se prepararon los paneles de Al desnudos por medio de lijado en húmedo con papel de lija 400, lavado con agua, seguido de frotado con acetona. Se permitió la aplicación instantánea de la fórmula pulverizada durante 5 minutos, seguido de un curado de 5 minutos con una lámpara H&S Autoshot 400 UV-A a 10 pulgadas (25,4 cm) del sustrato. Se pulverizó la fórmula para proporcionar una película curada con 0,95-1,13 milésimas de pulgada (24,13-28,71 micrómetros) de espesor de película seca (DFT). El revestimiento demostró una superficie
40 libre de adherencia tras 5 minutos de exposición UV-A.

Se prepararon las fórmulas que contenían un 43,07 y 45,37 % en peso de pigmento de forma similar.

45 Se llevaron a cabo los ensayos físicos menos de 24 horas después de que los revestimientos experimentaran curado. Todos los revestimientos mostraron una adhesión excelente al aluminio desnudo, fueron extremadamente flexibles (fisuración pequeña durante el plegado de Mandril Cónico), produjeron películas duras (dureza de lapicero 4H-5H) y también proporcionar excelente adhesión con cero formación de burbujas tras una inmersión de 24 horas en agua desionizada a temperatura ambiente.

50 Se revistieron en la parte superior los paneles separados de los revestimientos curados con un revestimiento superior de poliuretano 2K PRC-Desoto (PPG Aerospace), CA 8214/F36173 (gris liso) y se dejó curar durante 3 días en condiciones ambientales (~ 77 F y ~ un 50 % de humedad relativa). El espesor de película seca (DFT) del revestimiento superior varió de 2-2,5 milésimas de pulgada (50,8-63,5 micrómetros).

55 Las muestras con revestimiento superior mostraron excelente adhesión entre los revestimientos (entre la imprimación y el revestimiento superior), al tiempo que mostró una adhesión de buena a excelente al sustrato de aluminio. Cuando se somete a plegado en Mandril Cónico, los revestimientos mostraron fisuración o deslaminado nulo. Estas muestras también son altamente resistentes a disolventes (más de 100 MEK de frotado doble).

60

Ejemplo 7

Revestimientos aptos para curado UV con pigmentos de cromato de estroncio, dióxido de titanio, negro de carbono y sílice amorfa. Cada muestra contenía un monómero diferente con funcionalidad de tiol. Se preparó una muestra que carecía de monómero de tiol con fines comparativos.

Se preparó una fórmula de pigmento de un 44,18 % en peso por medio de mezcla de 33,26 de resina de acrilato de uretano del Ejemplo A, 2,72 g de diluyente con funcionalidad de acrilato (SR 9003; Sartomer), 2,82 g de agente humectante y dispersante (Disperbyk-110; Byk Chemie), 16,53 g de cromato de estroncio (Strontium Chromate 177; Wayne Pigment Corporation), 3,09 g de dióxido de titanio, 0,04 g de negro de carbono, 9,62 g de sílice amorfa (Gasil IJ35; INEOS Silicas) y 15,54 g de acetato de terc-butilo. Se agitó mecánicamente la mezcla durante 2-3 horas con 100 g de perlas de circoa, seguido de adición de 12,69 g de acetona y posteriormente se filtró a través de un filtro cónico para dar una pasta pigmentada. Se añadió a la pasta: 1,41 g de un fotoiniciador (Irgacure 819; Ciba Specialty Chemicals), 4,12 g de un promotor de adhesión con funcionalidad de acrilato (CD 9050; Sartomer) y 2,68 g del tiol trifuncional del Ejemplo B. Esta fórmula contenía una proporción de tiol:eno de 0,18:1.

Se pulverizó la fórmula anteriormente mencionada, usando una pistola de HVLP, sobre paneles desnudos de Aluminio 2024 T3. Se prepararon los paneles de Al desnudos por medio de lijado en húmedo con papel de lija 400, lavado con agua, seguido de frotado con acetona. Se permitió la aplicación instantánea de la fórmula pulverizada durante 5 minutos, seguido de un curado de 5 minutos con una lámpara H&S Autoshot 400 UV-A a 10 pulgadas (25,4 cm) del sustrato. Se pulverizó la fórmula para proporcionar una película curada con 0,8-1,1 milésimas de pulgada (20,3-27,9 micrómetros) de espesor de película seca (DFT). El revestimiento demostró una superficie libre de adherencia tras 5 minutos de exposición UV-A.

Se prepararon fórmulas que contenían bien un monómero de tiol con cuatro funcionalidades del Ejemplo C o bien sin monómero de tiol de manera similar. Todas esas muestras con tiol contenían una proporción de tiol:eno de 0,18:1.

