

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 625 321**

51 Int. Cl.:

C08G 18/08 (2006.01)

C08G 18/22 (2006.01)

C09D 175/04 (2006.01)

C08G 18/38 (2006.01)

C08G 18/40 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **19.10.2009 PCT/EP2009/063644**

87 Fecha y número de publicación internacional: **29.04.2010 WO10046333**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **19.10.2009 E 09740672 (2)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **01.03.2017 EP 2340268**

54 Título: **Composición de revestimiento que comprende un poliisocianato y un polioli**

30 Prioridad:

22.10.2008 EP 08167269

23.10.2008 US 107862 P

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
19.07.2017

73 Titular/es:

AKZO NOBEL COATINGS INTERNATIONAL B.V.
(100.0%)

Velperweg 76
6824 BM Arnhem, NL

72 Inventor/es:

VAN STEENIS, DIRK JAN VINCENT CHRISTIAAN;
VAN DEN HAAK, HENDRIK JAN WILLEM y
SCHERER, TACO

74 Agente/Representante:

DE ELZABURU MÁRQUEZ, Alberto

ES 2 625 321 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 revestimiento que comprende un poliisocianato y un poliol

5 La invención se refiere a una composición de revestimiento que comprende un poliisocianato, un poliol, un catalizador a base de metal para la reacción de adición de grupos isocianato y grupos hidroxilo, y un compuesto con funcionalidad tiol. La invención también se refiere a un kit de partes para la preparación de la composición de revestimiento y al uso de la composición.

10 La solicitud de patente internacional WO 2007/020270 describe una composición de revestimiento que comprende un poliisocianato, un poliol, un catalizador a base de metal para la reacción de adición de grupos isocianato y grupos hidroxilo, un compuesto con funcionalidad tiol y un ácido carboxílico, en donde el grupo carbonilo del ácido carboxílico está en conjugación con un sistema de electrones π .

15 El documento GB 2188327 A se refiere a composiciones de revestimiento de poliol/poliisocianato y más particularmente a un sistema catalítico eficaz para las mismas. El sistema catalítico comprende el producto de reacción de un catalizador metálico y un exceso molar de un agente complejante. El agente complejante es un compuesto mercapto o un polifenol. Este documento describe composiciones de revestimiento que contienen un poliol trifuncional, un poliisocianato, dilaurato de dibutilestano, y diversos mercaptanos. Se reporta que los mercaptanos con funcionalidad carboxilo acortan la vida útil de la formulación.

20 Aunque pueden prepararse revestimientos con propiedades aceptables a partir de las composiciones conocidas, hay una continua necesidad de mejora adicional del equilibrio de vida útil, propiedades de apariencia, velocidad de curado y dureza de los revestimientos curados, en particular en los casos donde se requiere un contenido de no volátiles alto o muy alto, es decir, un contenido bajo de compuestos orgánicos volátiles (VOC, por sus siglas en inglés). Además, en la práctica los revestimientos se aplican bajo diversas condiciones de temperatura ambiente y humedad atmosférica. Debe conseguirse un equilibrio mejorado de propiedades deseables bajo diversas condiciones de aplicación. Usar una cantidad más baja de catalizador de curado disminuye el riesgo de defectos del revestimiento causados por disolventes y/o gases atrapados. Sin embargo, ello conduce a tiempos de secado más largos y dureza disminuida de los revestimientos también, con el riesgo de descuelgue y/o captación de suciedad. Los tiempos de secado más largos son indeseables, a la vista de la alta producción de las operaciones de revestimiento. Además, las composiciones de revestimiento de bajo VOC que comprenden una alta carga de catalizador de curado para obtener un tiempo de secado corto sufren de estabilización de espuma en el revestimiento que se está secando, conduciendo a agujeros de alfiler en la capa del revestimiento seco. Los agujeros de alfiler restan valor a la apariencia y durabilidad de las capas de revestimiento. Por tanto, con las composiciones de revestimiento conocidas no puede conseguirse un equilibrio muy bueno de velocidad de curado alta, vida útil larga, contenido de VOC bajo y buena apariencia y dureza del revestimiento curado.

