(19) OFICINA ESPAÑOLA DE PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

(11) Número de publicación: **2 602 085**

(51) Int. CI.:

C09D 5/00 (2006.01)

(12) TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA T3

(96) Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **01.08.2008 E 14001700 (5)**

(97) Fecha y número de publicación de la concesión europea: **05.10.2016 EP 2767564**

(54) Título: **Composición de revestimiento transparente**

(30) Prioridad:

17.08.2007 US 840300

(45) Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
17.02.2017

(73) Titular/es:

PPG INDUSTRIES OHIO INC. (100.0%)
3800 West 143rd Street
Cleveland, OH 44111, US

(72) Inventor/es:

THOMAS, STEPHEN J. y
BOWMAN, MARK P.

(74) Agente/Representante:

VALLEJO LÓPEZ, Juan Pedro

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín Europeo de Patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre Concesión de Patentes Europeas).

DESCRIPCIÓN

Composición de revestimiento transparente

Campo de la invención

La presente invención se refiere a composiciones de revestimiento transparente que son útiles en revestimientos de multi-capa tal como revestimientos compuestos de terminación transparentes de revestimiento de base coloreado, en los cuales el revestimiento de base procede de una composición de revestimiento de base acuosa. Los revestimientos de multi-capa son útiles en las aplicaciones de acabado para automóviles.

Antecedentes de la invención

Los revestimientos de multi-capa para su uso sobre superficies de automóviles y camiones se conocen bien en la técnica. Inicialmente, dichas composiciones tenían una base de disolvente orgánico. No obstante, a medida que la normativa ambiental se ha vuelto más estricta, los sistemas de base acuosa y los sistemas basados en disolvente orgánico de alto contenido de sólidos han incrementado su popularidad. No obstante, dichos revestimientos normalmente requieren el calentamiento para lograr las propiedades físicas y químicas deseadas. Esto ha supuesto problemas particulares en el mercado de acabado de automóviles cuando no se usan hornos de curado, y los revestimientos para aplicaciones de acabado para automóviles deben lograr las propiedades físicas y químicas necesarias a temperatura ambiente. En la solicitud pendiente de tramitación N.º Serie PCT/US2008/071867, presentada en fecha con la presente memoria, se divulga una composición de revestimiento transparente apta para curado por radiación basada en un polieno y un politiol. Dichas composiciones se pueden formular como composiciones de elevado contenido de sólidos y se pueden usar sobre revestimientos de base acuosa y de base de disolvente orgánico. Desafortunadamente, el rendimiento sobre revestimientos de base acuosa con frecuencia es menor que el deseado. Se cree que el revestimiento procedente del revestimiento de base acuosa contiene humedad residual que afecta negativamente a la resistencia a la humedad del revestimiento de multi-capa.

Sumario de la invención

La presente invención proporciona un proceso para formar un revestimiento de multi-capa sobre un sustrato que comprende:

(a) depositar un revestimiento de base acuosa que confiere color
(b) depositar una composición de revestimiento de terminación funcional de isocianato que comprende:

(i) un polieno, y
(ii) un politiol;

procediendo la funcionalidad de isocianato de un componente por separado o de un polieno con funcionalidad de isocianato;
(c) exponer la capa de revestimiento de terminación transparente a radiación para curar la capa de revestimiento de terminación transparente.

Preferentemente, la composición de revestimiento de terminación transparente comprende:

(a) un polieno con funcionalidad de isocianato, y
(b) un politiol.

Descripción detallada de realizaciones de la invención

Para los fines de la siguiente descripción detallada, se entiende que la invención puede asumir diversas variaciones alternativas y secuencias de etapa, excepto cuando se especifique expresamente lo contrario. Además, en cualesquiera de los ejemplos de operación, o cuando se indique lo contrario, se entiende que todos los números que, por ejemplo, expresan cantidades de ingredientes usados en la memoria descriptiva y las reivindicaciones están modificados en todos los casos por el término “aproximadamente”. Por consiguiente, a menos que se indique lo contrario, los parámetros numéricos explicados en la siguiente memoria descriptiva y las reivindicaciones adjuntas son aproximaciones que pueden variar dependiendo de las propiedades deseadas a obtener por medio de la presente invención. Al final, y no como un intento de limitar la aplicación de la doctrina de equivalentes al alcance de las reivindicaciones, cada parámetro numérico debería al menos interpretarse a la luz del número presentado de dígitos significativos y por medio de aplicación de técnicas comunes de redondeo. Independientemente de que los intervalos numéricos y los parámetros que explican el amplio alcance de la invención son aproximaciones, los valores numéricos explicados en los ejemplos específicos se presentan de la manera más precisa posible. Cualquier valor numérico, no obstante, contiene inherentemente determinados errores que necesariamente son el resultado de la variación convencional encontrada en sus respectivas mediciones de ensayo.

También, 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 todos los sub-intervalos (e incluya) el citado valor mínimo de 1 y el citado valor máximo de 10, es decir, que tenga un valor mínimo igual o mayor que 1 y un valor máximo igual o menor que 10.

