

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 617 615**

51 Int. Cl.:

C09D 175/14 (2006.01)
B05D 7/14 (2006.01)
B05D 7/00 (2006.01)
C09D 175/16 (2006.01)
C08G 18/48 (2006.01)
C08G 18/66 (2006.01)
C08G 18/67 (2006.01)
C08G 18/75 (2006.01)
C08F 299/06 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **25.02.2014** **PCT/US2014/018275**
87 Fecha y número de publicación internacional: **04.09.2014** **WO2014134025**
96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **25.02.2014** **E 14709841 (2)**
97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **25.01.2017** **EP 2961803**

54 Título: **Métodos para reparar defectos en revestimientos de automoción**

30 Prioridad:

28.02.2013 US 201313780442

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
19.06.2017

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

SWARUP, SHANTI;
XU, XIANGLING;
SADVARY, RICHARD J. y
CHASSER, ANTHONY M.

74 Agente/Representante:

VALLEJO LÓPEZ, Juan Pedro

ES 2 617 615 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

Métodos para reparar defectos en revestimientos de automoción

5 Campo de la invención

La presente invención se refiere a un método de reparación de defectos en revestimientos de automoción. Más particularmente, la invención se refiere a un método de reparación de defectos en revestimientos de material compuesto de color-barniz.

10

Antecedentes de la invención

Los revestimientos de automoción comerciales, es decir, los revestimientos para automóviles y camiones (vehículos a motor), se denominan por lo general revestimientos de material compuesto de color-claro que comprenden un revestimiento de base coloreado pigmentado opaco que se aplica a una capa de imprimación electrodepositada curada o a una capa de subcapa de imprimación curada que se había aplicado previamente sobre la capa de imprimación electrodepositada. A continuación se aplica al revestimiento de base un revestimiento transparente denominado barniz. Tal revestimiento de material compuesto tiene un brillo excepcional y distinción de imagen, es decir, la capacidad de reflejar una imagen de forma nítida, bien definida.

15

20

Por diversas razones, el revestimiento de material compuesto puede tener un defecto que necesite repararse antes de que el vehículo a motor abandone la fábrica. Por lo general, la reparación se realiza en una línea de montaje poco antes de que el vehículo a motor salga de la línea de montaje.

25

La mayoría de los revestimientos de base que se usan en el montaje de automoción contienen un agente de curado de aminoplast y se depositan a partir de una composición de revestimiento acuosa. Estos revestimientos de base se usan por lo general para el revestimiento de reparación. El defecto se retira del área dañada, se aplica el revestimiento de base, y se aplica un barniz 2K que comprende un poliol polimérico, tal como un poliol (met)acrílico, y un agente de curado de poliisocianato, al revestimiento de base sin curar mediante un proceso húmedo sobre húmedo y el revestimiento de material compuesto se cura a aproximadamente 140 °C. Los barnices 2K se usan por lo general en el revestimiento de reparación incluso aunque no se usen como el barniz original en el proceso de pintado. Esto es debido a que son fáciles de aplicar, se curan rápidamente y proporcionan propiedades de barniz excepcionales en el área dañada. Aunque la composición de barniz 2K se puede curar a una temperatura tan baja como 60 °C, se usan temperaturas mayores debido a que el agente de curado de aminoplast del revestimiento de base no se cura bien por debajo de 140 °C.

30

35

Para el revestimiento de base que se usa en el proceso de revestimiento de reparación, sería deseable tener una composición de revestimiento que sea acuosa y se cure bien a temperaturas tan bajas como 60 °C, de un modo tal que el barniz 2K se pueda aplicar húmedo sobre húmedo al revestimiento de base y el revestimiento de material compuesto se pueda curar a temperaturas tan bajas como 60 °C.

40

Sumario de la invención

La presente invención usa química de cetona hidrazina en la composición de revestimiento de base de reparación. Por lo tanto, la funcionalidad cetona (también aldo) y la funcionalidad hidrazina son correactivas a temperaturas ambiente durante una reacción de deshidratación que da como resultado la cura completa cuando se calientan a temperaturas tan bajas como 60 °C.

45

Por lo tanto, la invención proporciona un método de reparación de un defecto en un revestimiento de múltiples capas que comprende un revestimiento de base que imparte color y un revestimiento superior transparente que comprende:

50

(a) reparar el defecto mediante lijado y

(b) aplicar una composición de revestimiento de base al área reparada para formar una capa de revestimiento de base en la que la capa de revestimiento de base se forma por deposición de una composición acuosa curable que contiene polihidrazida que comprende:

55

(i) una fase continua que comprende agua y

(ii) una fase dispersa que comprende:

60

(A) partículas poliméricas preparadas a partir de la polimerización de una mezcla de compuestos de monómero etilénicamente insaturado, que incluyen monómeros etilénicamente insaturados que comprenden:

65

(1) uno o más monómeros multietilénicamente insaturados y

(2) uno o más monómeros etilénicamente insaturados que contienen el grupo cetona o aldo, y

(c) a aplicar una composición de barniz transparente a la capa de revestimiento de base para formar una capa de revestimiento superior, y

5 (d) curar la capa de revestimiento de base y la capa de revestimiento superior simultáneamente a una temperatura de 60 a 100 °C.

Descripción detallada

10 La reparación de un revestimiento de material compuesto color-claro aplicada en fábrica se realiza por lo general "en línea" o poco después de que el vehículo a motor salga de la línea de montaje. Cuando la inspección del vehículo a motor pintado descubre un defecto de pintura, el proceso de reparación comienza poco después. El área del defecto se limpia por lo general con un disolvente orgánico tal como alcohol o acetona, y el área defectuosa se deja a la vista cubriendo el área pintada circundante. Se realiza un lijado ligero con una tela de esmeril o papel de lija fino para retirar el defecto y el área lijada se limpia de nuevo con disolvente. A continuación se aplica la composición de revestimiento de base acuosa al área reparada, dando un tratamiento térmico rápido a temperatura ambiente y a 15 continuación un tratamiento térmico rápido a 50-90 °C para deshidratar el revestimiento de base, seguido de una aplicación húmedo sobre húmedo de barniz y curado por lo general de 60 a 100 °C, tal como de 70 a 90 °C. Todo esto se produce antes de que el vehículo a motor abandone la fábrica.

20 Las composiciones acuosas curables que son útiles en el método de la invención comprenden una dispersión que contiene polihidrazida de partículas poliméricas en una fase acuosa continua. Las partículas poliméricas se preparan a partir de la polimerización de una mezcla de compuestos etilénicamente insaturados que incluyen monómeros etilénicamente insaturados que comprenden al menos un monómero multietilénicamente insaturado y al menos un monómero etilénicamente insaturado que contiene el grupo ceto o aldo. La dispersión de partículas poliméricas se 25 puede realizar mediante técnicas de polimerización en emulsión de aceite en agua convencionales por lo general hasta un contenido de sólidos de un 20 a un 50 por ciento en peso. La polimerización se puede llevar a cabo usando aditivos convencionales tales como emulgentes, coloides protectores, iniciadores de radicales libres y agentes de transferencia de cadena. Generalmente, la polihidrazida se añade después de la polimerización. Las partículas poliméricas tienen un tamaño (diámetro) medio de partícula de 40 a 250 nanómetros.

