

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 623 278**

51 Int. Cl.:

**C09D 201/00** (2006.01)

**C09D 7/12** (2006.01)

**C08J 7/04** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **25.04.2014 PCT/EP2014/058481**

87 Fecha y número de publicación internacional: **18.12.2014 WO14198452**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **25.04.2014 E 14720111 (5)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **22.02.2017 EP 3008145**

54 Título: **Composición de material de revestimiento y películas de revestimiento obtenibles por su revestimiento**

30 Prioridad:

**13.06.2013 JP 2013124787**

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

**10.07.2017**

73 Titular/es:

**AKZO NOBEL COATINGS INTERNATIONAL B.V.  
(100.0%)  
Velperweg 76  
6824 BM Arnhem, NL**

72 Inventor/es:

**TSUJITA, TAKAHIRO;  
YAGI, SHINJI;  
NISHIDA, NOBUHIRO y  
TAKEUCHI, YOSHITOMO**

74 Agente/Representante:

**DE ELZABURU MÁRQUEZ, Alberto**

**ES 2 623 278 T3**

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

**DESCRIPCIÓN**

Composición de material de revestimiento y películas de revestimiento obtenibles por su revestimiento

**Campo técnico**

5 La presente invención se refiere a una composición de material de revestimiento que es excelente, en particular, en su resistencia a marcas de presión como un material de revestimiento de capa posterior (cara inferior) en la producción de chapa de acero pre-revestida.

**Técnica anterior**

10 A diferencia del post-revestimiento donde el revestimiento se lleva a cabo después de la primera fabricación en la forma del producto fabricado objetivo, la chapa de acero pre-revestido es chapa metálica (formato chapa o bobina) que se somete a revestimiento de antemano antes de su fabricación, y es ampliamente usado para materiales de construcción tales como tejados y paredes, y para carcasas de equipo de audio, refrigeradores y separaciones, puesto que tiene ventajas en términos de coste, ahorro de energía y ahorro de materiales cuando se compara con el post-revestimiento.

15 El revestimiento de la chapa de acero pre-revestido en general se lleva a cabo tanto en su cara superior como inferior, donde el lado de la cara superior es la región que forma la cara externa del producto después de la fabricación, de modo que se aplica al mismo un material de revestimiento que es excelente en términos de aspecto externo de la película de revestimiento, propiedades físicas (dureza, adherencia, resistencia al rayado, y plegabilidad), resistencia a la corrosión y resistencia a la intemperie, y el procedimiento de revestimiento empleado para ello es un sistema de 2 capas 2 cocciones que usa una imprimación y un material de revestimiento de capa superior, o un sistema de 3 capas 3 cocciones que usa una imprimación, material de revestimiento de capa intermedia y un material de revestimiento de capa superior. Por otra parte, puesto que la cara del lado inferior se coloca en el interior del producto después de la fabricación, no se requiere el mismo nivel de aspecto externo y resistencia a la intemperie de la película de revestimiento que en el caso del lado de la cara superior, por lo tanto, desde el punto de vista del coste, su revestimiento en general se lleva a cabo mediante un sistema de 1 capa 1  
20 cocción que usa solo un material de revestimiento de capa posterior, pero en las aplicaciones donde se requiere en especial resistencia a la corrosión, se adopta un sistema de 2 capas 2 cocciones que usa una imprimación y un material de revestimiento de capa posterior.

30 Aunque las caras superior e inferior del acero pre-revestido idealmente tienen el mismo aspecto (brillo, tono de color), puesto que el lado inferior del acero pre-revestido forma el interior del producto procesado después de la fabricación, apenas se ve nunca, por lo que no se requiere un nivel alto de diseño y normalmente solo se proporcionan, por ejemplo, dos tipos de material de revestimiento como el material de revestimiento de la capa posterior, en concreto un material de revestimiento de capa posterior de brillo alto y un material de revestimiento de capa posterior de brillo bajo, de modo que en el caso donde el brillo del lado superior es comparativamente alto, se aplica el material de revestimiento de capa posterior de brillo alto al lado inferior, mientras que en el caso donde el  
35 brillo del lado superior es comparativamente bajo, se aplica el material de revestimiento de capa posterior de brillo bajo al lado inferior y, de esta forma, se reduce el número de productos de materiales de revestimiento usado y mejoran los costes.

40 De estos, el material de revestimiento de la capa posterior de brillo bajo hasta ahora se ha producido incorporando un polvo inorgánico tal como sílice que tiene un efecto de disminución del brillo, pero han surgido problemas tal como la disminución de la capacidad de revestimiento causada por un aumento de la viscosidad, o una reducción de la plegabilidad, y también transferencia de brillo debido a la poca resistencia a marcas de presión.

45 Aquí, la transferencia de brillo debido a la poca resistencia a marcas de presión se refiere al fenómeno por el cual, en el caso en el que la chapa de acero pre-revestida con un brillo diferente en el lado superior de aquel del lado inferior tiene forma de bobina, y se aplica una fuerte presión mientras el lado superior y el lado inferior están en contacto, el brillo de la cara de brillo alto disminuye mientras que, a la inversa, el brillo de la cara de brillo bajo aumenta, y esto se percibe como una transferencia aparente de brillo desde el lado de brillo alto al lado de brillo bajo. Este fenómeno se cree que ocurre debido a que la cara de brillo bajo, que tiene protuberancias y surcos diminutos, es presionada contra la cara de brillo alto comparativamente lisa, de modo que estas protuberancias y surcos diminutos en la cara de brillo bajo deterioran la superficie de la cara de brillo alto y disminuyen su lisura, mientras que, al mismo tiempo, las finas protuberancias y surcos en la cara de brillo bajo son aplastadas contra la  
50 cara de brillo alto lisa y por lo tanto, alisadas. Cuando se produce este fenómeno, el brillo de la superficie de la chapa de acero pre-revestida cambia mientras está almacenada en forma enrollada, y también hay un cambio especialmente notable en el brillo en regiones donde hay una aplicación de carga localizada, con el resultado de que surgen variaciones de transferencia de brillo donde se pone de manifiesto la transferencia de brillo desigual, de modo que existe el problema de que no se puede proporcionar un producto final uniforme.

55 En el documento de patente 1, se describe una composición de material de revestimiento de capa posterior que contiene al menos un tipo de partículas de resina finas seleccionadas de resinas de poliámidas, resinas de poliacrilonitrilo y resinas acrílicas.

Sin embargo, hay problemas con esto en cuanto que, dependiendo del tipo de partículas de resina fina usadas, no pasa el ensayo de resistencia a marcas de presión y se produce el desprendimiento de las propias partículas finas.

5 En el documento de patente 2, se describe un medio para potenciar la resistencia al rayado de la chapa de acero usando perlas de uretano blandas, pero cuando la chapa de acero pre-revestido se somete a alta presión, las propias perlas se deforman y no se puede mantener el rendimiento esperado.