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 afirme específicamente lo contrario, incluso aunque “y/o” se pueda usar explícitamente en determinados casos.

También se entiende que el término “polímero” incluye copolímero y oligómero.

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 “radiación” significa una radiación que genera radicales libres.

La composición de revestimiento de base acuosa comprende un aglutinante formador de película polimérica, agentes que confieren color, diluyente que comprende agua y opcionalmente un disolvente orgánico, y aditivos que se usan convencionalmente en las composiciones de revestimiento de base acuosa.

Ejemplos de aglutinantes formadores de película polimérica son resinas o polímeros que son dispersables en agua, tales como polímeros de poliuretano dispersables y polímeros dispersables en agua producidos por medio de polimerización por adición de radicales de diversos monómeros (met)acrílicos y vinílicos que incluyen mezclas de dichos monómeros, normalmente denominados polímeros acrílicos.

Por “dispersable en agua” se entiende que el polímero forma un sistema opaco, traslúcido o transparente de dos fases en el que el polímero está en la fase dispersada y el agua está en la fase continua. El tamaño medio de partícula de la fase polimérica es generalmente menor que 1,0, normalmente menor que 0,5 y normalmente menor que 0,15 micrómetros.

Ejemplos de poliuretanos dispersables en agua se divulgan en la patente de Estados Unidos N.º 6.384.131. Los ejemplos de revestimientos de base acuosa basados en polímeros acrílicos dispersables en agua se divulgan en la patente de Estados Unidos N.º 5.204.401. La patente de Estados Unidos N.º 5.169.719 divulga revestimientos de base acuosa basados en copolímeros acrílicos/poliuretano dispersados en agua. La patente de Estados Unidos N.º 5.157.609 divulga composiciones de revestimiento de base acuosa que comprenden dispersiones no iónicas de polímeros seleccionados entre polímeros acrílicos, polímeros de poliuretano y sus mezclas. Muchos de los aglutinantes de formación de película polimérica usados en los revestimientos de base acuosa son materiales comercialmente disponibles con el nombre comercial de NEOREZ, por ejemplo, NEOREZ R-966 disponible en Zeneca Resins. Las dispersiones poliméricas acrílicas apropiadas para su uso en los revestimientos de base acuosa se encuentran disponibles con el nombre comercial de RHOPLEX, tal como RHOPLEX WL-91 en Rohm and Haas Company. Normalmente, el aglutinante formador de película polimérica está presente en la composición de revestimiento de base acuosa en cantidades de aproximadamente un 10 a un 80 por ciento en peso, basado en el peso de la composición de revestimiento.

Ejemplos de los agentes que confieren color son pigmentos y colorantes conocidos y habituales en la industria de pinturas.

Ejemplos específicos de los colorantes o pigmentos, que pueden ser de tipo orgánico o inorgánico, son dióxido de titanio, grafito, negro de carbono, cromato de cinc, cromato de estroncio, cromato de bario, cromato de plomo, cianamida de plomo, silicocromato de plomo, óxido de cinc, sulfuro de cadmio, óxido de cromo, sulfuro de cinc, amarillo de titanio y níquel, amarillo de titanio y cromo, rojo de óxido de hierro, negro de óxido de hierro, azul ultramarino, complejos de ftalocianina, rojo de naftol, quinacridonas, pigmentos de tioindigo halogenados y similares. También, se pueden usar los pigmentos metálicos tales como escama de aluminio. Normalmente, el agente que confiere color está presente en la composición de revestimiento de base acuosa en cantidades de un 2 a un 60 por ciento en peso basado en el peso de la composición de revestimiento.

Los agentes de revestimiento de acuerdo con la invención también pueden contener además aditivos habituales, tales como cargas, plastificantes, estabilizadores, agentes humectantes, sustancias auxiliares de dispersión, agentes de control de flujo y desespumantes, en forma individual o mezclados, en cantidades habituales. Estas sustancias están presentes normalmente en cantidades de un 0 a un 20 por ciento en peso, basado en el peso de la composición de revestimiento.

Además de agua, los agentes de revestimiento de acuerdo con la invención pueden contener disolventes orgánicos habituales, por ejemplo hidrocarburos alifáticos o aromáticos, mono o poli(alcoholes hídricos), éteres, ésteres, éteres de glicol y sus ésteres, y cetonas, tales como, por ejemplo, tolueno, xileno, butanol, etilglicol, butilglicol (éter

monobutílico o monoetílico de etilen glicol) y sus acetatos, butildiglicol (éter dibutílico de etilen glicol), éter dimetílico de etilen glicol, éter dimetílico de dietilen glicol, ciclohexanona, etil metil cetona, acetona, isoforona y sus mezclas. Normalmente, el agua está presente en la composición de revestimiento en cantidades de un 20 a un 90 por ciento en peso y los disolventes orgánicos están presentes en cantidades de hasta un 50 por ciento en peso, basado en el peso total de la composición de revestimiento.