30 Los monómeros multietilénicamente insaturados son por lo general monómeros dietilénicamente o trietilénicamente insaturados. Algunos monómeros adecuados incluyen divinilos aromáticos tales como divinilbenceno, diacrilatos y dimetacrilatos de dioles C₂₋₂₄ tales como butanodiol y hexanodiol, diviniletilenurea y otras divinilureas, y compuestos de dialilo y trialilo tales como ftalato de dialilo e isocianurato de triarilo. La cantidad de monómeros etilénicamente insaturados es de un 2 a un 30 por ciento en peso basado en el peso total de monómero etilénicamente insaturado. 35 La inclusión de tales monómeros causa la reticulación entre las cadenas principales de polímero, que es importante debido a que tal reticulación permite que el revestimiento de base resista el estiramiento de la capa clara aplicada posteriormente en el revestimiento de base afectando adversamente al aspecto y las propiedades físicas. Cantidades de menos de un 2 por ciento en peso proporcionan insuficiente reticulación, mientras que cantidades mayores de un 30 por ciento son indeseables debido a que la composición se vuelve muy viscosa y difícil de procesar. 40

45 El monómero etilénicamente insaturado que contiene el grupo aldo o ceto es reactivo con la polihidrazida tras la deshidratación del revestimiento o revestimientos de base dando como resultado un revestimiento curado o reticulado. Algunos ejemplos de tales monómeros incluyen (met)acroleína, diacetona (met)acrilamida, (met)acrilato de acetoacetoxietilo y acetoacetato de vinilo. El monómero etilénicamente insaturado que contiene el grupo aldo o ceto está presente por lo general en una cantidad de al menos un 30 por ciento en peso basado en el peso total de monómeros etilénicamente insaturados. Cantidades de menos de un 30 por ciento son indeseables debido a las malas propiedades físicas tales como resistencia a disolventes y resistencia a la humedad. Por lo general, no se 50 usan cantidades mayores de un 60 por ciento en peso debido a la necesidad de incorporar otros monómeros etilénicamente insaturados como se describe posteriormente para obtener las propiedades físicas y químicas requeridas para revestimientos de automoción de calidad.

55 Además de los monómeros etilénicamente insaturados mencionados anteriormente, se usan habitualmente ésteres de alquilo de ácido (met)acrílico en la preparación de las partículas poliméricas. Por lo general, estos monómeros contienen al menos 4, tal como de 4 a 10 átomos de carbono, y al menos 6, tal como de 6 a 10 átomos de carbono, en el grupo alquilo. Los monómeros están presentes por lo general en cantidades de un 4 a un 40 por ciento en peso basado en el peso total de monómeros etilénicamente insaturados. Estos monómeros proporcionan bajas temperaturas de transición vítrea (T_g) en las capas de revestimiento de base curadas, lo que es deseable debido a 60 la resistencia frente a piedras y esquirlas de la carretera. Son deseables T_g menores de 25 °C.

65 La T_g se puede medir en una película curada de las partículas poliméricas mediante Calorimetría Diferencial de Barrido (tasa de calentamiento de 10 °C/minuto tomando la T_g en el primer punto de inflexión). Algunos ejemplos de monómeros adecuados incluyen acrilato de isooctilo, acrilato de 4-metil-2-pentilo, acrilato de 2-metil-butilo, acrilato de isoamilo, acrilato de sec-butilo, acrilato de n-butilo, acrilato de 2-etilhexilo, metacrilato de isodecilo, metacrilato de isononilo, acrilato de isodecilo, y similares, incluyendo mezclas de los mismos.

También se pueden usar otros monómeros etilénicamente insaturados tales como ésteres de hidroxialquilo de ácido (met)acrílico tales como (met)acrilato de hidroxietilo e hidroxipropilo; ésteres de alquilo de ácido (met)acrílico que tienen de 1 a 2 átomos de carbono en el grupo alquilo tales como (met)acrilato de metilo; monómeros que contienen grupos ácido tales como ácido (met)acrílico; y monómeros aromáticos de vinilo tales como estireno y viniltolueno. Son habituales cantidades de 0 a un 60 por ciento.

Además de los monómeros etilénicamente insaturados, se pueden usar otros compuestos etilénicamente insaturados. Un ejemplo de tal compuesto es un poliuretano de etilénicamente insaturado. Estos materiales se pueden preparar por reacción de un poliisocianato, habitualmente un diisocianato con un poliol, un poliol tal como un diol que contiene grupos ácido carboxílico, opcionalmente otro poliol que tiene un peso molecular promedio en número de 60 a 10.000 y un monómero etilénicamente insaturado que contiene grupos hidroxilo.

Entre los poliisocianatos que se pueden usar se encuentran los alifáticos incluyendo diisocianatos cicloalifáticos tales como diisocianato de tetrametileno, diisocianato de 2,2,4-trimetilhexano, diisocianato de hexametileno, diisocianato de lisina, así como diisocianatos alicíclicos tales como diisocianato de 1,4-ciclohexileno, diisocianato de 4,4'-diclohexilmetano, diisocianato de isoforona, y similares.

En cuanto a los polioles, se pueden usar glicoles de bajo peso molecular, glicoles de alto peso molecular, tales como poliéter polioles, y similares de forma individual, o mezclas de glicoles de alto peso molecular y glicoles de bajo peso molecular.

Algunos ejemplos de glicoles de bajo peso molecular son etilenglicol, dietilenglicol, trietilenglicol, 1,2-propilenglicol, 1,3-butilenglicol, tetrametilenglicol, hexametilenglicol, y similares, que se pueden usar de forma individual o en una mezcla.

Algunos ejemplos de poliglicoles de alto peso molecular son poliéter glicoles tales como polietilenglicol, polipropilenglicol, politetrametilenglicol, y similares, y poliéster glicoles.

Algunos ejemplos de polioles que contienen grupos ácido carboxílico son ácido 2,2-dimetilol propionico, ácido 2,2-dimetilol butírico, ácido 2,2-dimetilol valérico, y similares. Por lo general, los polioles que contienen grupos ácido carboxílico están presentes en cantidades de un 5 a un 30 por ciento en peso basado en el peso de los sólidos de resina del poliuretano etilénicamente insaturado. El índice de ácido del poliuretano etilénicamente insaturado es por lo general aproximadamente de 20 a 60 basado en los sólidos de resina del poliuretano etilénicamente insaturado.

Algunos ejemplos de monómeros etilénicamente insaturados que contienen grupos hidroxilo son (met)acrilatos tales como (met)acrilato de 2-hidroxietilo, (met)acrilato de hidroxipropilo, (met)acrilato de hidroxibutilo, y similares.

Además, se pueden usar compuestos de alilo tales como alcohol alílico.

La reacción de síntesis de la resina de poliuretano etilénicamente insaturado se puede llevar a cabo con uno o más de los monómeros acrílicos tales como (met)acrilato de 2-etilhexilo actuando como disolvente reactivo. Además, se puede usar un disolvente orgánico no reactivo que sea inactivo frente al grupo isocianato y que tenga alta compatibilidad con el agua, tal como dioxano, acetona, metil etil cetona, metil isobutil cetona, N-metil pirrolidona, tetrahidrofurano y similares.

Las proporciones de los reactivos que contienen grupos hidroxilo se pueden cambiar de forma diversa pero la proporción de equivalentes entre los grupos isocianato y los grupos hidroxilo en todos los componentes es de 1:1 a 1:1,5 tal como de 1:1 a 1:1,3. La cantidad de monómero etilénicamente insaturado que contiene grupos hidroxilo puede ser de 0,01-1, habitualmente 0,02-0,8 con respecto a 1 equivalente de grupos isocianato.