10 En el documento de patente 3, se describen perlas de uretano de tipo reactivo. La propiedad característica de estas perlas es que tienen un isocianato bloqueado reactivo en la superficie, pero en la práctica, no se muestran buenos resultados cuando se lleva a cabo un ensayo de resistencia a marcas de presión. La razón de este se cree que es que, aunque realmente se suprime el desprendimiento de perlas debido al rozamiento, etc., por en enlace químico de las perlas de uretano reactivas a la resina de la matriz, cuando las perlas se someten a una presión de deformación después no vuelven a su estado original.

Bibliografía de la técnica anterior

Bibliografía de patentes

Documento de patente 1: JP-A-2006-219731

15 Documento de patente 2: Patente japonesa 4448511

Documento de patente 3: JP-A-2009-197067

20 La solicitud de patente FR 2874018 A1 describe una composición de pintura acuosa que comprende una resina acrílica pura soluble en agua (A) como resina aglutinante y un compuesto de policarbodiimida (D) como un agente de reticulación; caracterizándose la composición de pintura acuosa porque comprende además perlas de resina acrílica (E) y perlas de resina de uretano (F), en donde: en términos de componente sólido, la relación de resina acrílica pura soluble en agua (A) respecto a la resina aglutinante, las relaciones de perlas de resina acrílica (E) y de las perlas de resina de uretano (F) con respecto al total de la resina aglutinante y el agente de reticulación, y la relación equivalente de los grupos carbodiimida del compuesto de policarbodiimida (D) con respecto a los grupos carboxilo de la resina acrílica pura soluble en agua (A) cumplen sus respectivos intervalos específicos.

25 La solicitud internacional WO 2012/160894 A1 describe una capa de revestimiento duro que se forma usando un producto curado de una composición polimerizable, que contiene un elastómero termoplástico, teniendo las partículas finas un diámetro medio de partículas de 1-100 micrómetros y un compuesto vinílico, en al menos una superficie de una película base, que está formada de un material transparente. Esta capa de revestimiento duro se dispone en la superficie más externa de una pantalla.

### 30 **Resumen de la invención**

Problemas a resolver por la invención

35 Los objetivos de la presente invención son tanto proporcionar una composición de material de revestimiento para formar en el lado inferior de la chapa de acero pre-revestida una película de revestimiento que, en particular, es excelente en su resistencia a marcas de presión, adherencia de la película de revestimiento y plegabilidad, como también proporcionar películas de revestimiento obtenidas por la aplicación de esta composición de material de revestimiento.

Medios para resolver el problema

40 Como resultado de una minuciosa investigación para resolver el problema mencionado antes, los autores de la presente invención han descubierto que en el caso en que la resistencia a la compresión de las perlas de resina en el momento de deformación por presión de 10% esté restringida a un intervalo especificado y, además, en el caso en el que la recuperación después de la deformación por presión de 90% esté restringida a un intervalo especificado, se obtiene una composición de material de revestimiento que puede formar una película de capa posterior que muestra buenos resultados de evaluación en términos de resistencia a marcas de presión, adherencia de la película de revestimiento y plegabilidad, y la presente invención se ha perfeccionado basándose en este descubrimiento.

45 Además, han encontrado que restringiendo la cantidad contenida de las perlas de resina a un intervalo especificado, basado en masa, y restringiendo el diámetro medio de partículas a un intervalo especificado, se obtienen incluso mejores resultados de evaluación en términos de resistencia a marcas de presión, adherencia de la película de revestimiento y plegabilidad.

50 Específicamente, la presente invención se refiere a una composición de material de revestimiento que contiene resina formadora de película de revestimiento (A), agente de reticulación (B) y perlas de resina (C), donde la resistencia a la compresión de dichas perlas de resina (C), en el momento de deformación por presión de 10% de una perla de resina individual mediante un dispositivo de ensayo de microcompresión está entre 0,1 MPa y 20 MPa,

y además, la recuperación de las perlas de resina (C) después de deformación por presión de 90% de una perla de resina individual mediante un dispositivo de ensayo de microcompresión es al menos 80%.

5 Además, la presente invención proporciona una composición de material de revestimiento donde, en la composición de material de revestimiento descrita antes, el contenido en masa de las perlas de resina (C) mencionadas está entre 0,5 y 20% en masa en términos del contenido total de sólidos en masa de la resina formadora de película de revestimiento (A) mencionada y el agente de reticulación (B) mencionado.

10 Además, la presente invención proporciona una composición de material de revestimiento donde la resistencia a la compresión en el momento en que dicha deformación por presión de 10% mencionada está entre 0,2 MPa y 1,5 MPa y, además, el contenido en masa de las perlas de resina (C) mencionadas está entre 0,8 y 15% en masa en términos del contenido total de sólidos en masa de la resina formadora de película de revestimiento (A) mencionada y el agente de reticulación (B) mencionado.

El diámetro medio de partículas de (C) preferiblemente es entre 5 y 30  $\mu\text{m}$ .

De nuevo, la presente invención proporciona una composición de material de revestimiento donde, en la composición descrita antes, las perlas de resina (C) mencionadas se producen por una reacción de uretano.

15 La presente invención también proporciona una composición de material de revestimiento donde las perlas de resina (C) mencionadas se producen por una reacción de uretano, y el material de partida de isocianato es difuncional.

Además, se proporcionan películas de revestimiento que son excelentes en términos de su resistencia a marcas de presión, adherencia de la película de revestimiento y plegabilidad, por aplicación de la composición de material de revestimiento de la invención.

20 Efectos de la invención

Mediante la aplicación de la composición de material de revestimiento de la presente invención al lado inferior, se puede obtener una película de revestimiento que es excepcional en términos de resistencia a marcas de presión, adherencia de la película de revestimiento y plegabilidad.

Modo de poner en práctica la invención

25 La resina formadora de película de revestimiento (A) usada en la composición de material de revestimiento de la presente invención no está particularmente restringida con la condición de que sea una resina que tenga una capacidad de formación de película de revestimiento, y además, tenga grupos funcionales que pueden reaccionar con el agente de reticulación (B), pero, en términos de plegabilidad y estrecha adherencia, preferiblemente es al menos una resina formadora de película de revestimiento seleccionada de resinas epoxídicas y resinas de poliéster.

30 Dichas resinas formadoras de película de revestimiento se pueden usar por sí solas, o se pueden usar combinaciones de dos o más tipos.

35 En el caso en que se use una resina epoxídica como una resina formadora de película de revestimiento (A), los ejemplos de resinas epoxídicas son resinas epoxídicas de tipo bisfenol A sintetizadas a partir de bisfenol A y epiclorhidrina y resinas epoxídicas de tipo bisfenol F sintetizadas a partir de bisfenol F y epiclorhidrina, pero se prefieren las resinas epoxídicas de tipo bisfenol A en términos de resistencia a la corrosión.

40 Cuando se usa una resina epoxídica como una resina formadora de película de revestimiento (A), desde el punto de vista de la plegabilidad, resistencia a la corrosión y eficacia de revestimiento, etc., el peso molecular medio numérico de la resina epoxídica preferiblemente es entre 400 y 10.000, y preferiblemente entre 2.000 y 8.000. El valor del peso molecular medio numérico en esta invención es el determinado mediante cromatografía de permeabilidad en geles (GPC) usando poliestirenos como materiales patrón.