Las composiciones de revestimiento de base acuosa están comercialmente disponibles en PPG Industries con el nombre comercial de ENVIROBASE, de E. I. duPont de Nemours con el nombre comercial de PERMACRON, y en BASF Corporations con el nombre comercial de GLASURIT.

Los revestimientos de base se aplican a sustratos por medio de procesos convencionales tales como pulverización y a sustratos que se pueden pre-revestir con imprimación habitual, agente de superficie de imprimación y revestimientos intermedios, tales como los que se usan para el revestimiento de multicapa en el sector de vehículos a motor. Los sustratos preferidos son partes metálicas o de plástico.

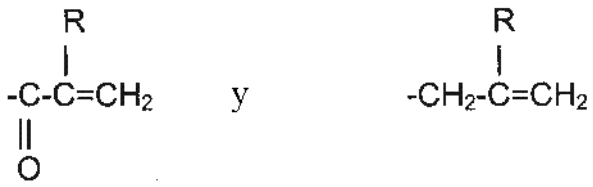
El secado o el endurecimiento del revestimiento de base se puede llevar a cabo a temperatura ambiente o a temperatura elevada. El secado puede preferentemente llevarse a cabo de 5 a 60 minutos, a 40-80 ºC. El secado del revestimiento de base, de la manera más preferida, se lleva a cabo por medio de radiación infrarroja. El espesor (espesor de película seca) del revestimiento de base es normalmente de 5 a 160 micrómetros.

Una vez que se ha endurecido la capa de revestimiento de base acuosa, se aplica la composición de revestimiento de terminación con funcionalidad de isocianato a la capa de revestimiento de base. La composición de revestimiento terminación transparente comprende un polieno y un politiol.

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

$$A - (X)_m$$

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. Los ejemplos de x son grupos de la siguiente estructura:



(met)acrilo (met)alilo

en la que cada R es un radical seleccionado entre H y metilo.

Los polienos pueden ser compuestos o polímeros que tienen en la molécula dobles enlaces olefínicos que son polimerizables por medio de exposición a la radiación. Los ejemplos de dichos materiales son copolímeros (met)acrílicos con funcionalidad de (met)acrílico, (met)acrilatos de resina epoxi, (met)acrilatos de poliéster, (met)acrilatos de poliéter, (met)acrilatos de poliuretano, amino (met)acrilatos, (met)acrilatos de silicona y (met)acrilatos de melanina. La masa molar media expresada en número (Mn) de estos compuestos es preferentemente de aproximadamente 200 a 10.000. Preferentemente, la molécula contiene de media de 2 a 20 enlaces dobles olefínicos que son polimerizables por exposición a la radiación. Preferentemente, se usan (met)acrilatos alifáticos y/o cicloalifáticos en cada caso. Los (met)acrilatos de poliéster (ciclo)alifático y los (met)acrilatos de poliuretano (ciclo)alifático son particularmente preferidos. Los aglutinantes se pueden usar de forma individual o en forma de mezcla.

Ejemplos específicos de (met)acrilatos de poliuretano son productos de reacción de los poliisocianatos tales como diisocianato de 1,6-hexametileno y/o diisocianato de isoforona incluyendo isocianurato y sus derivados de biuret con (met)acrilatos de hidroxialquilo tales como (met)acrilato de hidroxietilo y/o (met)acrilato de hidroxipropilo. Los ejemplos de (met)acrilatos de poliéster son los productos de reacción de ácido (met)acrílico o anhídrido con polioles, tales como dioles, trioles y tetraoles, incluyendo polioles alquilados, tales como dioles o trioles propoxilados. Los ejemplos de polioles incluyen 1,4-butano diol, 1,6-hexano diol, neopentil glicol, trimetilol propano, pentaeritritol y 1,6-hexano diol propoxilado. Los ejemplos específicos de (met)acrilato de poliéster son tri(met)acrilato de glicerol, tri(met)acrilato de trimetilolpropano, tri(met)acrilato de pentaeritritol y tri(met)acrilato de pentaeritritol. Preferentemente, se pueden usar las mezclas de (met)acrilatos de poliuretano y (met)acrilatos de poliéster.

Además, se pueden usar (met)acrilatos, compuestos de (met)alilo o polímeros, ya sea solos o en combinación con (met)acrilatos. Los ejemplos de materiales de (met)alilo son poli(ésteres de alilo) tales como éter dialílico de 1,4-butano diol y éter trialílico de trimetilol propano. Los ejemplos de otros materiales de (met)alilo son poliuretanos que contienen grupos de (met)alilo. Por ejemplo, los productos de reacción de los poliisocianatos tales como diisocianato de 1,6-hexametileno y/o diisocianato de isoforona incluyendo isocianurato y sus derivados de biuret con éteres alílicos con funcionalidad hidroxi, tales como éter monoalílico de 1,4-butano diol y éter dialílico de trimetilol propano.