35 Por consiguiente, la invención busca proporcionar una composición de revestimiento que tenga un equilibrio favorable de propiedades, es decir, un bajo contenido de disolvente orgánico volátil a la viscosidad de aplicación, una velocidad de curado alta, y una vida útil larga, conduciendo a revestimientos con buenas propiedades de apariencia, en particular una baja susceptibilidad a los agujeros de alfiler, y buena dureza. Además, la composición de revestimiento debe proporcionar también revestimientos curados que exhiban otras propiedades requeridas para acabados exteriores de vehículos a motor, tales como flexibilidad, resistencia a los arañazos, brillo, durabilidad y resistencia a los productos químicos y a la radiación UV.

40 La invención proporciona ahora una composición de revestimiento que comprende

- a. un poliisocianato,
- b. un poliol que tiene una funcionalidad media de más que 3 grupos hidroxilo por molécula,
- c. un catalizador de curado a base de metal para la reacción de adición de grupos isocianato y grupos hidroxilo, y
- d. un ácido mercaptocarboxílico,

45 en donde la composición de revestimiento no contiene un ácido carboxílico en donde el grupo carbonilo del ácido carboxílico está en conjugación con un sistema de electrones π .

50 La composición de revestimiento de la invención proporciona un equilibrio de propiedades favorable, es decir, un bajo contenido de disolvente orgánico volátil a la viscosidad de aplicación, una velocidad de curado alta, y una vida útil larga, conduciendo a revestimientos con buenas propiedades de apariencia, en particular una baja susceptibilidad a agujeros de alfiler, y buena dureza. Además, la composición de revestimiento proporciona también revestimientos curados que exhiben otras propiedades requeridas para acabados exteriores de vehículos a motor, tales como flexibilidad, resistencia a los arañazos, brillo, durabilidad y resistencia a los productos químicos y a la radiación UV.

Los reticuladores con funcionalidad isocianato adecuados para uso en la composición de revestimiento son

compuestos con funcionalidad isocianato que comprenden al menos dos grupos isocianato. Preferiblemente, el reticulador con funcionalidad isocianato es un poliisocianato, tal como un di-, tri- o tetra-isocianato alifático, cicloalifático o aromático. Los ejemplos de diisocianatos incluyen diisocianato de 1,2-propileno, diisocianato de trimetileno, diisocianato de tetrametileno, diisocianato de 2,3-butileno, diisocianato de hexametileno, diisocianato de octametileno, diisocianato de 2,2,4-trimetilhexametileno, diisocianato de dodecametileno, diisocianato de ω,ω' -dipropiléter, diisocianato de 1,3-ciclopentano, diisocianato de 1,2-ciclohexano, diisocianato de 1,4-ciclohexano, diisocianato de isoforona, 4-metil-1,3-diisocianatociclohexano, diisocianato de trans-vinilideno, 4,4'-diisocianato de dicitclohexilmetano (Desmodur[®] W), diisocianato de tolueno, 1,3-bis(isocianato-metil)benceno, diisocianato de xilileno, diisocianato de α,α',α' -tetrametilxilileno (TMXDI[®]), 1,5-dimetil-2,4-bis(2-isocianatoetil)benceno, 1,3,5-trietil-2,4-bis(isocianatometil)benceno, 4,4'-diisocianato-difenilo, 3,3'-dicloro-4,4'-diisocianato-difenilo, 3,3'-difenil-4,4'-diisocianato-difenilo, 3,3'-dimetoxi-4,4'-diisocianato-difenilo, 4,4'-diisocianato-difenilmetano, 3,3'-dimetil-4,4'-diisocianato-difenilmetano, y diisocianato-naftaleno. Los ejemplos de triisocianato incluyen 1,3,5-triisocianatobenceno, 2,4,6-triisocianatotolueno, 1,8-diisocianato-4-(isocianatometil)octano, y triisocianato de lisina. También se incluyen aductos y oligómeros de poliisocianatos, por ejemplo biurets, isocianuratos, alofanatos, uretdionas, uretanos y mezclas de los mismos. Los ejemplos de tales oligómeros y aductos son el aducto de 2 moléculas de un diisocianato, por ejemplo diisocianato de hexametileno o diisocianato de isoforona, a un diol tal como etilenglicol, el aducto de 3 moléculas de diisocianato de hexametileno a 1 molécula de agua (disponible bajo la marca registrada Desmodur N de Bayer), el aducto de 1 molécula de trimetilolpropano a 3 moléculas de diisocianato de tolueno (disponible bajo la marca registrada Desmodur L de Bayer), el aducto de 1 molécula de trimetilolpropano a 3 moléculas de diisocianato de isoforona, el aducto de 1 molécula de pentaeritritol a 4 moléculas de diisocianato de tolueno, el aducto de 3 moles de diisocianato de m- α,α',α' -tetrametilxileno a 1 mol de trimetilolpropano, el trímero de isocianurato de 1,6-diisocianatohexano, el trímero de isocianurato de diisocianato de isoforona, el dímero de uretdiona de 1,6-diisocianatohexano, el biuret de 1,6-diisocianatohexano, el alofanato de 1,6-diisocianatohexano, y mezclas de los mismos. Además, son adecuados para el uso (co)polímeros de monómeros con funcionalidad isocianato tales como isocianato de α,α' -dimetil-m-isopropilbencilo.