45 Si se usa una resina epoxídica como la resina formadora de película de revestimiento (A), todos o algunos de los grupos epoxi o grupos hidroxilo en esta resina epoxídica se pueden modificar por reacción con un modificador. Los ejemplos de modificadores de resina epoxídica son poliésteres, alcanolaminas, caprolactona, compuestos de isocianato, compuestos de ácido fosfórico y anhídridos de ácido. Estos modificadores se pueden usar por sí solos, o se puede usar una combinación de dos o más tipos de los mismos.

En el caso en que se use una resina de poliéster como la resina formadora de película de revestimiento (A), esta resina de poliéster se puede obtener por métodos conocidos usando una reacción entre alcoholes polihídricos y ácidos polibásicos.

50 Los ejemplos de los alcoholes polihídricos son glicoles y alcoholes trihídricos o polihídricos superiores. Los ejemplos de glicoles incluyen etilenglicol, propilenglicol, dietilenglicol, trietilenglicol, tetraetilenglicol, dipropilenglicol, polietilenglicol, polipropilenglicol, neopentilglicol, hexilenglicol, 1,3-butanodiol, 1,4-butanodiol, 1,5-pentanodiol, 1,6-hexanodiol, 2-butil-2-etil-1,3-propanodiol, metilpropanodiol, ciclohexanodimetanol, 3,3-dietil-1,5-pentanodiol, y similares. Los ejemplos de los alcoholes trihídricos o polihídricos superiores incluyen glicerol, trimetiloetano, trimetilopropano, pentaeritrol y dipentaeritrol. Estos alcoholes polihídricos se pueden usar por sí solos, o se

pueden usar combinaciones de dos o más de los mismos.

Normalmente, se usan ácidos policarboxílicos como los ácidos polibásicos, pero cuando sea necesario, también se puede usar conjuntamente un ácido graso monobásico. Los ejemplos de ácidos policarboxílicos incluyen ácido ftálico, ácido tetrahidroftálico, ácido hexahidroftálico, ácido 4-metilhexahidroftálico, ácido biciclo[2,2,1]heptano-2,3-dicarbóxico, ácido trimelítico, ácido adípico, ácido sebáico, ácido succínico, ácido azelaico, ácido fumárico, ácido maleico, ácido itacónico, ácido piromelítico, ácido dimérico, y anhídridos de los mismos, y también ácido 1,4-ciclohexanodicarbóxico, ácido isoftálico, ácido tetrahidroisoftálico, ácido hexahidroisoftálico y ácido hexahidrotereftálico. Estos ácidos polibásicos se pueden usar por sí solos, o se pueden usar combinaciones de dos o más de los mismos.

10 Cuando se usa una resina de poliéster como resina formadora de película de revestimiento (A), desde el punto de vista de la resistencia a disolventes y plegabilidad, se prefiere que el índice de hidroxilo de la resina de poliéster esté entre 5 y 200 mg de KOH/g.

15 Además, cuando se usa una resina de poliéster como resina formadora de película de revestimiento (A), desde el punto de vista de la resistencia a disolventes y plegabilidad, se prefiere que el peso molecular medio numérico de dicha resina de poliéster sea de 500 a 20.000.

20 El agente de reticulación (B) usado en la presente invención reacciona con la resina formadora de película de revestimiento (A) para formar una película de revestimiento curada. Los ejemplos del agente de reticulación (B) incluyen resinas amínicas, compuestos de poliisocianato y compuestos de poliisocianato bloqueado, pero desde el punto de vista de la plegabilidad y aplicabilidad general, se prefieren las resinas de melamina y compuestos de poliisocianato bloqueado. Estos agentes de reticulación se pueden usar por sí solos, o se pueden usar combinaciones de dos o más de los mismos.

Las "resinas amínicas" se refieren a las resinas obtenidas por la adición a y condensación de formaldehído con compuestos que tienen un grupo amino, ejemplos específicos de las cuales son resinas de melamina, resinas de urea y resinas de guanamina.

25 De estas, se prefieren las resinas de melamina. Los ejemplos de resinas de melamina incluyen, las resinas de melamina parcial o totalmente metiloladas obtenidas por la reacción entre melamina y formaldehído, resinas de melamina parcial o totalmente de tipo éter alquílico obtenidas por la eterificación parcial o total de los grupos metilol en resinas de melamina metiloladas usando un componente alcohol, resinas de melamina que contienen grupo imino, y resinas de melamina que comprenden mezclas de estos. Los ejemplos de las resinas de melamina de tipo éter alquílico incluyen resinas de melamina metiladas, resinas de melamina butiladas y resinas de melamina de tipo alquílico mixtas de metilo/butilo.

30 Los ejemplos de los compuestos de poliisocianato incluyen diisocianato de hexametileno, diisocianato de trimetilhexametileno, diisocianato de ácido dimérico, y otros tales como diisocianatos alifáticos, diisocianato de isoforona, diisocianato de xilileno (XDI), diisocianato de m-xilileno, XDI hidrogenado, TDI hidrogenado, MDI hidrogenado y otros tales como diisocianatos alicíclicos, diisocianato de tolieno (TDI), diisocianato de 4,4-difenilmetano (MDI), y otros tales como diisocianatos aromáticos, junto con los aductos, biurets e isocianuratos de los mismos. Estos compuestos de poliisocianato se pueden usar por sí solos, o se pueden usar combinaciones de dos o más de los mismos.

40 Los ejemplos de compuestos de poliisocianato bloqueado son compuestos donde los grupos isocianato en un compuesto de poliisocianato están bloqueados, por ejemplo, con alcoholes tales como butanol, oximas tales como meti-etil-cetoxima, lactamas tales como  $\epsilon$ -caprolactama, dicetonas tales como diésteres de ácido acetoacético, imidazoles tales como el propio imidazol o 2-etilimidazol, y fenoles tales como m-cresol.

45 Desde el punto de vista de la resistencia a la corrosión y plegabilidad, se prefiere que el contenido de los componentes sólidos, en masa, del agente de reticulación (B) en términos de la resina formadora de película de revestimiento (A) en la composición de material de revestimiento de la presente invención sea de 3 a 60% en masa. Si es menor de 3% en masa puede disminuir la resistencia de la película de revestimiento, mientras que si es mayor de 60% en masa, puede disminuir la plegabilidad.

50 En la composición de material de revestimiento de la presente invención, junto con los componentes mencionados antes, pueden estar también incluidos opcionalmente los diferentes componentes conocidos usados habitualmente en el campo de materiales de revestimiento. Los ejemplos específicos de estos son agentes de igualación, agentes desespumantes y otros tipos de acondicionadores de superficie, agentes dispersantes, agentes preventivos de la sedimentación, agentes de absorción UV, estabilizantes de luz y varios otros tipos de aditivos, pigmentos colorantes, pigmentos de extensión, y varios otros tipos de pigmentos, materiales de brillo, catalizadores de curado y disolventes orgánicos.