La funcionalidad de isocianato se puede incorporar a la composición de revestimiento de terminación transparente de diferentes formas. Preferentemente, el (met)acrilato de poliuretano o el compuesto de (met)alilo se preparan de una forma tal que el producto de reacción contenga grupos isocianato sin reaccionar. Por ejemplo, el producto de reacción anteriormente mencionado de diisocianato de 1,6-hexametileno y/o diisocianato de isoforona con (met)acrilato de hidroxietilo y/o (met)acrilato de hidroxipropilo se hacen reaccionar en una relación equivalente de NCO/OH mayor que 1. Alternativamente, dichos productos de reacción se preparan de forma que no contengan isocianato, es decir, una relación equivalente de NCO/OH igual o menor que 1, y se puede incluir un compuesto de isocianato por separado tal como los poliisocianatos anteriormente mencionados en la composición de revestimiento de terminación.

Aunque sin pretender quedar ligado a teoría alguna, se piensa que la presencia de agua residual en la capa de revestimiento de base endurecida afecta negativamente a la adhesión del revestimiento de terminación transparente aplicado a la capa de revestimiento de base. Esto conduce a propiedades de rendimiento relativamente pobres, en particular resistencia a la humedad, del revestimiento de terminación transparente. Se piensa que isocianato reacciona con el agua residual dando como resultado una mejor adhesión entre revestimientos y mejores propiedades de rendimiento.

La cantidad de la funcionalidad de isocianato en la composición de revestimiento de terminación transparente no es necesario que sea grande y normalmente es de al menos 1, normalmente de un 1 a un 5 por ciento en peso, medido como NCO y basado en el peso de la composición de revestimiento de terminación.

Además del polieno, la composición del revestimiento de terminación transparente contiene un politiol, un material con funcionalidad de politiol. Tal y como se usa en la presente memoria, el término “poliol”, la expresión “material con funcionalidad de politiol” se refiere a materiales polifuncionales que contienen dos o más grupos funcionales de tiol (SH). Los materiales con funcionalidad de politiol apropiados para su uso en la formación de la composición de revestimiento de terminación apto para curado por radiación son numerosos y pueden variar de forma amplia. Dichos politioles pueden incluir los conocidos en la técnica. Los ejemplos no limitantes de los politioles apropiados pueden incluir, pero sin limitarse a, politioles que tienen al menos dos grupos tiol incluyendo compuestos y polímeros. El politiol puede tener enlaces éter (-O-), enlaces sulfuro (-S-), incluyendo enlaces de polisulfuro ($-S_x-$), en la que x es al menos 2, tal como de 2 a 4, y combinaciones de dichos enlaces.

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

$$R_1\text{– }(SH)_n$$

en la que R_1 es un resto orgánico polivalente y n es un número entero de al menos 2, normalmente de 2 a 6.

Ejemplos no limitantes de los politioles apropiados incluyen, pero sin limitarse a, ésteres de tiol que contienen ácidos de fórmula $HS\text{-}R_2\text{-}COOH$, en la que R_2 es un resto orgánico con compuestos de polihidroxi de la estructura $R_3\text{-}(OH)_n$ en la que R_3 es un resto orgánico y n es al menos 2, normalmente de 2 a 6. Estos componentes se pueden hacer reaccionar en condiciones apropiadas para proporcionar politioles que tienen la estructura general:

$$R_3\text{-}(\underset{\underset{\displaystyle O}{\|}}{OC}\text{-}R_2\text{-}SH)_n$$

en la que R_2, R_3 y n son como se ha definido con anterioridad.

Ejemplos de ácidos que contienen tiol son ácido tioglicólico ($HS\text{-}CH_2COOH$), ácido α-mercaptopropiónico ($HS\text{-}CH(CH_3)\text{-}COOH$), y ácido β-mercaptopropiónico ($HS\text{-}CH_2CH_2COCH$) con compuestos de polihdroxi tales como glicoles, trioles, tetraoles, pentaoles, hexaoles y sus mezclas. Otros ejemplos no limitantes de los politioles apropiados incluyen, pero sin limitarse a, bis(tioglicolato) de etilen glicol, bis(β-mercaptopropionato) de etilen glicol, tris(tioglicolato) de trimetilolpropano, tris(β-mercaptopropionato) de trimetilolpropano, tetraquis (tioglicolato) de pentaeritritol y tetraquis (β-mercaptopropionato) de pentaeritritol y sus mezclas.

Normalmente, el polieno está presente en la composición de revestimiento de terminación transparente en cantidades de un 80 a un 98, más normalmente de un 90 a un 95 por ciento en peso, y el material de politiol está

normalmente presente en cantidades de un 2 a un 20, más normalmente de un 5 a un 10 por ciento en peso. Los porcentajes en peso se basan en el peso total de polieno y politiol.

La composición de revestimiento de terminación puede contener un fotoiniciador cuando se expone a radiación ultravioleta. Los fotoiniciadores apropiados son, por ejemplo, los que absorben dentro del intervalo de longitud de onda de 190 a 600 nm.