La preparación de resina de poliuretano etilénicamente insaturado no se limita a ningún método, y se pueden hacer reaccionar simultáneamente un diisocianato, un poliol, un diol que contiene grupos carboxilo y un monómero etilénicamente insaturado que contiene grupos hidroxilo, o la resina se pueden preparar mediante un método de reacción en múltiples etapas. En el último caso, se hace reaccionar un diisocianato con una parte del poliol y un diol que contiene grupos carboxilo para sintetizar un prepolímero que tiene el extremo isocianato, y después de esto se hacen reaccionar el resto del poliol y el monómero etilénicamente insaturado que contiene grupos hidroxilo con el prepolímero. Generalmente, la reacción se puede llevar a cabo una temperatura de 40-180 °C, habitualmente 60-130 °C.

Con el fin de acelerar la reacción, se pueden usar catalizadores usados generalmente en las relaciones convencionales de uretano, tales como trietilamina, N-etil morfolina, trietildiamina y similares, así como catalizadores de tipo estaño tales como dilaurato de dibutil estaño, dilaurato de dioctil estaño y similares. Además, con el fin de evitar la polimerización del compuesto etilénicamente insaturado durante la reacción de uretano, se pueden usar hidroquinona, hidroquinona monometil éter, p-benzoquinona y similares.

Para mejorar la estabilidad de la dispersión, las partículas poliméricas pueden contener un grupo de sal de amina.

Por lo general, este se puede incorporar a la partícula formando la sal de amina del ácido asociado al poliuretano etilénicamente insaturado. Los grupos ácido se pueden neutralizar al menos parcialmente, es decir, al menos un 30 por ciento del equivalente de neutralización total, con una base inorgánica tal como hidróxido sódico o una amina, particularmente una amina volátil. Algunos ejemplos de aminas adecuadas son amoníaco, dimetilamina, trimetilamina, monoetanolamina, y dimetiletanolamina. La funcionalidad ácido carboxílico pretende indicar ácido carboxílico así como las sales del mismo.

Los poliuretanos etilénicamente insaturados comprenden por lo general de un 30 a un 60 por ciento en peso de compuestos etilénicamente insaturados usados en la preparación de las partículas poliméricas y los monómeros etilénicamente insaturados comprenden de un 40 a un 70 por ciento en peso de los compuestos etilénicamente insaturados; basándose los porcentajes en peso en el peso total de los compuestos etilénicamente insaturados.

También está presente una polihidrazida, que es un material que contiene dos o más grupos hidrazida, en la composición de revestimiento de base acuosa curable. El grupo hidrazida es muy polar y habitualmente la polihidrazida estará en la fase acuosa. Sin embargo, las polihidrazidas hidrófobas pueden estar en la fase dispersa. Las polihidrazidas son reactivas con la funcionalidad ceto o aldo presente en las partículas poliméricas durante la deshidratación de la capa o capas de revestimiento o revestimientos de base para formar un revestimiento reticulado. Los compuestos de polihidrazida adecuados para la presente invención tienen dos o más grupos hidrazino (-NH-NH₂) por molécula que se unen directamente a los átomos de carbono del grupo aldo o ceto. Algunos ejemplos de estos son dihidrazida maleica, dihidrazida fumárica, dihidrazida itacónica, dihidrazida ftálica, dihidrazida isoftálica, dihidrazida tereftálica, trihidrazida trimelítica, dihidrazida oxálica, dihidrazida adipica y dihidrazida sebálica, y otros. El compuesto de polihidrazida tiene por lo general entre 1 y 10 átomos de carbono con una proporción equivalente de hidrazida con respecto a aldo o cetona que es de 0,5 a 1,5:1, que permite que la composición de revestimiento se reticule para formar la película curada altamente reticulada. El compuesto de polihidrazida está presente habitualmente en una cantidad entre aproximadamente un 0,1 por ciento en peso y aproximadamente un 3,0 por ciento en peso, basado en el peso total de la composición acuosa curable.

Además de la polihidrazida, la composición acuosa curable puede contener una policarbodiimida que es reactiva con la funcionalidad ácido carboxílico que está presente en la partícula de polímero debido a la funcionalidad ácido carboxílico presente en los monómeros etilénicamente insaturados, por ejemplo, ácido (met)acrílico o la funcionalidad ácido carboxílico presente en el poliuretano etilénicamente insaturado, por ejemplo, del polioliol que contiene grupos ácido carboxílico. Como se ha mencionado anteriormente, la funcionalidad ácido carboxílico está por lo general al menos parcialmente neutralizada con una amina volátil que se volatiliza durante la formación de la capa de revestimiento de base que expone los grupos ácido carboxílico que son reactivos con las policarbodiimidias a temperatura ambiente. La proporción equivalente de policarbodiimida con respecto a ácido carboxílico es por lo general de 0,5 a 1,5:1 y la policarbodiimida, cuando se usa, está presente por lo general en la composición de revestimiento en cantidades de un 1,5 a un 25 por ciento en peso basado en el peso total de la composición acuosa curable. Algunos ejemplos de policarbodiimidias adecuadas se desvelan en el documento de Patente US 2011/0070374 y están disponibles en Neshimbo Chemical Co. con el nombre comercial CARBODILITE.

Además de los componentes anteriores, la composición acuosa curable también contiene componentes que imparten color tales como pigmentos orgánicos e inorgánicos, incluyendo pigmentos de efecto de color tales como copos de aluminio y micas revestidas con óxido metálico. Los pigmentos están presentes por lo general en las composiciones acuosas curables de un modo tal que la proporción de pigmento con respecto a resina es de 0,2 a 1,5:1 y habitualmente el pigmento está presente en la composición en cantidades de un 2 a un 70 por ciento en peso basado en el peso total de la composición.

También pueden estar presentes en la composición acuosa curable otros ingredientes tales como colorantes, agentes humectantes, desespumantes, agentes de nivelado, cargas, plastificantes, fungicidas y disolventes. Estos ingredientes opcionales pueden estar presentes en cantidades de hasta un 20 por ciento en peso basado en el peso total de la composición acuosa curable.

La composición acuosa curable se puede formular por mezcla de la dispersión de las partículas poliméricas, la polihidrazida (a menos que se haya incorporado previamente con los demás ingredientes con mezcla de baja cizalladura). La composición se aplica al área reparada mediante técnicas de pulverización convencional. A continuación, se da un tratamiento térmico rápido a 20-25 °C al área revestida seguido de la aplicación de la composición de barniz.

La composición de barniz comprende dos componentes que se mantienen como envases separados hasta inmediatamente antes de su uso. Un componente (A) contiene un polioliol polimérico, por lo general un polioliol (met)acrílico, y el otro componente (B) contiene un agente de curado reactivo con los grupos hidroxilo del primer componente, por lo general un poliisocianato. El producto de reacción de los componentes (A) y (B) comprende la parte formadora de película primaria de la composición de revestimiento. Realizaciones comerciales optimizadas de la composición de revestimiento pueden incluir opcionalmente ingredientes adicionales tales como diluyentes (por ejemplo, disolventes y/o diluyentes resinosos reactivos), catalizadores, absorbentes y estabilizantes de luz ultravioleta que son habituales en la técnica.

El polioli (met)acrílico se prepara mediante polimerización por adición de al menos dos tipos de monómeros etilénicamente insaturados, al menos uno de los cuales contiene la funcionalidad hidroxilo. Por lo general se incluyen otros monómeros para proporcionar las propiedades físicas deseadas del revestimiento final.

Basándose en el peso total de sólidos de resina de la mezcla de monómeros, el polioli acrílico de la presente invención se puede sintetizar a partir de una combinación de monómeros que comprende: (a) de un 5 a un 45 por ciento en peso de monómeros insaturados que contienen hidroxilo tales como (met)acrilatos de hidroxialquilo; y (b) de un 55 a un 95 por ciento en peso de otros materiales copolimerizables etilénicamente insaturados tales como (met)acrilatos de alquilo no funcionales, y monómeros aromáticos de vinilo. Los porcentajes en peso preferentes de estos monómeros son de un 20 a un 40 por ciento de (a), y de un 60 a un 80 por ciento de (b). El porcentaje en peso se basa en el peso total del monómero etilénicamente insaturado.