55 Las perlas de resina (C) usadas en la presente invención tienen una resistencia a la compresión en el momento de deformación por presión de 10% de una perla de resina individual mediante un dispositivo de ensayo de microcompresión entre 0,1 MPa y 20 MPa, preferiblemente entre 0,15 MPa y 10 MPa, y más preferiblemente entre

0,2 MPa y 1,5 MPa. Además, la recuperación de las perlas de resina (C) después de deformación por presión de 90% de una perla de resina individual mediante un dispositivo de ensayo de microcompresión es al menos 80%, y preferiblemente al menos 90%, y esto contribuye a la propiedad de antibloqueo de la película de revestimiento curada.

- 5 La resistencia a la compresión de las perlas de resina (C) en el momento de deformación por presión de 10% de una perla de resina individual en la presente invención y su recuperación después de deformación por presión de 90%, son los valores medidos mediante un dispositivo de ensayo de microcompresión (MCT-510®<sup>®</sup>, producido por Shimadzu Corporation). Específicamente, se coloca una perla individual sobre la placa de presión inferior del dispositivo y mientras se baja la placa de presión superior, la perla individual se somete a deformación por compresión llevándose a cabo durante este tiempo la medición de la carga, y la carga en el punto en el que el diámetro de la perla de resina se reduce 10% se considera la resistencia a la compresión en el momento de la deformación por presión de 10%. Además, una perla individual se somete a deformación por compresión y la carga se detiene en el punto cuando el diámetro de la perla se ha reducido 90%. Considerando el diámetro de la perla de resina antes de la aplicación de la carga como  $d_i$  (mm) y el diámetro de la perla de resina después de transcurridos 60 segundos tras terminar la carga como  $d_t$  (mm), se puede calcular la recuperación desde la deformación por presión de 90% mediante la siguiente ecuación (1).

Recuperación de la deformación por presión de 90% =  $d_t/d_i$ .....Ec. (1)

- 20 Incluso en el caso en que la resistencia a la compresión mencionada de las perlas de resina (C) sea entre 0,1 y 20 MPa, si la recuperación de la perla de resina individual de la deformación por presión de 90% mediante el dispositivo de ensayo de microcompresión, es menor de 80%, entonces la resistencia a marcas de presión de la película de revestimiento es insuficiente.

- 25 El contenido en masa de las perlas de resina (C) en términos del contenido total de sólidos en masa de la resina formadora de película de revestimiento (A) mencionada y el agente de reticulación (B) mencionado preferiblemente es entre 0,5 y 20% en masa, más preferiblemente de 0,8 a 15% en masa, y todavía más preferiblemente de 1,0 a 15% en masa. Si es menos de 0,5% en masa, la resistencia a marcas de presión puede disminuir. Por otra parte, puede haber una reducción de la plegabilidad si es mayor de 20% en masa.

- 30 El diámetro medio de partículas de las perlas de resina (C) preferiblemente es 5-30  $\mu\text{m}$ . Si el diámetro medio de partículas es menor de 5  $\mu\text{m}$ , la mejora en la resistencia a marcas de presión de la película de revestimiento es insuficiente, mientras que si supera 30  $\mu\text{m}$  entonces, así como el aspecto externo no es satisfactorio, también hay una disminución de la resistencia a marcas de presión debido al desprendimiento de las perlas de resina.

A continuación, se describe el procedimiento de producción de perlas de resina.

Primera etapa: Preparación del material de partida de uretano

- 35 En la primera etapa, se mezclan entre sí los materiales de partida isocianato y polioliol. El isocianato difuncional o trifuncional y el polioliol se mezclan entre sí previamente, en la preparación para la posterior polimerización en suspensión. Cuando se usa isocianato difuncional y polioliol, se pueden obtener perlas de resina que son muy elásticas. Cuando se usan isocianato trifuncional y polioliol, se forman perlas de resina rígidas. Por lo tanto, estas se pueden usar juntas adecuadamente para ajustar las propiedades. En términos del tipo de isocianato, se puede usar un tipo que sufre amarilleamiento o un tipo que no amarillea.

- 40 Como norma general, el polioliol usado se mezcla con el isocianato en proporciones equimolares. Las proporciones del isocianato y el polioliol se alteran de acuerdo con el peso molecular del polioliol usado. Si hay demasiado poco componente de polioliol, se obtienen partículas duras, mientras que si hay demasiado componente de polioliol, se tiende a obtener partículas blandas.

El componente de polioliol puede ser un poliéster-, poliéter- o acrílico-polioliol. Además, también se pueden usar conjuntamente.

- 45 Cuando la viscosidad del líquido en suspensión es alta y se vuelve difícil la manipulación, se prefiere mezclar un disolvente diluyente con los materiales de partida de las perlas. Los ejemplos de disolventes diluyentes son los que disuelven el prepolímero de poliisocianato que contiene grupos isocianato bloqueados, y que no inhiben la reacción de polimerización.

- 50 El material de partida de las perlas mencionado antes, se añade al agua que contiene un estabilizante de suspensión. Este agua que contiene un estabilizante de suspensión se prepara disolviendo o dispersando un estabilizante de suspensión en agua.

- 55 El estabilizante de suspensión no está particularmente restringido con la condición de que sea de un tipo usado generalmente en las polimerizaciones en suspensión, y puede ser de un tipo orgánico o inorgánico. Los ejemplos específicos de estabilizantes de suspensión incluyen metilcelulosa, hidroxietilcelulosa, hidroxipropilmetilcelulosa, carboximetilcelulosa, y otros tipos de resinas solubles en agua basadas en celulosa, poli(alcohol vinílico),

poliacrilatos, polietilenglicol, polivinilpirrolidona, poliacrilamidas, fosfatos terciarios y similares. Se puede usar uno de estos por sí solo, o se pueden usados dos o más juntos.

Además, se puede usar conjuntamente un tensioactivo junto con el estabilizante de suspensión. El tensioactivo usado conjuntamente junto con el estabilizante de suspensión puede ser un tensioactivo aniónico, tensioactivo catiónico, tensioactivo no iónico o tensioactivo anfótero.

La cantidad de estabilizante de suspensión añadida por 100 partes en masa del prepolímero de isocianato que contiene grupos isocianato bloqueados diferirá de acuerdo con el tipo usado, pero se prefiere de 1 a 10 partes en masa. Cuando la cantidad añadida del estabilizante de suspensión está dentro de este intervalo, el diámetro medio de partículas de las perlas tiende a estar dentro del intervalo de 5-30  $\mu\text{m}$ , que es adecuado como una carga.

Si la cantidad de estabilizante de suspensión es mayor que 10 partes en masa, el diámetro medio de partículas tiende a ser menor de 5  $\mu\text{m}$  y, además, la viscosidad del líquido de la suspensión tiende a aumentar, de modo que se hacen más difíciles las etapas de separación de sólido/líquido y de lavado. Por otra parte, con menos de 1 parte en masa del estabilizante de suspensión, las partículas tienden a agregarse y, además, hay una tendencia del diámetro de partícula a aumentar por encima de 30  $\mu\text{m}$ .