La composición de revestimiento comprende además un polioli que tiene una funcionalidad media de más que 3 grupos hidroxilo por molécula. Estos pueden ser monómeros, oligómeros, polímeros, y mezclas de los mismos. Se prefieren generalmente oligómeros y polímeros. Los ejemplos de polímeros adecuados incluyen polioles de poliéster, polioles de poliácrlato, polioles de policarbonato, polioles de poliuretano, polioles de melamina, y mezclas e híbridos de los mismos. Tales polímeros son conocidos generalmente por el experto en la materia y están disponibles en el mercado. Se describen por ejemplo polioles de poliéster, polioles de poliácrlato y mezclas de los mismos adecuados en la solicitud de patente internacional WO 96/20968 y en la solicitud de patente europea EP 0688840 A. Se describen ejemplos de polioles de poliuretano adecuados en la solicitud de patente internacional WO 96/040813.

Ejemplos adicionales incluyen resinas epoxi con funcionalidad hidroxil, alquidos y polioles dendriméricos tales como los descritos en la solicitud de patente internacional WO 93/17060.

En una realización, el polioli tiene una funcionalidad media de al menos 4 grupos hidroxilo por molécula, o al menos 5 grupos hidroxilo por molécula. De manera general, el polioli tiene una funcionalidad media de como máximo 20 grupos hidroxilo por molécula. En otras realizaciones, el polioli tiene una funcionalidad media de como máximo 15, o como máximo 10, grupos hidroxilo por molécula.

La composición de revestimiento puede comprender adicionalmente compuestos con funcionalidad hidroxil latente, tales como compuestos que comprenden ortoéster bicíclico, espiro-ortoéster, grupos espiro-ortosilicato, o acetales de amida bicíclicos. Estos compuestos y su uso se describen en las solicitudes de patente internacional WO 97/31073, WO 2004/031256, y WO 2005/035613, respectivamente.

En una realización, la composición de revestimiento comprende un polioli de poliéster que tiene una funcionalidad media de más que 3 grupos hidroxilo por molécula y un polioli de poliácrlato que tiene una funcionalidad media de más que 3 grupos hidroxilo por molécula.

Como se mencionó anteriormente, la composición de revestimiento de la invención también comprende un catalizador a base de metal para la reacción de adición de grupos isocianato y grupos hidroxilo. Tales catalizadores son conocidos por el experto en la materia. El catalizador se usa generalmente en una cantidad de 0,001 a 10% en peso, preferiblemente 0,002 a 5% en peso, más preferiblemente en una cantidad de 0,01 a 1% en peso, calculada sobre la materia no volátil de la composición de revestimiento. Los metales adecuados en el catalizador a base de metal incluyen cinc, cobalto, manganeso, circonio, bismuto y estaño. Se ha encontrado que los catalizadores a base de estaño, bismuto y circonio rinden particularmente bien. Se prefiere que la composición de revestimiento comprenda un catalizador a base de estaño. Son ejemplos bien conocidos de catalizadores a base de estaño el dilaurato de dimetilestaño, diversatato de dimetilestaño, dioleato de dimetilestaño, dilaurato de dibutilestaño, dilaurato de dioctilestaño y octoato de estaño.