Algunos ejemplos de monómeros insaturados que contienen hidroxilo adecuados del grupo (a) son (met)acrilatos de hidroxialquilo que tienen de 2 a 4 átomos de carbono en el grupo hidroxialquilo tales como (met)acrilato de hidroxietilo y (met)acrilato de hidroxipropilo.

Los monómeros del grupo (b) de la mezcla de monómeros incluyen una amplia diversidad de compuestos insaturados. Preferentemente, la parte principal de los monómeros del grupo (b) son monómeros de vinilo, más específicamente (met)acrilatos de alquilo, cicloalquilo, o arilo que tienen de 2 a 6 átomos de carbono en el grupo de esterificación. Algunos ejemplos de monómeros particularmente útiles son metacrilato de metilo y metacrilato de n-butilo. Otros monómeros que se pueden considerar útiles incluyen metacrilato de laurilo, metacrilato de 2-etilhexilo, metacrilato de isobornilo, y metacrilato de ciclohexilo. Un monómero de vinilo aromático incluido frecuentemente es estireno. Otros monómeros copolimerizables que se pueden incluir opcionalmente en los monómeros del grupo (b) son materiales etilénicamente insaturados tales como hidrocarburos monoolefínicos y diolefínicos, ésteres insaturados de ácidos orgánicos e inorgánicos, amidas y ésteres de ácidos insaturados, nitrilos, y ácidos insaturados. Algunos ejemplos de tales monómeros incluyen 1,3-butadieno, acrilamida, acrilonitrilo, alfa-metil estireno, alfa-metil cloroestireno, butirato de vinilo, acetato de vinilo, cloruro de alilo, divinilbenceno, itaconato de dialilo, y cianurato de trialilo. Se ha de entender que el grupo (b) de monómeros puede incluir mezclas.

Además de polioles (met)acrílicas, también se pueden añadir resinas adyuvantes tales como poliésteres a la formulación de barniz. Estos poliésteres son poliéster polioles que se diseñan para curarse con los poliisocianatos. Los poliésteres se forman mediante la poliesterificación de un ácido policarboxílico orgánico o un equivalente funcional del mismo con un polioli orgánico. Entre los ácidos que se pueden usar se encuentran ácido ftálico, ácido tereftálico, ácido tetrahidroftálico, ácido hexahidroftálico, ácido azelaico y ácido graso dimerizado incluyendo mezclas. Algunos ejemplos de polioles adecuados son etilenglicol, 1,4-butanodiol, neopentilglicol, trimetilpentanodiol y trimetilolpropano incluyendo mezclas. Además, se pueden emplear poliésteres de tipo policaprolactona que se forman a partir de la reacción de una lactona cíclica tal como épsilon-caprolactona con un polioli o un hidroxiaácido tal como etilenglicol y ácido dimetilolpropiónico.

Algunos ejemplos de poliisocianatos que se pueden usar en el componente (B) son poliisocianatos alifáticos y cicloalifáticos, incluyendo mezclas de los mismos. Por lo general, el poliisocianato es un diisocianato. Algunos ejemplos de diisocianatos alifáticos adecuados incluyen diisocianato de 1,4-tetrametileno y diisocianato de 1,6-hexametileno. Algunos ejemplos de diisocianatos cicloalifáticos adecuados incluyen diisocianato de 1,4-ciclohexileno, diisocianato de isoforona, 4,4'-metileno-bis-(isocianato de ciclohexilo). También se pueden usar isocianuratos y biurets de los diisocianatos descritos anteriormente.

Las cantidades del polioli (met)acrílico y el agente de curado de poliisocianato que se usan en la práctica de la invención se ajustan preferentemente para que la proporción equivalente de los grupos isocianato con respecto a los grupos hidroxilo esté dentro del intervalo de 0,8:1 a 1,5:1, preferentemente ligeramente mayor que 1:1. Las proporciones equivalentes de isocianato con respecto a hidroxilo mayores que esta proporción no son preferentes debido a que pueden verse afectadas la dureza y durabilidad del revestimiento resultante; mientras que proporciones inferiores a esta proporción no son preferentes debido a que puede verse afectada la flexibilidad del revestimiento resultante.

Por lo general, se incluyen en las composiciones de barniz estabilizantes de luz ultravioleta y absorbentes de luz ultravioleta. Las cantidades eficaces de los estabilizantes y absorbentes de luz ultravioleta están en el intervalo de un 0,01 a un 5,0 por ciento en peso, preferentemente de un 1,5 a un 2,5 por ciento en peso, basándose los porcentajes en el peso total de los sólidos de resina de la composición de barniz. Se pueden usar diversos estabilizantes de luz ultravioleta conocidos por los expertos en la materia. Son especialmente útiles los estabilizantes y absorbentes de UV disponibles en el mercado con el nombre TINUVIN de Ciba Specialty Chemicals.

Las composiciones de barniz incluyen habitualmente diluyente líquido orgánico, por lo general en una cantidad entre un 10 y un 60 por ciento en peso del peso total de la composición de barniz. Algunos ejemplos que diluyentes adecuados incluyen hidrocarburos aromáticos tales como tolueno y xileno, cetonas tales como metil etil cetona y metil isobutil cetona.

Se usan catalizadores metálicos en las composiciones de revestimiento de la presente invención para facilitar la cura de las composiciones que contienen grupos hidroxilo e isocianato. Habitualmente, los catalizadores metálicos se forman a partir de estaño. Tales catalizadores metálicos se conocen en la técnica por acelerar la reacción de moléculas orgánicas que contiene hidroxilo con isocianatos para formar grupos uretano. Son representativos de tales catalizadores las sales metálicas de ácidos carboxílicos, óxidos diorganometálicos, carboxilatos mono y diorganometálicos, y similares. Algunos ejemplos específicos de tales catalizadores metálicos son dilaurato de dibutil estaño, diacetato de dibutil estaño, octoato de dibutil estaño y naftanato de dibutil estaño. Tales catalizadores se usan en el curado de composiciones de poliisocianato-poliol en cantidades por lo general de 0 a un 0,10 por ciento en peso del contenido de sólidos de resina de las composiciones de barniz.

Ejemplos

La ilustración de la invención son los siguientes Ejemplos que no se han de considerar como limitantes de la invención en sus detalles. Todas las partes y porcentajes de los Ejemplos así como en la memoria descriptiva son en peso a menos que se indique otra cosa.

Ejemplo A' (Poliuretano)

Se preparó una mezcla que contenía un prepolímero de acrilato de poliuretano por adición de 100 g de acrilato de 2-etilhexilo (EHA), 79,2 g de metacrilato de hidroxietilo, 81,6 g de ácido dimetilol propiónico, 1,5 g de 2,6-di-terc-butil 4-metil fenol, 0,8 g de fosfito de trifenilo, 4 g de trietilamina 0,8 g de dilaurato de dibutil estaño a un matraz de fondo redondo de cuatro bocas equipado con termopar, agitador mecánico, y condensador y se calentó a 90 °C para obtener una solución homogénea. A continuación se añadieron 405,5 g de politetrahidrofurano de peso molecular 1000. A esta mezcla a 90 °C, se añadió diisocianato de isoforona 225,4 g durante 90 minutos. El recipiente de isocianato se aclaró con 20,0 g de EHA. La mezcla de reacción se agitó a 90 °C hasta que reaccionaron todos los grupos isocianato. A continuación se añadieron 454,0 g de EHA y 72,5 g de propilenglicol monometil éter y se enfriaron a temperatura ambiente.