La cantidad de agua en la que se ha disuelto o dispersado el estabilizante de dispersión está en el intervalo de 100 a 300 partes en masa por 100 partes en masa del prepolímero de poliisocianato que contiene grupos isocianato bloqueados

Segunda etapa: Polimerización en suspensión

Después de añadir el material de partida de las perlas al agua que contiene el estabilizante de suspensión, normalmente se usa un método de agitación para producir su dispersión en forma de partículas. La velocidad de agitación en este punto preferiblemente se ajusta adecuadamente de modo que el material de partida de uretano preparado en la primera etapa adopte un diámetro de partícula especificado.

Cuando se completa el ajuste del diámetro de partículas de las partículas dispersas de prepolímero de poliisocianato que contiene grupos isocianato bloqueados, la temperatura se eleva a 30-90°C, y la polimerización en suspensión se lleva a cabo durante entre 1 y 6 horas de modo que se obtiene un líquido en suspensión.

Tercera etapa: Después de tratamiento

Se usa un medio tal como filtración o centrifugación para la separación de sólido/líquido en la etapa posterior al tratamiento.

En la etapa de lavado, las perlas de poliuretano reactivas separadas y recuperadas se lavan más con agua, de modo que se elimina cualquier estabilizante de suspensión que quede en las perlas de poliuretano. Para el secado, se usa un método de secado en caliente, un método de secado por aire, un método de secado con vacío, un método de secado con infrarrojo o similares. Por ejemplo, en el caso en que se use un método de secado en caliente, se prefiere que la temperatura de secado se ajuste entre 40 y 110°C y que el tiempo de secado sea de 2 a 40 horas.

Cuando se somete el líquido de la suspensión a la separación de sólido/líquido y lavado, el líquido de la suspensión también se puede tratar, por ejemplo, con una enzima tal como una enzima de degradación de celulosa o una enzima de degradación de poli(alcohol vinílico), o un reactivo tal como un hipoclorito, para descomponer el estabilizante de suspensión. Mediante el tratamiento de esta forma, se puede reducir la viscosidad del líquido de la suspensión y así facilitar la separación de sólido/líquido, además de lo cual se facilita el lavado.

Como ejemplos de los materiales que se revisten usando la composición de material de revestimiento de la presente invención, están la chapa de acero galvanizado por inmersión en caliente, chapa de acero electrogalvanizado, chapa de acero aleado galvanizado, chapa de acero revestido con aluminio-cinc, chapa de acero revestido con níquel-cinc, chapa de acero revestido con magnesio-aluminio-cinc, chapa de acero revestido con magnesio-aluminio-sílice-cinc, y varios otros tipos de chapa de acero galvanizado, chapa de acero inoxidable, y chapa de aluminio, etc., que se han sometido a tratamiento con agentes de tratamiento químico basados en cromato o sin cromo.

En la producción de la chapa de acero pre-revestido, hablando en general, se aplica un material de revestimiento de capa superior sobre una película de revestimiento de imprimación. Mediante la aplicación de un material de revestimiento de capa superior, se puede conferir atractivo a la chapa de acero pre-revestido, y también se pueden mejorar diferentes propiedades demandadas de la chapa de acero pre-revestido tales como plegabilidad, resistencia a la intemperie, resistencia química, resistencia a la contaminación, resistencia al agua y resistencia a la corrosión.

Los usos de la composición de material de revestimiento de la presente invención no están particularmente restringidos, pero se usa preferiblemente como el material de revestimiento de la capa posterior en la producción de chapa de acero pre-revestido.

Con respecto al método de revestimiento usado para la composición de material de revestimiento de la presente invención, se puede usar cualquiera de los métodos usados normalmente en la producción de chapa de acero pre-

revestido, por ejemplo, revestimiento por máquina de revestimiento con rodillos, revestimiento por máquina de revestimiento de flujo de cortina, y similares.

Se pueden usar las condiciones de revestimiento habituales en la producción de chapa de acero pre-revestido como las condiciones de revestimiento en el caso de la composición de material de revestimiento de la presente invención.

5 El espesor de la película de revestimiento del material de revestimiento de imprimación en la producción de la chapa de acero pre-revestido es, por ejemplo, de 1 a 30  $\mu\text{m}$ , y las condiciones de curado en caliente para la película de revestimiento de imprimación son, por ejemplo, una temperatura máxima alcanzada de la chapa de 150-300°C y un tiempo de curado de 15 a 150 segundos. El espesor de la película de revestimiento del material de revestimiento de la capa superior en la producción de la chapa de acero pre-revestido es, por ejemplo, de 10 a 25  $\mu\text{m}$ , y las  
10 condiciones de curado en caliente para la película de revestimiento de la capa superior son, por ejemplo, una temperatura máxima alcanzada de la chapa de 190-250°C y un tiempo de endurecimiento de 20 a 180 segundos.

#### Ejemplos de trabajo

A continuación, la presente invención se explica con más detalle proporcionando ejemplos de trabajo, pero la invención no debe restringirse a los mismos. Salvo que se exponga otra cosa, las referencias a partes, porcentaje  
15 (%) y relaciones en los ejemplos indican, respectivamente, partes en masa, % en masa y relaciones en masa.

#### Ejemplos de síntesis de perlas de resina C-1 a C-14, y ejemplos de síntesis comparativos RC-1 a RC-3

Los materiales de partida mostrados en la tabla 1 (para el primer matraz) se introdujeron en las cantidades mostradas en la tabla 1 en un matraz de 2 litros equipado con un agitador, y después se llevó a cabo la reacción durante 4 horas a 80°C mientras se agitaba, para producir el prepolímero de uretano. Después, se introdujeron los  
20 materiales mostrados en la tabla 1 (para el segundo matraz) en las cantidades mostradas en la tabla 1 en un matraz de 2 litros separado, equipado con un agitador, y después, mientras se agitaba, se dispersó en el mismo el prepolímero de uretano preparado en el primer matraz y se llevó a cabo la reacción durante 2 horas a 60°C. Las perlas de resina obtenidas mediante la reacción se separaron por filtración usando una malla metálica y se lavaron con agua pura, después de lo cual se llevó a cabo el secado durante 3 horas en un secador de aire caliente a 80°C,  
25 y de esta forma, se obtuvieron las perlas de resina C1 a C14 y RC-1 a RC-3, respectivamente.