Como se mencionó anteriormente, la composición de revestimiento comprende un ácido mercaptocarboxílico como ingrediente esencial. Los ácidos mercaptocarboxílicos son ácidos carboxílicos que tienen también un grupo mercapto en la molécula. Sin desear estar limitado por ninguna teoría, se cree que los ácidos mercaptocarboxílicos

- son capaces de formar un complejo de tipo quelato con los átomos metálicos del catalizador a base de metal. Se cree además que la formación de tal complejo causa una desactivación temporal del catalizador a base de metal. Se ha encontrado además que pueden obtenerse resultados particularmente favorables con ácidos 2-mercapto-carboxílicos y 3-mercapto-carboxílicos. Se cree que estos ácidos mercaptocarboxílicos conducen a tiempos abiertos más largos de los revestimientos aplicados, dejando más tiempo para que las burbujas de gas atrapado escapen. Se cree que estos ácidos mercaptocarboxílicos actúan como ligandos bidentados para los átomos metálicos del catalizador a base de metal. Los ejemplos de ácidos mercaptocarboxílicos adecuados incluyen metiltioglicolato, ácido 2-mercaptoacético, ácido mercaptosuccínico, cisteína, ácido 3-mercaptopropiónico, ácido 2-mercaptopropiónico, ácido 11-mercaptoundecanoico, y ácido 2,3-dimercaptosuccínico.
- El ácido mercaptocarboxílico está presente generalmente en una cantidad de 0,1 a 18% en peso, preferiblemente 0,2 a 10% en peso, más preferiblemente en una cantidad de 0,3 a 5% en peso, calculada sobre la materia no volátil de la composición de revestimiento. La cantidad real de ácido mercaptocarboxílico depende del tipo y cantidad del catalizador a base de metal empleado, del peso equivalente de tiol del ácido mercaptocarboxílico, y del perfil de propiedades deseado de la composición de revestimiento. En algunas realizaciones puede ser beneficioso usar el ácido mercaptocarboxílico en una cantidad tal que la composición comprenda un exceso molar de grupos tiol sobre los átomos metálicos del catalizador a base de metal.
- Como se mencionó anteriormente, se cree que los ácidos mercaptocarboxílicos actúan como ligandos bidentados para los átomos metálicos del catalizador de curado a base de metal, formando un complejo cíclico. Se ha encontrado que en lugar de incluir el catalizador de curado a base de metal y el ácido mercaptocarboxílico como componentes independientes en la composición de revestimiento, es posible también premezclar el ácido mercaptocarboxílico y el catalizador de curado a base de metal, que tras la mezcla forman un producto de reacción que puede ser incluido como tal en la composición de revestimiento. Por lo tanto, en otra realización, la invención también se refiere a una composición de revestimiento no acuosa que comprende
- a. un poliisocianato,
 - b. un poliol que tiene una funcionalidad media de más que 3 grupos hidroxilo por molécula, y
 - c. el producto de reacción de
 - (i) un catalizador de curado a base de metal para la reacción de adición de grupos isocianato y grupos hidroxilo, y
 - (ii) un ácido mercaptocarboxílico,
- en donde la composición de revestimiento no contiene un ácido carboxílico en donde el grupo carbonilo del ácido carboxílico está en conjugación con un sistema de electrones π .
- En la composición de revestimiento según la invención la relación equivalente de grupos funcionales isocianato a grupos hidroxilo está adecuadamente entre 0,5 y 4,0, preferiblemente entre 0,7 y 3,0, y más preferiblemente entre 0,8 y 2,5. De manera general, la relación de pesos de ligantes con funcionalidad hidroxilo a reticulador con funcionalidad isocianato en la composición de revestimiento, en base al contenido de no volátiles, está entre 85 : 15 y 15 : 85, preferiblemente entre 70 : 30 y 30 : 70.
- La composición de revestimiento líquida puede usarse y aplicarse sin un diluyente volátil, en particular cuando se usan ligantes de bajo peso molecular, opcionalmente en combinación con uno o más diluyentes reactivos. Alternativamente, la composición de revestimiento puede comprender opcionalmente un disolvente orgánico volátil. Preferiblemente, la composición de revestimiento comprende menos que 500 g/l de disolvente orgánico volátil en base a la composición total, más preferiblemente menos que 480 g/l, y lo más preferiblemente 420 g/l o menos. El contenido de no volátiles de la composición, denominado habitualmente contenido de sólidos, es preferiblemente más alto que 50% en peso en base a la composición total, más preferiblemente más alto que 54% en peso, y lo más preferiblemente más alto que 60% en peso.
- Los ejemplos de diluyentes orgánicos volátiles son hidrocarburos tales como tolueno, xileno, Solvesso 100, cetonas, terpenos, tales como dipenteno o aceite de pino, hidrocarburos halogenados, tales como diclorometano, éteres, tales como éter dimetílico de etilenglicol, ésteres, tales como acetato de etilo, propionato de etilo, acetato de n-butilo o ésteres de éter, tales como acetato de metoxipropilo o propionato de etoxietilo. También pueden usarse mezclas de estos compuestos.
- Si así se desea, es posible incluir uno o más de los llamados "disolventes exentos" en la composición de revestimiento. Un disolvente exento es un compuesto orgánico volátil que no participa en una reacción fotoquímica atmosférica para formar niebla tóxica. Puede ser un disolvente orgánico, pero lleva tanto tiempo en reaccionar con los óxidos de nitrógeno en presencia de la luz del sol que la Agencia de Protección Medioambiental de los Estados Unidos de América considera que su reactividad es despreciable. Los ejemplos de disolventes exentos que están aprobados para el uso en pinturas y revestimientos incluyen acetona, acetato de metilo, paraclorobenzotrifluoruro (disponible en el mercado bajo el nombre Oxsol 100), y metilsiloxanos volátiles. También se está considerando el