Ejemplos de fotoiniciadores para sistemas de radiación son benzoína y derivados de benzoína, acetofenona y derivados de acetofenona tales como, por ejemplo, 2,2-diacetoxiacetofenona, benzofenona y derivados de benzofenona, tioxantona y derivados de tioxantona, antraquinona, 1-benzociclohexanol, compuestos de organofósforo tales como, por ejemplo, óxidos de acil fosfina. Los fotoiniciadores, cuando están presentes, se usan en cantidades de, por ejemplo, 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 politiol y los fotoiniciadores. Los fotoiniciadores se pueden usar de forma individual o en combinación.

Los revestimientos de terminación opcionalmente contienen aditivos habituales que están presentes en los revestimientos transparentes. Estos incluyen agentes de control de reología, agentes antiespumantes y agentes humectantes. Para la aplicación del revestimiento de terminación transparente, pueden estar presentes estabilizadores de luz de amina con impedimento estérico en la composición. Estos ingredientes opcionales están presentes en cantidades de hasta 10, y preferentemente no más de un 5 por ciento en peso, basado en el peso de la composición de revestimiento de terminación.

La composición de revestimiento de terminación transparente 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 100 por ciento en sólidos. Los ejemplos de disolventes orgánicos apropiados son alcoholes mono- o polihídricos, por ejemplo, etilen glicol y butanol, y éteres de glicol o ésteres, por ejemplo, éteres dialquílicos de dietilen glicol que contienen un alquilo C_1 a C_6. Cuando están presentes, los diluyentes constituyen hasta un 50 por ciento en peso de la composición de revestimiento de terminación, basado en el peso de la composición.

Los revestimientos transparentes también pueden contener pigmentos transparentes, tales como sílice coloidal, y colorantes que son solubles en la composición de revestimiento tal como colorantes. Estos ingredientes, si están presentes, están presentes en la composición en cantidades de hasta un 20, normalmente hasta un 10 por ciento en peso, basado en el peso de la composición de revestimiento de terminación.

Las composiciones de revestimiento de terminación se aplican sobre un revestimiento de base coloreado por medio de técnicas de revestimiento convencionales tales como pulverización.

Una vez que se ha aplicado el revestimiento de terminación transparente al revestimiento de base, la capa de revestimiento de terminación transparente se cura por medio de exposición a radiación. La radiación puede ser radiación de alta energía o radiación actínica.

Una clase de bombardeo de alta energía incluye electrones energéticos tales como los procedentes de isótopos tales como estroncio-90, o haces de electrones intensos producidos por medio de aceleradores de partículas. El curado por haz de electrones es el más útil en las aplicaciones en las cuales se desea mucha rapidez y tasas económicas. A modo de ejemplo, en algunos sistemas se han experimentado períodos de curado inferiores a un segundo usando una dosis de radiación total menor de aproximadamente 0,25 megarad.

Una clase de radiación actínica útil en la presente memoria es luz ultravioleta y otras formas de radiación actínica que normalmente se encuentran en la radiación emitida a partir del Sol o a partir de 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. La radiación ultravioleta se puede usar de la manera más eficaz si la composición de politiol/polieno apta para fotocurado contiene un acelerador apropiado de la velocidad de fotocurado. Los períodos de curado se pueden ajustar para que sean muy cortos y además rentables económicamente por medio de la elección apropiada de la fuente ultravioleta, el acelerador de la velocidad de fotocurado y su concentración, la temperatura y peso molecular, y la funcionalidad del grupo reactivo del polieno y politiol. Períodos de curado de 1 segundo a 15 minutos resultan normales.

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

El espesor (espesor de película seca) del revestimiento de terminación transparente curado es normalmente de 25 a 160 micrómetros.

La presente invención puede relacionarse, de este modo, con los siguientes aspectos:

1. Un proceso para formar un revestimiento de multicapa sobre un sustrato que comprende:

(a) depositar una composición de revestimiento de base acuosa que confiere color sobre el sustrato para formar una capa de revestimiento de base;
(b) depositar una composición de revestimiento de terminación transparente con funcionalidad de isocianato sobre la capa de revestimiento de base para formar una capa de revestimiento de terminación transparente; comprendiendo la composición de revestimiento de terminación:

(i) un polieno, y
(ii) un politiol;

procediendo la funcionalidad de isocianato como componente por separado o procediendo de un polieno con funcionalidad de isocianato;
(c) exponer la capa de revestimiento de terminación transparente a radiación para curar la capa de revestimiento de terminación.

2. El proceso del aspecto 1, en el que el revestimiento de base acuosa se basa en poliuretano dispersado en agua, polímero (met)acrílico dispersado en agua y polímeros de látex (met)acrílicos incluyendo sus mezclas.

3. El proceso del aspecto 1, en el que la funcionalidad de isocianato procede de un polieno con funcionalidad de isocianato.

4. El proceso del aspecto 1, en el que (i) tiene la fórmula estructural $A-(X)_m$, en la que A procede de un poliisocianato; X es un resto olefínicamente insaturado y m es al menos 2.