Ejemplo A

Látex acrílico de poliuretano

Con fines de control, se preparó un látex acrílico de poliuretano sin ningún monómero etilénicamente insaturado con grupo ceto, y un 5,5 % de monómero multietilénicamente insaturado como sigue a continuación:

Se cargaron diez (20,0) g de Aerosol OT-75 (tensioactivo de Cytec Industries), 14,0 g de dimetil etanolamina, 369 g de la mezcla de poliuretano/EHA preparada en el Ejemplo A', 14,5 g de diacrilato de 1,6-hexanodiol, 97,0 g de metacrilato de metilo y 711 g de agua desionizada en un matraz de fondo redondo de cuatro bocas equipado con termopar, agitador mecánico, y condensador y se calentó a 33 °C para obtener una solución homogénea. A continuación se cargaron 0,45 g de hidroperóxido de t-butilo y 18,6 g de agua desionizada en el matraz y se mezclaron durante 10 minutos. Después de eso, se cargaron 0,009 g de sulfato ferroso amónico, 0,45 g de metabisulfito sódico y 18,6 g de agua desionizada durante 30 minutos. Durante esta carga, se esperó reacción exotérmica. Después del pico exotérmico, el sistema se mantuvo a 65 °C durante 1 hora. Después se enfrió a 45 °C, se cargaron en el matraz 4,3 g de actícida MBS (biocida de Thor GmbH), 0,23 g de FOAMKILL 649 (desespumante de Crucible Chemical Co.) y 9,6 g de agua desionizada y se mezclaron durante 15 minutos.

Ejemplo B

Se preparó un látex acrílico de poliuretano que contenía un 17,8 por ciento en peso de diacetona acrilamida (DAAM) y un 17,8 por ciento en peso de metacrilato de acetoacetoxietilo (AAEM) y un 5,5 por ciento en peso de diacrilato de 1,6-hexanodiol, basándose los porcentajes en peso en el peso total de monómeros etilénicamente insaturados, como sigue continuación:

Se cargaron diez (10,0) g de Aerosol OT-75 (tensioactivo de Cytec Industries), 7,0 g de Adeka Reasoap SR-10 (emulgente de Adeka Corp.), 9,5 g de hidróxido de amonio al 28 %, 369 g de la mezcla de poliuretano/EHA preparada en el Ejemplo A, 13,7 g de diacrilato de 1,6-hexanodiol, 44,0 g de metacrilato de acetoacetoxietilo, 44,0 g de diacetona acrilamida y 1245,4 g de agua desionizada en un matraz de fondo redondo de cuatro bocas equipado con termopar, agitador mecánico, y condensador y se calentó a 33 °C para obtener una solución homogénea. A continuación se cargaron 0,45 g de hidroperóxido de t-butilo y 18,6 g de agua desionizada en el matraz y se mezclaron durante 10 minutos. Después de eso, se cargaron 0,009 g de sulfato ferroso amónico, 0,45 g de metabisulfito sódico y 18,6 g de agua desionizada durante 30 minutos. Durante esta carga, se esperó reacción exotérmica. Después del pico exotérmico, el sistema se mantuvo a 65 °C durante 1 hora. Después de enfriarse a 45 °C, se cargaron en el matraz 4,3 g de actícida MBS (biocida de Thor GmbH), 0,23 g de FOAMKILL 649 (desespumante de Crucible Chemical Co.) y 9,6 g de agua desionizada y se mezclaron durante 15 minutos.

Ejemplo C

Se preparó un látex acrílico de poliuretano que contenía un 32,7 por ciento en peso de DAAM y un 5,1 por ciento en peso de diacrilato de 1,6-hexanodiol, basándose los porcentajes en peso en el peso total de monómeros etilénicamente insaturados, como sigue continuación:

Se cargaron diez (10,0) g de Aerosol OT-75, 7,0 g de Adeka Reasoap SR-10, 9,5 g de hidróxido de amonio al 28 %, 369 g de la mezcla de poliuretano/EHA preparada (ejemplo anterior), 13,7 g de diacrilato de 1,6-hexanodiol, 88,0 g de diacetona acrilamida y 1245,4 g de agua desionizada en un matraz de fondo redondo de cuatro bocas equipado con termopar, agitador mecánico, y condensador y se calentó a 33 °C para obtener una solución homogénea. A continuación se cargaron 0,45 g de hidroperóxido de t-butilo y 18,6 g de agua desionizada en el matraz y se mezclaron durante 10 minutos. Después de eso, se cargaron 0,009 g de sulfato ferroso amónico, 0,45 g de metabisulfito sódico y 18,6 g de agua desionizada durante 30 minutos. Durante esta carga, se esperó reacción exotérmica. Después del pico exotérmico, el sistema se mantuvo a 65 °C durante 1 hora. Después de enfriarse a 45 °C, se cargaron en el matraz 4,3 g de actícida MBS, 0,23 g de FOAMKILL 649 y 9,6 g de agua desionizada y se mezclaron durante 15 minutos.

Ejemplo D (Control)

Con fines de control, se preparó un látex acrílico de poliuretano que no contenía ningún monómero que contuviese grupo ceto, como sigue a continuación:

Poliéster polioli

Se cargó una mezcla de 2000 g de 1,6-hexanodiol, 200 g de anhídrido maleico, 900 g de ácido adípico y 1044 g de ácido isoftálico en un matraz de cuatro bocas con manta de N₂. La mezcla se calentó a continuación hasta 180 °C, y el destilado se recogió en un cilindro graduado. Durante el proceso, a temperatura se aumentó hasta 225 °C por etapas. A continuación, la mezcla se mantuvo a 225 °C hasta que el índice de ácido fue menos de 3 mg de KOH/g.

Látex de poliuretano

Se añadió una mezcla de 1500 g del poliéster polioli, 32,3 g de 1,4-butanodiol, 193,6 g de ácido dimetilol propiónico, 2,25 g de 2,6-di-terc-butil 4-metil fenol, 2,25 g de fosfito de tris fenilo y 58,4 g de trietilamina a un matraz de fondo redondo de cuatro bocas equipado con termopar, agitador mecánico, y condensador. La mezcla se calentó a 90 °C y se mezcló durante un período adicional de 30 minutos para obtener una solución homogénea. La mezcla se enfrió a 70 °C, y se añadieron al matraz 719 g de acrilato de butilo (BA). A esta mezcla a ~ 50 °C, se añadieron 863 g de diisocianato de isoforona durante 20 minutos. La mezcla de reacción se mantuvo a 90 °C hasta que reaccionaron todos los grupos isocianato. A continuación, la mezcla de reacción se dispersó en una mezcla calentada previamente (85 °C) de 2372 g de agua desionizada y 36,6 g de dimetil etanolamina (DMEA) durante 20 minutos. La mezcla se mezcló durante un período adicional de 30 minutos a 85 °C. Después de eso, el látex se enfrió a temperatura ambiente.