Tabla 1

Tabla 1	Materiales de partida	Peso equivalente	Ejemplo de síntesis												Ejemplo de síntesis comparativo					
			C-1	C-2	C-3	C-4	C-5	C-6	C-7	C-8	C-9	C-10	C-11	C-12	C-13	C-14	RC-1	RC-2	RC-3	
Primer matraz	trímero de diisocianato de hexametileno	183							91	91					183	183	183	183		
	dímero de diisocianato de hexametileno	193	193	193	193	193	193	193	96	96				193						
	polímero de diisocianato de difenilmetano	138									138									
	monómero de diisocianato de tolueno	87										87								
	policaprolactona-polioi	100																		
	dietilenglicol	53	53	13	26	40	26	26	26	53										
	dilaurato de dibutilestaño		0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1		
	tolueno		50	50	50	50	50	50	50	50	50	50	50	50	50	50	50	50		
	agua pura		300	300	300	300	300	300	300	300	300	300	300	300	300	300	300	300		
	poli(alcohol vinílico)		3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3		
Resultados de la evaluación	Diámetro medio de partículas (µm)		21	24	25	28	28	23	9	6	23	26	20	29	15	4	34	20	25	15
	Resistencia a la compresión al 10% de deformación (MPa)		0,1	0,9	0,3	0,5	0,8	0,5	1	15	19	16	20	20	9	2	8	22	28	15
	Recuperación después de 90% de deformación por presión (%)		98	95	96	96	98	94	90	82	85	80	80	80	87	95	80	90	80	78

Los detalles de los materiales de partida usados en la tabla 1 eran como sigue.

Trímero de diisocianato de hexametileno: Sumidur N3200® (producido por Sumika Bayer Urethane Co.)

Dímero de diisocianato de hexametileno: Sumidur N3400® (producido por Sumika Bayer Urethane Co.)

Polímero de diisocianato de difenilmetano: Millionate MR200® (producido por Nippon Polyurethane Industry Co.)

5 Monómero de diisocianato de tolieno: Cosmonate T100® (producido por Mitsui Chemicals Co.)

Policaprolactona-poliol: Placcel 303® (producido por Daicel Corporation)

Poli(alcohol vinílico): Poval 220® (producido por Kuraray Co.)

Método de medición del diámetro medio de partículas

10 El diámetro medio de partículas de las perlas de resina sintetizadas se midió usando un dispositivo de medición de la distribución de tamaños de partículas de tipo difracción láser ("SALD-2300"®, producido por Shimadzu Corporation). Los resultados se muestran en la tabla 1.

Medición de la resistencia a la compresión y porcentaje de recuperación de las perlas de resina

15 La resistencia a la compresión en el momento de deformación por presión de 10% y el porcentaje de recuperación después de deformación por presión de 90% de las perlas de resina sintetizadas, se determinaron por las mediciones hechas usando un dispositivo de ensayo de microcompresión ("MCT-510"®, producido por Shimadzu Corporation). Los resultados se muestran juntos en la tabla 1.

Ejemplo de producción 1 (producción de la base del material de revestimiento de capa posterior E-1)

20 Usando un matraz equipado con un agitador, refrigerante de reflujo y termómetro, se calentaron 80 partes de resina epoxídica (nombre comercial "JER 1009"®; una resina epoxídica de tipo bisfenol A producida por Mitsubishi Chemical Co.), y se disolvió en 120 partes de una mezcla de disolventes (disolvente aromático (nombre comercial "Solvesso 100"®, producido por Exxon Mobil Chemical Co.)/ciclohexanona/n-butanol = 55/27/18 (relación en masa)), para obtener una disolución de resina epoxídica para proporcionar la resina formadora de película de revestimiento (A). Después, se añadieron 30 partes de ciclohexanona y 30 partes de disolvente aromático (nombre comercial "Solvesso 150"®, producido por Exxon Mobil Chemical Co.) a 200 partes de esta disolución de resina epoxídica, y después se introdujeron 70 partes de dióxido de titanio (nombre comercial "JR701"®, producido por Tayca Corporation), 1 parte de pigmento de negro de carbón, 20 partes de pigmento anticorrosivo (nombre comercial "Shieldex C303"®, producido por W.R. Grace & Co.) y 8 partes de sulfato de bario precipitado, después de lo cual se llevó a cabo la dispersión a un tamaño de partículas de 5-10 µm usando un molino de molienda de arena, y se obtuvo una base de molienda. Como agente de reticulación (B), se añadieron 21 partes de un compuesto de poliisocianato bloqueado (nombre comercial "Desmodur BL-3175"®, (contenido de sólidos de 75%), producido por Sumika Bayer Urethane Co.) y 1,2 partes de dilaurato de dibutilestano (DBTDL) a esta base de molienda y se llevó a cabo el mezclado uniforme, para obtener la base de material de revestimiento de capa posterior E-1 (contenido de sólidos 51%).

Ejemplo de producción 2 (producción de la base del material de revestimiento de capa posterior E-2)

35 Se añadieron 160 partes del producto Dynapol LH822® de Evonik Degussa Co. (contenido de sólidos 55%, peso molecular medio numérico 5000, índice de hidroxilo 50 mg/g), 30 partes de ciclohexanona, y 30 partes de un disolvente aromático (nombre comercial "Solvesso 150"®, producido por Exxon Mobil Chemical Co.), y después se introdujeron 70 partes de dióxido de titanio (nombre comercial "JR701"®, fabricado por Tayca Corporation), 1 parte de pigmento de negro de carbón, 20 partes de pigmento anticorrosivo (nombre comercial "Shieldex C303"®, producido por W.R. Grace & Co.) y 15 partes de sulfato de bario precipitado, después de lo cual se llevó a cabo la dispersión a un tamaño de partículas de 5-10 µm usando un molino de molienda de arena y se obtuvo una base de molienda. Se añadieron 40 partes de resina de melamina n-butilada (producida por Mitsui Chemicals Co.; U-Van 122® (contenido de sólidos 60%)) como un agente de reticulación (B) a esta base de molienda y se llevó a cabo el mezclado uniforme, para obtener la base de material de revestimiento de capa posterior E-2 (contenido de sólidos 60%).

Ejemplo de producción 3 (producción del material de revestimiento de imprimación P-1)

50 Usando un matraz equipado con un agitador, refrigerante de reflujo y termómetro, se calentaron 80 partes de resina epoxídica (nombre comercial "JER 1009"®; una resina epoxídica de tipo bisfenol A producida por Mitsubishi Chemical Co.), y se disolvió en 120 partes de una mezcla de disolventes (disolvente aromático (nombre comercial "Solvesso 100"®, producido por Exxon Mobil Chemical Co.)/ciclohexanona/n-butanol = 55/27/18 (relación en masa)), para obtener una disolución de resina epoxídica para proporcionar la resina formadora de película de revestimiento (A). Después, se añadieron 30 partes de ciclohexanona y 30 partes de disolvente aromático (nombre comercial "Solvesso 150"®, producido por Exxon Mobil Chemical Co.) a 200 partes de esta disolución de resina epoxídica, y

5 después se introdujeron 30 partes de pigmento anticorrosivo (nombre comercial "Shieldex C303"®, producido por W.R. Grace & Co.), después de lo cual se llevó a cabo la dispersión a un tamaño de partículas de 20-25 µm usando un molino de molienda de arena, y se obtuvo una base de molienda. Como agente de reticulación (B), se añadieron 21 partes de un compuesto de poliisocianato bloqueado (nombre comercial "Desmodur BL-3175"®, producido por Sumika Bayer Urethane Co.) y 1,2 partes de dilaurato de dibutilestano (DBTDL) a esta base de molienda y se llevó a cabo el mezclado uniforme, para obtener el material de revestimiento de imprimación P-1.