Se llevaron a cabo ensayos físicos menos de 1 hora después de que se curaran los revestimientos. Los revestimientos con monómero de tiol con tres o cuatro funcionalidades presentaron una adhesión excelente a aluminio desnudo, mientras que la muestra que no contenía tiol únicamente presentó una adhesión moderada. Los revestimientos con tres y cuatro tioles funcionales fueron extremadamente flexibles (fisuración nula durante un plegado en Mandril Cónico), produjeron películas duras (durezas de lapicero 4 H y Konig 110) y también demostraron buena resistencia química (100 + MEK frotados dobles). La muestra que no contenía tiol produjo una película más blanda que fue significativamente menos resistente a sustancias químicas.

REIVINDICACIONES

1. Una composición de imprimación apta para curado UV apropiada para su uso sobre sustratos de aluminio, que comprende:
- 5 (a) un polieno,
(b) un politiol,
(c) un inhibidor que inhibe la corrosión del sustrato de aluminio seleccionado entre compuestos que contienen cromo, en donde el compuesto que contiene cromo está presente en cantidades de al menos 5 por ciento en peso de cromo basado en el peso de sólidos de la composición de imprimación; y
10 (d) un fotoiniciador.
2. La composición de imprimación de la reivindicación 1, en la que el compuesto que contiene cromo está presente en cantidades de un 5 a un 50 por ciento en peso de cromo, basado en el peso de sólidos de la composición de imprimación.
- 15 3. La composición de imprimación de la reivindicación 1 que comprende:
- (a) un (met)acrilato de poliuretano que contiene al menos 2 grupos (met)acrilato por molécula;
20 (b) un politiol;
(c) cromato de estroncio en cantidades de un 10 a un 40 por ciento en peso de cromo basado en el peso de sólidos de la composición de imprimación.
4. Un proceso para aplicar y curar un revestimiento de multicapa sobre un sustrato, que comprende:
- 25 (a) aplicar a un sustrato de aluminio una composición de imprimación de acuerdo con la reivindicación 1
(b) coalescer la composición para formar una película sustancialmente continua sobre el sustrato;
(c) exponer la película a radiación UV para curar la película;
(d) aplicar una segunda composición a la película curada de la etapa (c);
30 (e) coalescer la segunda composición para formar una segunda película sustancialmente continua;
(f) curar la segunda película.
5. El proceso de la reivindicación 4, en el que la composición de la etapa (a) se aplica directamente al sustrato de aluminio o a un sustrato de aluminio que se ha pretratado con una composición de inhibición de la corrosión.
- 35 6. El proceso de la reivindicación 4 en el que el polieno tiene la fórmula estructural $A-(X)_m$ en la que A es un resto orgánico, que contiene preferentemente grupos seleccionados entre éster y uretano; X es un resto olefínicamente insaturado, preferentemente seleccionado entre $-C(O)CR=CH_2$ en donde R es hidrógeno o metilo y m es al menos 2.
- 40 7. El proceso de la reivindicación 6, en el que A procede de un poliisocianato.
8. El proceso de la reivindicación 6, en el que $A-(X)_m$ está seleccionado entre (met)acrilato de poliuretano, un (met)acrilato de poliéster y una mezcla de (met)acrilato de poliuretano y (met)acrilato de poliéster.
- 45 9. El proceso de la reivindicación 6, en el que m es de 2 a 4.
10. El proceso de la reivindicación 4, en el que el poliol tiene la fórmula estructural $R-(SH)_n$, en la que R es un resto orgánico y n es al menos 2, preferentemente de 2 a 4, en donde R contiene preferentemente grupos éster o preferentemente procede de un poliol.
- 50 11. El proceso de la reivindicación 10, en el que el poliol es el producto de reacción de un ácido orgánico con funcionalidad de tiol y un poliol.
12. El proceso de la reivindicación 4, en el que el polieno está presente en la composición de imprimación en cantidades de un 80 a un 98 por ciento en peso y el politiol está presente en cantidades de un 2 a un 20 por ciento en peso; los porcentajes en peso están basados en el peso de polieno y politiol, o en el que el polieno está presente en la composición de imprimación en cantidades de un 90 a un 95 por ciento en peso y el politiol está presente en cantidades de un 5 a un 10 por ciento en peso; estando los porcentajes en peso basados en el peso de polieno y politiol.
- 55 60 13. El proceso de la reivindicación 4, en el que el inhibidor de corrosión es cromato de estroncio.
14. El proceso de la reivindicación 4, en el que la película formada en la etapa (c) se expone a radiación ultravioleta que cae dentro del intervalo de longitud de onda de 200-400 nanómetros, siendo preferentemente la proporción de contenido UV-B con respecto a contenido UV-A de la radiación de 1:1 o menos.
- 65