acetato de butilo terciario como un disolvente exento.

Además de los componentes descritos anteriormente, pueden estar presentes otros compuestos en la composición de revestimiento según la presente invención. Tales compuestos pueden ser ligantes y/o diluyentes reactivos, que comprenden opcionalmente grupos reactivos que pueden reticularse con los compuestos con funcionalidad hidroxilo y/o reticuladores con funcionalidad isocianato mencionados anteriormente. Los ejemplos de tales otros compuestos son resinas de cetona, ésteres de ácido aspárgilico, y compuestos con funcionalidad amino latentes o no latentes tales como oxazolidinas, cetiminas, aldiminas, diiminas, aminas secundarias y poliaminas. Estos y otros compuestos son conocidos por el experto en la materia, y se mencionan, entre otros, en la patente de EE.UU. 5.214.086.

La composición de revestimiento puede comprender además otros ingredientes, aditivos o auxiliares usados habitualmente en las composiciones de revestimiento, tales como pigmentos, tintes, tensioactivos, auxiliares de la dispersión de pigmentos, agentes de nivelación, agentes humectantes, agentes anticraterización, agentes antiespumación, agentes antidescuelgue, estabilizadores al calor, estabilizadores a la luz, absorbentes de UV, antioxidantes y cargas.

La composición de revestimiento de la invención puede aplicarse a cualquier sustrato. El sustrato puede ser, por ejemplo, metal, p.ej., hierro, acero y aluminio, plástico, madera, vidrio, material sintético, papel, cuero, u otra capa de revestimiento. La otra capa de revestimiento puede estar comprendida de la composición de revestimiento de la presente invención o puede ser una composición de revestimiento diferente. Las composiciones de revestimiento de la presente invención muestran utilidad particular como capas transparentes, capas base, capas superiores pigmentadas, imprimadores y cargas. Cuando la composición de revestimiento de la invención es una capa transparente, se aplica preferiblemente sobre una capa base que comunica color y/o efectos. En ese caso, la capa transparente forma la capa superior de una laca de revestimiento multicapas tal como la aplicada típicamente sobre el exterior de automóviles. La capa base puede ser una capa base basada en agua o una capa base basada en disolvente.

Las composiciones de revestimiento son adecuadas para revestir objetos tales como puentes, tuberías, plantas o edificios industriales, instalaciones de petróleo y gas, o barcos. Las composiciones son particularmente adecuadas para acabar y reacarbar automóviles y vehículos de transporte grandes, tales como trenes, camiones, autobuses y aviones.

La composición de revestimiento aplicada puede ser curada a temperatura ambiente, por ejemplo entre aproximadamente 10°C y aproximadamente 40°C. Alternativamente, el curado puede llevarse a cabo a temperatura elevada, por ejemplo en el intervalo de aproximadamente 40°C a aproximadamente 80°C. Se ha encontrado que el curado a una temperatura de aproximadamente 60°C es particularmente favorable. Si así se desea, la composición de revestimiento puede ser curada en estufa. Alternativamente, el curado puede ser apoyado por radiación infrarroja (cercana). Antes de curar a temperatura elevada la composición de revestimiento aplicada puede ser sometida opcionalmente a una fase de retirada rápida para evaporar al menos una parte del disolvente volátil presente en la composición de revestimiento.

Es de entender que el término composición de revestimiento, como se emplea en la presente memoria, también incluye su uso como composición adhesiva.