Ejemplos de trabajo CB-1 a CB-18, ejemplos comparativos RCB-1 a RCB-3 (Producción de materiales de revestimiento de capa posterior)

10 Las perlas de resina (C) mostradas en las tablas 2 y 3 se añadieron en las cantidades mostradas en las tablas 2 y 3 a 400 partes de la base de material de revestimiento de capa posterior E-1 obtenido en el ejemplo de producción 1, después se añadió polvo de sílice fina (nombre comercial "Nipsil E-200A"®, producida por Tosoh Silica Corporation) y se llevaron a cabo ajustes de modo que el brillo de la superficie de espejo a 60° era 10, y, de esta forma, se obtuvieron los materiales de revestimiento de capa posterior CB-1 a CB-18 y RCB-1 a RCB-3. El total combinado de la resina formadora de película de revestimiento (A) y el agente de reticulación (B) contenido por 400 partes en masa de la base del material de revestimiento de capa posterior E-1 era 100 partes en masa.

15

Tabla 2

	Ejemplo de trabajo									
	CB-1	CB-2	CB-3	CB-4	CB-5	CB-6	CB-7	CB-8	CB-9	CB-10
Base de material de revestimiento de capa posterior E-1	400	400	400	400	400	400	400	400	400	400
Perlas de resina (C)	2	2	1	4						
C-1										
C-2										
C-3			1							
C-4				4						
C-5					6					
C-6						1				
C-7							2			
C-8								2		
C-9									2	
C-10										2
Poivo de sílice fina	3,2	3,2	4	1,6	1,2	4	3,2	3,2	3,2	3,2
Perlas de resina (C) / [resina (A) + agente de reticulación (B)] (%)	2	2	1	4	6	1	2	2	2	2
Resultados de la evaluación	o	o	o	o	o	o	o	o	o	o
resistencia a marcas de presión	o	o	o	o	o	o	o	o	o	o
adherencia a la película de revestimiento	o	o	o	o	o	o	o	o	o	o
plegabilidad	o	o	o	o	o	o	o	o	o	o

Tabla 3

	Ejemplo de trabajo											
	CB-11	CB-12	CB-13	CB-14	CB-15	CB-16	CB-17	CB-18	RCB-1	RCB-2	RCB-3	
Base de material de revestimiento de capa posterior E-1	400	400	400	400	400	400	400	400	400	400	400	
Perlas de resina (C)	2	2	0,6	17	0,4	22						
C-2												
C-11												
C-12		2										
C-13							2					
C-14								2				
RC-1									2			
RC-2										2		
RC-3											2	
Poivo de sílice fina	3,2	3,2	4,8	0	5,8	0	3,2	3,2	3,2	3,2	3,2	
Perlas de resina (C) / [resina (A) + agente de reticulación (B)] (%)	2	2	0,6	17	0,4	22	2	2	2	2	2	
Resultados de la evaluación	o	o	o	o	o	o	Δ	Δ	x	x	x	
resistencia a marcas de presión	o	o	o	o	o	o	o	o	o	o	o	
adherencia a la película de revestimiento	o	o	o	o	o	o	o	o	o	o	o	
plegabilidad	o	o	o	o	o	Δ	o	o	o	o	o	

Ejemplos de trabajo CB-31 a CB-48, ejemplos comparativos RCB-31 a RCB-33 (producción de materiales de revestimiento de capa posterior)

5 Las perlas de resina (C) mostradas en las tablas 4 y 5 se añadieron en las cantidades mostradas en la tablas 4 y 5 a 327 partes de la base de material de revestimiento de capa posterior E-2 obtenido en el ejemplo de producción 2, después se añadió polvo de sílice fina (nombre comercial "Nipsil E-200A"®, producido por Tosoh Silica Corporation) y se llevaron a cabo ajustes de modo que el brillo de la superficie de espejo a 60° era 10, y, de esta forma, se obtuvieron los materiales de revestimiento de capa posterior CB-31 a CB-48 y RCB-31 a RCB-33. El total combinado de la resina formadora de película de revestimiento (A) y el agente de reticulación (B) contenido por 327 partes en masa de la base del material de revestimiento de capa posterior E-2 era 100 partes en masa.

Tabla 4

Tabla 4	Ejemplo de trabajo									
	CB-31 327	CB-32 327	CB-33 327	CB-34 327	CB-35 327	CB-36 327	CB-37 327	CB-38 327	CB-39 327	CB-40 327
Base de material de revestimiento de capa posterior E-2	2									
C-1	2									
C-2		2								
C-3			1							
C-4				4						
C-5					6					
C-6						1				
C-7							2			
C-8								2		
C-9									2	
C-10										
Poivo de sílice fina	3	3	4	1,5	1	4	3	3	3	3
Perlas de resina (C) / [resina (A) + agente de reticulación (B)] (%)	2	2	1	4	6	1	2	2	2	2
Resultados de la evaluación	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○

Tabla 5

Tabla 5	Ejemplo de trabajo										Ejemplo comparativo		
	CB-41 327	CB-42 327	CB-43 327	CB-44 327	CB-45 327	CB-46 327	CB-47 327	CB-48 327	RCB-31 327	RCB-32 327	RCB-33 327		
Base de material de revestimiento de capa posterior E-2			0,6	17	0,4	22							
C-2	2												
C-11													
C-12		2											
C-13							2						
C-14								2					
RC-1									2				
RC-2										2			
RC-3											2		
Poivo de sílice fina	3	3	5	0	6	0	3	3	3	3	3		
Perlas de resina (C) / [resina (A) + agente de reticulación (B)] (%)	2	2	0,6	17	0,4	22	2	2	2	2	2		
Resultados de la evaluación	○	○	○	○	Δ	○	Δ	Δ	x	x	x		
	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○		
	○	○	○	○	○	Δ	○	○	○	○	○		

Preparación de las piezas de ensayo

Preparación de chapas revestidas con el material de revestimiento de capa posterior

5 Usando una máquina revestidora de barra, los materiales de revestimiento de capa posterior CB-1 a CB-48, y RCB1 a RCB33, se aplicaron respectivamente a una cara de chapas de acero revestido con aleación de aluminio/cinc tratado químicamente (Al 55%), de 0,35 mm de espesor de chapa, para dar un espesor de película seca de 8 µm, y después cada una de estas chapas se coció en una secadora de aire caliente durante 40 segundos a una temperatura máxima alcanzada de la chapa de 220°C, para formar la película de revestimiento de capa posterior.

Preparación de chapas revestidas con el material de revestimiento en el lado superior (superficie frontal)

10 Usando una máquina revestidora de barra, se aplicó como revestimiento el material de revestimiento de imprimación P-1 sobre esta superficie de las chapas de acero revestido con aleación de aluminio/cinc tratado químicamente (Al 55%), de 0,35 mm de espesor de chapa, que no se había revestido con la capa posterior, para dar un espesor de película seca de 5 µm, y después se coció cada una las chapas en una secadora de aire caliente durante 40 segundos a una temperatura máxima alcanzada de la chapa de 210°C, para formar la película de revestimiento de imprimación.