Látex acrílico de poliuretano

Se cargaron 5259 g de del látex de poliuretano en un matraz de fondo de cuatro bocas y se calentó a 85 °C con manta de N₂. Se cargaron en el matraz 3109 g de agua desionizada, y se mantuvieron a 80 °C durante 5 minutos. Se añadió al matraz una mezcla de 2069 g de BA, 214 g de metacrilato de hidroxipropilo y 214 g de dimetacrilato de etilenglicol (6,7 por ciento en peso basado en el peso total de monómeros etilénicamente insaturados) durante 30 minutos. Después de eso, la mezcla se mantuvo a 80 °C durante un período adicional de 30 minutos antes de enfriarse a 30 °C. Se cargó una mezcla de 51 g de agua desionizada, 0,034 g de sulfato ferroso amónico, 1,7 g de metabisulfito sódico y 0,8 g de DMEA. A continuación, se cargó mezcla de 1,3 g de hidroperóxido de t-butilo y 127 g de agua desionizada durante 20 minutos. Durante esta carga, se observó un pico exotérmico a ~ 80 °C. El látex se enfrió a continuación a 30 °C, y se cargó una mezcla de 102 g de agua desionizada, 0,068 g de sulfato ferroso amónico, 3,4 g de metabisulfito sódico y 1,6 g de DMEA. Después de eso, se cargó una mezcla de 2,6 g de hidroperóxido de t-butilo y 255 g de agua desionizada durante 10 minutos y se mezcló durante un período adicional de 10 minutos. Se añadieron 22,9 g de DMEA, y a continuación se añadió al matraz una mezcla de 7,9 g de agua desionizada y 11,3 g de Proxel GXL (biocida de Lonza Inc.) y se mezcló durante 10 minutos.

Ejemplo E

Se preparó un poliéster de acuerdo con el Ejemplo 9 del documento de Patente de Estados Unidos n.º 6.762.240. El poliéster se dispersó en agua hasta un contenido de sólidos de un 20 por ciento antes de la mezcla con los demás componentes de la pintura. Se usó dimetil etanolamina como amina neutralizadora de los grupos ácidos durante la dispersión.

Ejemplo F

Se preparó un látex acrílico como sigue a continuación:

Se cargó una mezcla de 1268 g de agua desionizada y 4,4 g de Rhodapex AB/20 (tensioactivo de Solvay-Rhodia) en un matraz de fondo redondo de cuatro bocas y se calentó a 85 °C con manta de N₂. A continuación se añadió al matraz una mezcla de 6,4 g de acrilato de butilo, 19 g de metacrilato de metilo y 0,6 g de ácido metacrílico, y la temperatura se aumentó a 85 °C. Esto fue seguido de la adición de 0,21 g de persulfato de amonio disuelto en 33 g de agua desionizada. La mezcla de reacción se mantuvo durante 30 minutos. Después de eso, se añadió al matraz una preemulsión con 753 g de agua desionizada, 9,7 g de Rhodapex AB/20, 473 g de metacrilato de metilo, 190 g de acrilato de butilo, 41,4 g de solución acuosa al 50 % de acrilamida, 17,5 g de dimetacrilato de etilenglicol y 17,4 g de metacrilato de hidroxietilo durante 3 horas, simultáneamente con una mezcla de 0,58 g de persulfato de amonio y 151 g de agua desionizada. Después de completar las alimentaciones, la reacción se mantuvo durante 1 hora. Se añadió al matraz una preemulsión con 95 g de agua desionizada, 1,4 g de Rhodapex AB/20, 39,5 g de acrilato de butilo, 24,7 g de ácido metacrílico, 18,1 g de metacrilato de metilo, y 26,2 g de acrilato de hidroxietilo durante 1,5 horas simultáneamente con una mezcla de 0,3 g persulfato de amonio, 0,95 g de bórax granulado y 116 g de agua desionizada. Después de completar las alimentaciones, el producto se mantuvo durante 2 horas, seguido de enfriamiento a 70 °C, y a continuación adición de una mezcla de 6,3 g de dimetil etanolamina disuelta en 39 g de agua desionizada durante 20 minutos. Finalmente, se añadieron 8,9 g de acticida (MBS) disuelto en 31 g de agua desionizada al látex acabado.

20 **Ejemplo G**

Se preparó una resina de poliéster de acuerdo con el Ejemplo 1 del documento de Patente de Estados Unidos n.º 6.291.564.

Los siguientes Ejemplos muestran la preparación de diversas composiciones de revestimiento de base preparadas con agentes de curado de polihidrazida y látex acrílicos de poliuretano de la invención en los que los látex se prepararon con monómeros etilénicamente insaturados con un grupo ceto y monómeros multietilénicamente insaturados. Con fines comparativos, también se prepararon látex acrílicos de poliuretano que estaban exentos de estos monómeros. Se aplicaron agentes de curado 2K de poliol (met)acrílico-poliisocianato y el revestimiento de material compuesto se curó. A continuación, los paneles revestidos se lijaron, se aplicaron nuevamente el revestimiento de base y el barniz y se realizó una cura a baja temperatura (80-85 °C). Los látex se depositaron directamente en paneles revestidos electrodepositados curados.

35 **Ejemplos 1-3**

Se prepararon tres (3) barnices de color blanco a partir de la siguiente mezcla de ingredientes:

Componentes	Partes en peso de componente		
	Ejemplo 1 (control)	Ejemplo 2	Ejemplo 3
Látex de poliuretano-acrílico ¹	126,83	---	---
Látex de poliuretano-acrílico con un 17,8 % de DAAM + un 17,8 % de AAEM / ADH ²	---	137,99	---
Látex de poliuretano dio en acrílico con un 32,7 % de DAAM / ADH ³	---	---	170,48
Uretano diol ⁴	6,92	6,92	6,92
Tensioactivo Byk 348 ⁵	0,44	0,44	0,44
Desespumante Byk 032 ⁵	1,73	1,73	1,73
P-1000E ⁶	5,06	5,06	5,06
Resimene HM2608 ⁷	22,20	22,20	22,20
Agua desionizada	43,70	21,60	29,30
Tinuvin 1130 ⁸	2,60	2,60	2,60
DMEA al 50 % ⁹	0,61	0,61	0,61
Tinte de color blanco ¹⁰	225,58	225,58	225,58
Tensioactivo Byketol WS ⁵	11,25	11,25	11,25

ES 2 617 615 T3

Surfynol104E ¹¹	11,52	11,52	11,52
TOTAL	458,44	447,50	487,68

¹Ejemplo A.

²Ejemplo B. Dihidrazida adípica (ADH) (3,1 g /100 g de látex).

³Ejemplo C. Dihidrazida adípica (2,4 g / 100 g de látex).

⁴Poliuretano diol preparado por reacción de 1 mol de Jeffamine D-4 (de Huntsman Chemical Co.) con 2 moles de carbonato de etileno a 130 °C. Véase el documento de Patente de Estados Unidos n.º 7.288.595.

⁵Aditivos disponibles en Byk Chemie.

⁶Poliglicol P-1000E disponible en el mercado en Dow Chemical.

⁷Agente de curado de melamina disponible en el mercado en INEOS Melamines.

⁸Absorbente de UV disponible en el mercado en Ciba-Geigy AG.

⁹Solución acuosa al 50 % de dimetil etanolamina.

¹⁰Pasta de tinte de color blanco que consiste en un 61 % de TiO₂ disperso en una mezcla al 9 % de polímero acrílico que tiene un contenido de sólidos de un 70 %.

¹¹Tensioactivo disponible en el mercado en Air Products y Chemicals, Inc.

5 Cada revestimiento de base se aplicó por pulverización en un entorno controlado a 70-75 °F (21-24 °C) y una humedad relativa de un 50-60 % sobre paneles de acero de 4 pulgadas por 12 pulgadas (10 cm por 30 cm) que se revistieron con PPG Electrocoat (ED 6060CZ) disponible en el mercado en PPG Industries, Inc. Los paneles de sustrato se obtuvieron en ACT Test Panels, LLC de Hillsdale, Michigan. Los revestimientos de base se aplicaron en dos revestimientos, sin tratamiento térmico rápido entre revestimientos, y a continuación se realizó un tratamiento térmico rápido a temperatura ambiente durante 5 minutos y a continuación se deshidrataron durante 5 minutos a 185 °F (85 °C). El espesor de película fue aproximadamente 1,2 mils (30 micrómetros). A continuación se aplicó barniz 2K endurecido disponible en el mercado en PPG Industries, Inc. como TKAPO1000 sobre los paneles con 10 revestimiento de base en dos revestimientos sin tratamiento térmico rápido entre revestimientos. Se permitió el tratamiento térmico rápido de los paneles con barniz durante 10 minutos en condiciones ambiente y se endurecieron durante 30 minutos a 285 °F (140 °C). El espesor de película fue aproximadamente 1,8 mils (45 micrómetros).