5. El proceso del aspecto 4, en el que A procede de un poliisocianato (ciclo)alifático.

6. El proceso del aspecto 4, en el que el poliisocianato está seleccionado entre diisocianato de 1,6-hexametileno, diisocianato de isoforona incluyendo isocianurato y sus derivados de biuret.

7. El proceso del aspecto 4, en el que X está seleccionado entre $–C(O)CR=CH_2$ y $–CH_2-CR=CH_2$ en las que R es hidrógeno o metilo.

8. El proceso del aspecto 4, en el que m es de 2 a 6.

9. El proceso del aspecto 4, en el que $A-(X)_m$ es un (met)acrilato de uretano con funcionalidad de isocianato.

10. El proceso del aspecto 1, en el que (ii) es un compuesto de la estructura de $R-(SH)_n$ en la que R es un resto orgánico y n es al menos 2.

11. El proceso del aspecto 10, en el que R contiene grupos éster.

12. El proceso del aspecto 10, en el que (ii) es el producto de reacción de un ácido orgánico con funcionalidad de tiol y un poliol.

13. El proceso del aspecto 10, en el que n es de 2 a 4.

14. El proceso del aspecto 1, en el que (i) está presente en la composición de revestimiento de terminación en cantidades de un 80 a un 98 por ciento en peso y (ii) está presente en cantidades de un 2 a un 20 por ciento en peso; los porcentajes en peso están basados en el peso de (i) y (ii).

15. El proceso del aspecto 1, en el que (i) está presente en la composición de revestimiento de terminación en cantidades de un 90 a un 95 por ciento en peso y (ii) está presente en cantidades de un 5 a un 10 por ciento en peso; los porcentajes en peso están basados en el peso de (i) y (ii).

16. El proceso del aspecto 1, en el que el revestimiento de terminación se expone a radiación ultravioleta que cae dentro del intervalo de longitud de onda de 200-400 nanómetros.

17. Una composición que comprende:

(a) un polieno con funcionalidad de isocianato;
(b) un politiol.

18. La composición del aspecto 17 en la que (a) tiene la fórmula estructural $A-(X)_m$ en la que A procede de un poliisocianato; X es un resto olefínicamente insaturado y m es al menos 2.

19. La composición del aspecto 18 en la que A procede de un poliisocianato (ciclo)alifático.

20. La composición del aspecto 19, en la que el poliisocianato está seleccionado entre diisocianato de 1,6-hexametileno, diisocianato de isoforona incluyendo isocianurato y sus derivados de biuret.

21. La composición del aspecto 18 en el que X está seleccionado entre $–C(O)CHR=CH_2$ y $–CH_2-CHR=CH_2$ en las que R es hidrógeno o metilo.

22. La composición del aspecto 18 en la que m es de 2 a 4.

23. La composición del aspecto 18 en la que $A-(X)_m$ es un uretano con funcionalidad de isocianato (metacrilato).

24. La composición del aspecto 17, que tiene un peso equivalente de isocianato de 150 a 3000.

25. La composición del aspecto 17, en la que (b) es un compuesto de la estructura $R-(SH)_n$ en la que R es un resto orgánico y n es al menos 2.

26. La composición del aspecto 25, en la que R contiene grupos éster.

27. La composición del aspecto 25 en la que (ii) es el producto de reacción de un ácido orgánico con funcionalidad de tiol y un poliol.

28. La composición del aspecto 25 en la que n es de 2 a 6.

29. La composición del aspecto 17 en la que (a) está presente en la composición de revestimiento de terminación en cantidades de un 80 a un 98 por ciento en peso y (b) está presente en cantidades de un 2 a un 20 por ciento en peso; los porcentajes en peso están basados en el peso de (a) y (b).

30. La composición del aspecto 17, en la que (a) está presente en la composición de revestimiento de terminación en cantidades de un 90 a un 95 por ciento en peso y (b) está presente en cantidades de un 5 a un 10 por ciento en peso; los porcentajes en peso están basados en el peso de (a) y (b).

Ejemplos

Se pretende que los siguientes ejemplos ilustren la invención, y no se deberían interpretar 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 un revestimiento de multicapa que comprende un revestimiento de base acuosa y un revestimiento de terminación transparente. El revestimiento de terminación transparente comprendió un polieno y un politiol. En un ejemplo, la composición de revestimiento de terminación tuvo una funcionalidad de isocianato (procedente de un polieno con funcionalidad de isocianato). En el segundo ejemplo, la composición de revestimiento de terminación estuvo libre de isocianato. Los revestimientos de multi-capa se curaron y se sometieron a ensayo en cuanto a resistencia frente a la humedad.

Revestimiento de base acuosa

ENVIROBASE T-3964, azul zafiro de PPG Industries.