15 Después, usando una máquina revestidora de barra, esta primera película de revestimiento de imprimación se revistió con un material de revestimiento de capa superior basado en resina de poliéster (nombre comercial "Precolor HD0030"®; producido por BASF Japón, color marrón) para dar un espesor de película seca de 15 µm, y después las respectivas chapas se cocieron en una secadora de aire caliente durante 40 segundos a una temperatura máxima alcanzada de la chapa de 220°C, para formar las piezas de ensayo.

20 Se llevaron a cabo las siguientes evaluaciones de las propiedades de película de revestimiento en el lado inferior de las piezas de ensayo obtenidas, y los resultados se muestran en las tablas 2 a 5.

Resistencia a marcas de presión

25 A partir de las chapas de acero revestidas preparadas, se cortaron piezas de ensayo de 10 cm x 10 cm, después se superpusieron las caras frontal y posterior, y estas se dejaron durante 24 horas en una atmósfera a 50°C en un estado con una presión aplicada de 5 MPa/cm<sup>2</sup>. Posteriormente, la temperatura se devolvió a temperatura ambiente y se liberó la presión, después de lo cual las piezas de ensayo superpuestas se separaron y se llevó a cabo la observación de marcas de presión en la superficie.

⊙: el aspecto de la superficie no cambia antes y después del ensayo

○: solo un pequeño cambio en el aspecto de la superficie, en una medida que no es apreciable a primera vista

30 Δ: solo un pequeño cambio en el aspecto de la superficie, suficiente para que sea apreciable a primera vista

x: cambio de aspecto considerable

Adherencia de la película de revestimiento

35 Usando una cuchilla, se formó un patrón de cortes cruzados de 100 cuadrados de tamaño 1 mm x 1 mm en las piezas de ensayo. Después, usando un dispositivo de ensayo Erichsen, la película de pintura en la región en la que se había formado el patrón de cortes cruzados se extendió desde el lado inferior de la pieza de ensayo con el punzón, de modo que la distancia desde el extremo del punzón a la cara de presión de la pieza de ensayo era 6 mm. Finalmente, se fijó fuertemente cinta de celofán a la región de cortes cruzados extendida de la película de pintura, después el extremo de la cinta se despegó de golpe a un ángulo de 45° y se observó el estado del patrón de cortes cruzados, después de lo cual se llevó a cabo la evaluación como sigue.

40 ⊙: no se observa despegado de la película de revestimiento

○: zona de despegado de la película de revestimiento no mayor de 5%

Δ: zona de despegado de la película de revestimiento no mayor de 20%

x: zona de despegado de la película de revestimiento mayor de 20%

Plegabilidad

45 La pieza de ensayo se dobló 180° con chapas idénticas a la pieza de ensayo interpuestas entre ellas. La designación usada era 0T, 2T, etc., basada en el número de chapas idénticas a la pieza de ensayo interpuesta de esta forma. Por ejemplo, 0T era el caso en que la pieza de ensayo se dobló sin interponer una chapa idéntica a la pieza de ensayo, y 2T era el caso en que la pieza de ensayo se dobló con dos chapas interpuestas idénticas a la pieza de ensayo. En la evaluación de las propiedades de la película de revestimiento de la invención, se llevaron a cabo los ensayos de 2T y 3T, y después de doblar de esta forma, se fijó firmemente cinta de celofán en la región de

50

la corona, después el extremo de la cinta se despegó de golpe en un ángulo de 45°, y se evaluó como sigue el estado del despegado de la película de revestimiento.

⊙: no se observa despegado de la película de revestimiento en ninguno de los casos 2T o 3T

5 ○: no se observa despegado de la película de revestimiento en el ensayo de 3T pero se observa un pequeño despegado en el caso de 2T

Δ: se observa un pequeño despegado en el caso de 3T

x: se observa despegado notable en el caso de 3T

#### Discusión

10 Mediante el uso de perlas de resina, cuando la resistencia a la compresión en el momento de deformación por presión de 10% estaba entre 0,1 MPa y 20 MPa, y cuando la recuperación después de deformación por presión de 90% era al menos 80%, se obtenían excelentes resultados en todos los ejemplos de trabajo en las evaluaciones de resistencia a marcas de presión, adherencia de la película de revestimiento y plegabilidad.

15 Además, en el caso de CB-1 a CB-14, y CB-31 a CB-44, usando perlas de resina (C) de diámetro medio de partículas que está entre 5 y 30 μm y cuando la cantidad contenida de dichas perlas de resina (C), en masa, en términos del contenido en masa de sólidos totales de la resina formadora de película de revestimiento (A) y agente de reticulación (B) estaba entre 0,5 y 20% en masa, se obtenían resultados más destacables en las evaluaciones de la resistencia a marcas de presión, adherencia de la película de revestimiento y plegabilidad. Además, en el caso de  
20 CB-2 a CB-7 y CB-32 a CB-37, cuando la resistencia a la compresión en el momento de deformación por presión de 10% de dichas perlas de resina (C) estaba entre 0,2 MPa y 1,5 MPa, y cuando el contenido de dichas perlas de resina (C) era 0,8-15% en masa, se obtenían incluso mejores resultados de la evaluación.



**REIVINDICACIONES**

- 5 1.- Una composición de material de revestimiento que contiene resina formadora de película de revestimiento (A), agente de reticulación (B) y perlas de resina (C), donde la resistencia a la compresión de dichas perlas de resina (C) en el momento de la deformación por presión de 10% de una perla de resina individual mediante un dispositivo de ensayo de microcompresión está entre 0,1 MPa y 20 MPa y, además, la recuperación de las perlas de resina (C) después de deformación por presión de 90% de una perla de resina individual mediante un dispositivo de ensayo de microcompresión es al menos 80%
- 10 2.- La composición de material de revestimiento según la reivindicación 1, donde el contenido, en masa, de las perlas de resina (C) está entre 0,5 y 20% en masa en términos del contenido en masa de sólidos totales de la resina formadora de película de revestimiento (A) y el agente de reticulación (B).
- 3.- La composición de material de revestimiento según la reivindicación 1 o reivindicación 2, donde el diámetro medio de partículas de las perlas de resina (C) está entre 5 y 30  $\mu\text{m}$ .
- 15 4.- La composición de material de revestimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, donde la resistencia a la compresión en el momento de la deformación por presión de 10% está entre 0,2 MPa y 1,5 MPa y, además, el contenido en masa de las perlas de resina (C) está entre 0,8 y 15% en masa en términos del contenido en masa de sólidos totales de la resina formadora de película de revestimiento (A) y el agente de reticulación (B).
- 5.- La composición de material de revestimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, donde las perlas de resina (C) se producen por una reacción de uretano.
- 20 6.- La composición de material de revestimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, donde las perlas de resina (C) se producen por una reacción de uretano y, además, el material de partida isocianato es difuncional.
- 7.- Películas de revestimiento obtenidas por la aplicación de la composición de material de revestimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6.