15 Para reparación de bajo endurecimiento, los paneles se lijaron en húmedo con papel de lija de grano 1000 y a continuación se revistieron con el mismo revestimiento de base original en dos revestimientos, sin tratamiento térmico rápido entre revestimientos, y a continuación se deshidrataron durante 5 minutos a 180 °F (82 °C). El espesor de película fue aproximadamente 1,2 mils (30 micrómetros). A continuación se aplicó un barniz de bajo endurecimiento BASF 2K disponible en el mercado en BASF como PROGLOSS LBR sobre los paneles con 20 revestimiento de base en dos revestimientos sin tratamiento térmico rápido entre revestimientos. Se permitió que los paneles con barniz se sometieran a tratamiento térmico rápido durante 10 minutos en condiciones ambiente y se endurecieron durante 30 minutos a 176 °F (80 °C). El espesor de película fue aproximadamente 1,9 mils (49 micrómetros).

25 Se midieron el aspecto y las propiedades físicas de los paneles revestidos. Los valores inferiores del análisis Wavescan BYK y los valores superiores de DOI son más deseables para el aspecto. Una Microdureza de Fisher mayor es una propiedad más deseable.

Reparación de bajo endurecimiento (80 °C) - Paneles verticales - Aspecto y propiedades físicas

Ejemplo	Microdureza de Fisher ¹²	Wavescan BYK ¹³		DOI inicial ¹⁴	DOI después de resistencia a la humedad ¹⁵	
		Onda larga	Onda corta		Recuperación tras 1 hora	Recuperación tras 24 horas
1	60	18,8	6,8	87	77	87
2	73	12,0	4,6	89	92	93
3	83	9,7	4,3	92	92	92

¹²Instrumento de Microdureza de Fisher HM2000 fabricado por Fischer.

¹³Instrumento de análisis Wavescan BYK fabricado por BYK Gardner USA de Columbia, Maryland.

¹⁴Medidor de Distinción de Imagen (DOI) fabricado por TRICOR Systems, Inc. de Elgin, Illinois.

¹⁵Ensayo de resistencia a la humedad de diez días similar al de la norma ASTM D1735-92 realizado en una cabina de ensayo de corrosión "Uni-Fog" de Harshaw Equipment GS ajustada a 100 °F (38 °C) y un 100 % de humedad relativa. DOI medido después de un tiempo de recuperación de 1 hora y 24 horas después de la finalización del ensayo.

Ejemplos 4 y 5

Se prepararon dos (2) composiciones de revestimiento de base de color gris a partir de la siguiente mezcla de ingredientes:

5

Componentes	Partes en peso de componente	
	Ejemplo 4 (Control)	Ejemplo 5 (con DAAM)
Látex acrílico de uretano ¹⁷	125,48	---
Látex de poliuretano y en acrílico con un 32,7 % de DAAM / ADH ¹⁸	---	244,63
Byk 348	0,32	0,32
Byk 032	1,99	1,99
Surfynol 104E	4,20	4,20
DMEA al 50 %	0,37	0,37
Tinte de color blanco ¹⁹	102,92	102,92
Tinte de color negro ²⁰	11,48	11,48
Agua desionizada	39,89	18,74
Licores minerales inodoros ²¹	3,00	3,00
Uretano diol	10,67	10,67
Resimene HM2608	14,22	5,56
Cymel 1158 ²²	8,65	---
Dowanol PnB ²³	7,00	7,00
2-Etilhexanol ²⁴	3,00	3,00
Byketol WS	8,50	8,50
TOTAL	341,69	422,38

¹⁷Ejemplo D.

¹⁸Ejemplo C. Dihidrazida adípica (2,4 g / 100 g de látex).

¹⁹Pasta de tinte de color blanco que consiste en un 50 % de TiO₂ disperso en una mezcla al 13 % de polímero acrílico que tiene un contenido de sólidos de un 61 %.

²⁰Pasta de tinte de color negro que consiste en un 7 % de negro de humo disperso en una mezcla al 16 % de polímero acrílico y que tiene un contenido de sólidos de un 22 %.

²¹Disolvente disponible en Shell Chemical Co.

²²Agente de curado de melamina formaldehído disponible en Cytec Industries.

²³Propilenglicol n-butil éter disponible en Dow Chemical Co.

²⁴Disolvente disponible en Dow Chemical Co.

Ejemplos 6 y 7

Se prepararon dos (2) composiciones de revestimiento de base de color plata a partir de la siguiente mezcla de ingredientes:

10

Componentes	Partes en peso de componente	
	Ejemplo 6 (Control)	Ejemplo 7 (con DAAM)
Látex de poliéster ²⁶	101,02	101,02
Látex de poliuretano-acrílico del Ejemplo A	71,53	---
Látex de poliuretano-acrílico del Ejemplo C	---	92,94
Látex acrílico ²⁷	46,04	46,04

ES 2 617 615 T3

DMEA a 50 %	3,56	4,09
Byk 348	0,24	0,24
2-Etilhexanol	12,57	12,57
Licores minerales inodoros	7,51	7,51
Agua desionizada	149,82	167,99
Dowanol PnB	36,42	36,42
Tinte de TiO ₂ micronizado ²⁸	1,34	1,34
Tinte de color negro ²⁹	0,43	0,43
Tinte de color azul ³⁰	0,35	0,35
Tinte de color blanco	0,02	0,02
Laponite RD ³¹	1,81	1,81
P-1000E	2,50	2,50
Resimene HM2608	34,50	34,50
Resina de poliéster ³²	7,01	7,01
Pasta de aluminio ³³	31,49	31,49
Pasivador de aluminio ³⁴	11,25	11,25
Acematt TS 100 ³⁵	1,58	1,58
TOTAL	520,99	561,10

²⁶Ejemplo E.

²⁷Ejemplo F.

²⁸Pasta de tinte de color blanco micronizada que consiste en un 24 % de TiO₂ TIPAQUE disponible en el mercado en Ishiara Sangyo Kaisha dispersa en polímero acrílico al 17 % y que tiene un contenido de sólidos de un 42 %.

²⁹Pasta de tinte de color negro que consiste en un 6 % de negro de humo disperso en polímero acrílico al 18 % y que tiene un contenido de sólidos de un 24 %.

³⁰Pasta de tinte de color azul que consiste en un 14 % de Azul Palomar disponible en el mercado en Sun Chemical disperso en una mezcla al 22 % de polímero acrílico y que tiene un contenido de sólidos de un 36 %.

³¹Silicato de sodio, litio y magnesio disponible en Southern Clay Products.

³²Ejemplo G.

³³Pasta de aluminio TSB 2180A disponible en Toyal America.

³⁴Pasivador de aluminio.

³⁵Sílice disponible en el mercado en Evonik Degussa.

5 En la descripción posterior, Base1 fueron las composiciones de revestimiento de base de los Ejemplos 4 y 5 y Base2 fueron las composiciones de revestimiento de base de color plata de los Ejemplos 6 y 7. El revestimiento de base del Ejemplo 6 se aplicó al revestimiento de base del Ejemplo 4, y el revestimiento de base del Ejemplo 7 se aplicó al revestimiento de base del Ejemplo 5.