Polienos

Ejemplo A: Preparación de acrilato de uretano 06-112-094 (resina de NCO)

Se preparó un acrilato de uretano calentando una mezcla de diisocianato de isoforona, DESMODUR Z 4470 SN (299,4 gramos), Ionol (0,38 gramos), dilaurato de dibutilestaño (1,32 gramos) y fosfito de trifenilo (0,60 gramos) bajo nitrógeno hasta una temperatura de 70 ºC. Después, se añadió acrilato de 2-hidroxietilo (51,1 gramos) de una vez y se mantuvo a 68-81 ºC durante 80 minutos. IR muestra la presencia de una funcionalidad de isocianato que se estimó que era un 4 por ciento de NCO basado en el peso de acrilato de uretano.

Ejemplo B: Preparación de acrilato de uretano 06-112-092 (sin NCO en la resina)

Se preparó un acrilato de uretano calentando una mezcla de DESMODUR Z 4470 BA (2302,9 gramos), Ionol (1,14 gramos), dilaurato de dibutilestaño (7,92 gramos) y fosfito de trifenilo (14,44 gramos) bajo nitrógeno a una temperatura de 70 ºC. Después, se añadió acrilato de 2-hidroxietilo (635,3 gramos) durante 30 minutos y se mantuvo a 79-83 ºC durante 90 minutos. Después, se añadió 1,4-butanodiol (60,42 gramos) gota a gota durante 10 minutos. La mezcla de reacción se mantuvo a 79-81 ºC durante 90 minutos. IR muestra que no queda funcionalidad alguna de NCO.

Ejemplo C: Preparación de acrilato de uretano 06-112-095 (sin NCO en la resina)

Se preparó un acrilato de uretano calentando una mezcla de DESMODUR Z 4470 SN (660,5 gramos), Ionol (0,616 gramos), dilaurato de dibutilestaño (1,75 gramos) y fosfito de trifenilo (2,39 gramos) y acetato de butilo (131,9 gramos) bajo nitrógeno a una temperatura de 70 ºC. Después, se añadió acrilato de 2-hidroxietilo (108,2 gramos) durante 30 minutos y se mantuvo a 67-72 ºC durante 60 minutos. Después, se añadió 1,6-hexanodiol (71,4 gramos) de una vez. La mezcla de reacción se mantuvo a 82-89 ºC durante 30 minutos. IR muestra que no queda funcionalidad alguna de NCO.

Politiol

Ejemplo D: Preparación de tiol dendrimérico 9-T

Se agitó una mezcla de tetraquis(3-mercaptopropionato) de pentaeritritol (2217,7 gramos) y butil amina (3,24 gramos) bajo atmósfera de nitrógeno al tiempo que se añadió gota a gota una solución de ésteres de poli(triacrilato de oxipropileno) y trimetilolpropano (Sartomer SR492, 600,1 gramos) en acetato de t-butilo (745,5 gramos) durante 4 horas. La temperatura de reacción varió de 22-32 ºC. La mezcla de reacción se filtró después para retirar pequeñas cantidades de materiales gelatinosos. Se comprobó que el líquido incoloro y transparente por medio de RMN de protón no tenía ninguna funcionalidad de acrilato sin reaccionar.

Formulación de revestimiento transparente

Ejemplo 1

Se preparó una formulación de revestimiento transparente a partir de la siguiente mezcla de ingredientes:

Formulación 07-DRB-045A

Acrilato de uretano del Ejemplo A	65,88 gramos
Acrilato de uretano del Ejemplo B	6,43 gramos
Tetracrilato de Di-trimetilolpropano	27,22 gramos
Tinuvin 384-2[1]	2,32 gramos
Sanol LS-292[2]	1,10 gramos
BYK 300[3]	0,50 gramos
N-PAL (tris(N-nitroso-N-fenilhidroxilamina)aluminio)[4]	0,05 gramos
Esacure One[5]	5,00 gramos
Irgacure 184[6]	1,00 gramos
Propionato de N-pentilo	20,0 gramos
Isobutil metil cetona	20,0 gramos
Acetato de butilo	10,4 gramos
Politiol del Ejemplo D	13,10 gramos

[1] Absorbedor UV de Ciba Specialty Chemicals
[2] Estabilizador de luz de amina con impedimento estérico de Sankyo Co.
[3] Solución de resina de silicio de BYK Chemie.
[4] Inhibidor de polimerización de Albermare Corp.
[5] Fotoiniciador de Lamberti Spa.
[6] Fotoiniciador de Ciba Specilaty Chemicals

Todos los ingredientes anteriormente mencionados, con la excepción del politiol, se premezclan juntos y se añade el poliol a la formulación inmediatamente antes de la pulverización.

Ejemplo 2 (comparativo)

Se preparó una formulación de revestimiento transparente similar al Ejemplo 1 pero sin usar el acrilato de uretano del Ejemplo A.

Formulación 07-DRB-045A

Acrilato de uretano del Ejemplo C	87,82 gramos
Tetracrilato de Di-trimetilolpropano	24,3 gramos
Tinuvin 400	2,56 gramos
Sanol LS-292	1,10 gramos

BYK 300	0,50 gramos
N-PAL (tris(N-nitroso-N-fenilhidroxilamina)aluminio)[4]	0,05 gramos
Esacure One	5,00 gramos
Irgacure 184	1,00 gramos
Propionato de N-pentilo	33,73 gramos
Acetona	10 gramos
Politiol del Ejemplo D	10,62 gramos

En lugar de ello, se sustituyó acrilato de uretano del Ejemplo A por acrilato de uretano del Ejemplo C.

Revestimientos de culti-capa transparentes-color

Se fluidificaron cien partes (100) en volumen de un revestimiento de base acuosa con 10 a 30 partes en volumen de agente de fluidificación ENVIROBASE T 494 disponible en PPG Industries. La pintura resultante se pulverizó sobre paneles de acero, laminados en frío y sometidos a imprimación en dos (2) a tres (3) revestimientos medios para un espesor total de película de 0,40 a 0,80 milésimas de pulgada (de 10,2 a 20,3 micrómetros). Se permitió un tiempo de 3 a 5 minutos entre los revestimientos. Se proporcionó un tiempo de 15 minutos al revestimiento de base antes de la aplicación de los revestimientos transparentes. Las formulaciones de revestimiento transparente de los Ejemplos 1 y 2 se aplicaron por medio de pulverización a revestimientos de base acuosa en dos (2) revestimientos individuales para proporcionar un espesor de película de 1 a 3 milésimas de pulgada (de 25 a 75 micrómetros) con un tiempo de 5 minutos después de cada revestimiento.

Después se sometieron los paneles a radiación UV durante cinco (5) minutos bajo una Lámpara Autoshot de 400 W, filtro transparente, a 25 centímetros de la superficie del revestimiento. Los paneles revestidos se sometieron después a ensayo para resistencia a la humedad y los resultados se presentan a continuación.

Ejemplo de Revestimiento Transparente	Resistencia a la Humedad[1]
1	9,7
2	0 (deslaminado total)
[1] Diez días de exposición a 40 ºC (104 ºF) y una humedad relativa de un 95 % a un 100 %. La evaluación del grado de formación de ampollas se determinó por medio de ASTM D714. Los valores variaron de 10 (mejor) a 0 (fallo completo).	

REIVINDICACIONES

1. Una composición que comprende:

(a) un polieno con funcionalidad de isocianato;
(b) un politiol.

en la que (a) tiene la fórmula estructural A-$(X)_m$ donde A procede de un poliisocianato (ciclo)alifático seleccionado entre diisocianato de 1,6-hexametileno, diisocianato de isoforona incluyendo isocianurato y sus derivados de biuret; X es un resto olefínicamente insaturado y m es al menos 2.

2. La composición de la reivindicación 1, en la que X está seleccionado entre –C(O)CHR=CH_2 y –CH_2-CHR=CH_2 donde R es hidrógeno o metilo.

3. La composición de la reivindicación 1 en la que A-$(X)_m$ es un (metacrilato) de uretano con funcionalidad de isocianato.

4. La composición de la reivindicación 1, que tiene un peso equivalente de isocianato de 150 a 3000.

5. La composición de la reivindicación 1, en la que (b) es un compuesto de la estructura R-$(SH)_n$ donde R es un resto orgánico y n es al menos 2 tal como de 2 a 6.

6. La composición de la reivindicación 5, en la que R contiene grupos éster.

7. La composición de la reivindicación 5, en la que (b) es el producto de reacción de un ácido orgánico con funcionalidad de tiol y un poliol.

8. La composición de la reivindicación 1, en la que (a) está presente en la composición de revestimiento de terminación en cantidades de un 80 a un 98 por ciento en peso y (b) está presente en cantidades de un 2 a un 20 por ciento en peso; estando los porcentajes en peso basados en el peso de (a) y (b).

9. La composición de la reivindicación 1, en la que (a) está presente en la composición de revestimiento de terminación en cantidades de un 90 a un 95 por ciento en peso y (b) está presente en cantidades de un 5 a un 10 por ciento en peso; estando los porcentajes en peso basados en el peso de (a) y (b).

10. Un proceso para formar un revestimiento de multi-capa sobre un sustrato, que comprende:

(a) depositar una composición de revestimiento de base acuosa que confiere color sobre un sustrato para formar una capa de revestimiento de base;
(b) depositar una composición de revestimiento de terminación transparente con funcionalidad de isocianato como se define en una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9 sobre la capa de revestimiento de base para formar una capa de revestimiento de terminación transparente;
(c) exponer la capa de revestimiento de terminación transparente a radiación para curar la capa de revestimiento de terminación.

11. El proceso de la reivindicación 10 en el que el revestimiento de base acuosa es a base de un poliuretano dispersado en agua, un polímero (met)acrílico dispersado en agua y polímeros de látex (met)acrílicos incluyendo sus mezclas.

12. El proceso de la reivindicación 11, en el que el revestimiento de terminación se expone a radiación ultravioleta que cae dentro del intervalo de longitud de onda de 200-400 nanómetros.