10 Cada una de la Base1 y la Base2 se aplicaron por pulverización en un entorno controlado a 70-75 °F (21-24 °C) y un 50-60 % de humedad relativa en paneles de acero de 4 pulgadas por 12 pulgadas (10 cm por 30 cm) que se revistieron con PPG Electrocoat curado (ED 6060CZ). La Base1 se aplicó en un revestimiento y a continuación se aplicó tratamiento térmico rápido a temperatura ambiente durante 5 minutos. La Base2 se aplicó a continuación en dos revestimientos, sin tratamiento térmico rápido entre revestimientos, y a continuación se realizó un tratamiento térmico rápido a temperatura ambiente durante 5 minutos y a continuación se deshidrató durante 5 minutos a 185 °F (85 °C). Los espesores de película de la Base1 y la Base2 fueron aproximadamente 0,8 mils (20 micrómetros) y 0,5 mils (13 micrómetros), respectivamente.

15 A continuación se aplicó el barniz TKAPO1000 de los Ejemplos 1-3 sobre los paneles de Base1/Base2 en dos revestimientos sin un tratamiento térmico rápido entre revestimientos. Se permitió que los paneles con barniz se sometieran a tratamiento térmico rápido durante 10 minutos en condiciones ambiente y se endurecieron durante 30 minutos a 185 °F (85 °C). El espesor de película fue aproximadamente 1,8 mils (45 micrómetros).

20 Para reparación de bajo endurecimiento, los paneles se lijaron en húmedo con papel de lija de grano 1000 y a continuación se revistieron con el mismo revestimiento Base2 original en dos revestimientos, sin tratamiento térmico

ES 2 617 615 T3

5 rápido entre revestimientos, y a continuación se deshidrataron durante 5 minutos a 180 °F (82 °C). El espesor de película fue aproximadamente 0,5 mils (13 micrómetros). A continuación se aplicó un barniz de bajo endurecimiento BASF 2K de los Ejemplos 1-3 sobre los paneles con revestimiento de base en dos revestimientos sin tratamiento térmico rápido entre revestimientos. Se permitió que los paneles con barniz se sometieran a tratamiento térmico rápido durante 10 minutos en condiciones ambiente y se endurecieron durante 30 minutos a 176 °F (80 °C). El espesor de película fue aproximadamente 1,8 mils (45 micrómetros).

10 Se midió el aspecto de los paneles revestidos antes y después de Ensayo de Inmersión en Agua. Los valores de DOI superiores son más deseables para el aspecto.

Base1 / Base 2 - Aspecto y Ensayo de Inmersión en Agua

Ejemplo	DOI inicial (OEM)	DOI de inmersión en agua tras 2 días ³⁶ (OEM)	DOI inicial (reparación de bajo endurecimiento)	2 DOI de inmersión en agua tras 2 días (reparación de bajo endurecimiento)
Ej. 4/Ej. 6 (control)	88	9	91	21
Ej. 5/Ej. 7	87	49	93	50

³⁶Ensayo de inmersión en agua desionizada de 48 horas donde el panel entero se sumerge en agua a una temperatura de 63 °C

REIVINDICACIONES

1. Método de reparación de un defecto en un revestimiento de múltiples capas aplicado a un vehículo a motor al final de un proceso de montaje que comprende un revestimiento de base que imparte color y un revestimiento superior transparente, que comprende:
- (a) reparar el defecto mediante lijado, y
 (b) aplicar una composición de revestimiento de base al área reparada para formar una capa de revestimiento de base en donde la capa de revestimiento de base se forma por deposición de una composición acuosa curable que contiene polihidrazida y que comprende:
- (i) una fase continua que comprende agua, y
 (ii) una fase dispersa que comprende:
- (A) partículas poliméricas preparadas a partir de la polimerización de una mezcla de compuestos de monómero etilénicamente insaturado, que incluyen monómeros etilénicamente insaturados que comprenden:
- (1) uno o más monómeros multietilénicamente insaturados y
 (2) uno o más monómeros etilénicamente insaturados que contienen grupos aldo o ceto, y
- (c) aplicar una composición de barniz transparente a la capa de revestimiento de base para formar una capa de revestimiento superior, y
 (d) curar la capa de revestimiento de base y la capa de revestimiento superior simultáneamente a una temperatura de 60 a 100 °C.
2. El método de la reivindicación 1 en el que la reparación se realiza en un vehículo a motor al final de una línea de montaje.
3. El método de la reivindicación 1 en el que
- la capa de revestimiento de base se deshidrata a temperatura ambiente; o
 - la capa de revestimiento de base y la capa de barniz se curan simultáneamente a una temperatura de 60 a 100 °C.
4. El método de la reivindicación 1 en el que la mezcla de compuestos etilénicamente insaturados incluye uno o más poliuretanos etilénicamente insaturados.
5. El método de la reivindicación 4 en el que
- los poliuretanos etilénicamente insaturados se preparan por reacción de un poliisocianato orgánico con un polioli que contiene la funcionalidad ácido carboxílico y un (met)acrilato de hidroxialquilo de un modo tal que los poliuretanos etilénicamente insaturados están exentos de grupos NCO; o
 - los poliuretanos etilénicamente insaturados comprenden de un 30 a un 60 por ciento en peso de la mezcla de compuestos etilénicamente insaturados y los monómeros etilénicamente insaturados comprenden de un 40 a un 70 por ciento en peso de la mezcla de compuestos etilénicamente insaturados; basándose los porcentajes en peso en el peso total de la mezcla de compuestos etilénicamente insaturados.
6. El método de la reivindicación 1 en el que la capa de revestimiento de base curada tiene una T_g de menos de 25 °C según se mide mediante Calorimetría Diferencial de Barrido aplicando una velocidad de calentamiento de 10 °C/min.
7. El método de la reivindicación 1 en el que
- los monómeros multietilénicamente insaturados están presentes en cantidades de un 2 a un 30 por ciento en peso basado en el peso total de los monómeros etilénicamente insaturados; o
 - los monómeros etilénicamente insaturados comprenden de un 4 a un 30 por ciento en peso de un éster de alquilo de ácido (met)acrílico que tiene al menos 6 átomos de carbono en el grupo alquilo; basándose el porcentaje en peso en el peso total de los monómeros etilénicamente insaturados.
8. El método de la reivindicación 1 en el que los monómeros etilénicamente insaturados que contienen grupos aldo o ceto están presentes en cantidades de al menos un 30 por ciento en peso basado en el peso total de monómeros etilénicamente insaturados.
9. El método de la reivindicación 1 en el que la polihidrazida es una bishidrazida de un ácido dicarboxílico que tiene de 2 a 16 átomos de carbono.

10. El método de la reivindicación 1 en el que la proporción equivalente de hidrazida con respecto a aldo o ceto es de 0,5 a 1,5:1.
- 5 11. El método de la reivindicación 1 en el que la mezcla de compuestos etilénicamente insaturados contiene al menos un compuesto que contiene la funcionalidad ácido carboxílico que está al menos parcialmente neutralizado con una amina.
12. El método de la reivindicación 11 en el que la amina es una amina volátil.
- 10 13. El método de la reivindicación 12 en el que la fase dispersa (ii) contiene además (B) una polycarbodiimida.
14. El método de la reivindicación 13 en el que la proporción equivalente de carbodiimida con respecto a ácido carboxílico es de 0,5 a 1,5:1.
- 15 15. El método de la reivindicación 1 en el que la composición de barniz transparente curable comprende un polímero que contiene hidrógeno activo y un agente de curado de poliisocianato.