Como es habitual con las composiciones de revestimiento que comprenden un ligante con funcionalidad hidroxilo y un reticulador con funcionalidad isocianato, la composición según la invención tiene una vida útil limitada. Por lo tanto, la composición se proporciona adecuadamente como una composición multicomponente, por ejemplo como una composición de dos componentes o como una composición de tres componentes. Por lo tanto, la invención también se refiere a un kit de partes para la preparación de la composición de revestimiento que comprende

- a) un módulo de ligante que comprende un poliol que tiene una funcionalidad media de más que 3 grupos hidroxilo por molécula,
- b) un módulo de reticulador que comprende un poliisocianato, y
- c) opcionalmente, un módulo de diluyente que comprende un disolvente orgánico volátil,

en donde un catalizador a base de metal para la reacción de adición de grupos isocianato y grupos hidroxilo y el ácido mercaptocarboxílico están distribuidos, individualmente o en combinación, sobre uno o más de los módulos.

En una realización preferida, el catalizador a base de metal para la reacción de adición de grupos isocianato y grupos hidroxilo y el ácido mercaptocarboxílico están distribuidos, individualmente o en combinación, sobre uno o más de los módulos a) y c). Proporcionar los componentes de la composición en la forma de un kit de partes tiene la ventaja adicional de que los componentes pueden ser proporcionados en las relaciones molares requeridas. Por tanto, el riesgo de errores causados por relaciones de mezcla incorrectas de los componentes individuales se minimiza.

Ejemplos

A menos que se indique de otro modo, las propiedades de las composiciones de revestimiento líquidas o las películas de revestimiento resultantes se determinaron como se describe a continuación.

La viscosidad DIN C4 se midió en una copa de Flujo DIN (número 4). La viscosidad se da en segundos.

- 5 El contenido de orgánicos volátiles (VOC) se calculó teóricamente a partir del contenido de disolvente de las composiciones de revestimiento.

- 10 La Retención del Esmalte (EHO, por sus siglas en inglés) se determinó como la apariencia visual total. Cada muestra se calificó en cuanto a apariencia visual en una escala de 1 a 10 (1 = muy mala, 10 = excelente). La determinación tiene en cuenta el brillo, formación de arrugas, flujo y claridad de imagen/nitidez de imagen. El número medio dará la EHO. La sensibilidad a los agujeros de alfiler se determinó visualmente. Cada muestra se calificó en una escala de 1 a 10 a grosores de capa comparables del revestimiento (1 = muy mala, 10 = excelente).

La pegajosidad en caliente se determinó manualmente después de 5 minutos al final del ciclo de curado a 60-65°C. Cada muestra se calificó en una escala de 1 a 10 a grosores de capa comparables del revestimiento (1 = muy mala, 10 = excelente).

- 15 Los tiempos abiertos se determinaron con un registrador de secado BK. Las medidas del registrador de secado se hicieron para determinar la velocidad de secado y el tiempo abierto de revestimientos recién aplicados a la temperatura indicada. Con el registrador de secado se pueden distinguir cuatro fases diferentes:

Fase 1: La pista de la aguja refluye hacia una película cerrada.

Fase 2: La pista de la aguja es regular y no refluye hacia una película cerrada.

- 20 Fase 3: La pista de la aguja es irregular, con daño incidental hacia el sustrato.

Fase 4: La pista de la aguja es regular de nuevo, pero el revestimiento muestra sólo daño superficial. Al final de la fase 4 no se observa daño en absoluto.

Las capas de revestimiento usadas para los experimentos con el registrador de secado se aplicaron con un aparato de revestimiento K-Controle.

- 25 La dureza Persoz se midió según ISO 1522.

El poliol de poliéster con una funcionalidad de 2,8 que se usó en los ejemplos se preparó como se describe en la publicación de patente internacional WO 2007/0020269, p. 22, Ejemplo E2.

Los polioles de poliacrilato usados en los Ejemplos fueron de una manera análoga a como se describe en la publicación de patente internacional WO 2007/0020269, p. 19, l. 16 - p. 21, Ejemplos A1 - A4.

- 30 Abreviaturas:

2-MPA	Ácido 2-mercaptopropiónico
3-MPA	Ácido 3-mercaptopropiónico
TGA	Ácido tioglicólico
E2-MPA	2-Mercaptopropionato de etilo
E3-MPA	3-Mercaptopropionato de etilo
DBTL	Dilaurato de dibutilestaño
NVC	Contenido de no volátiles
Tolonate HDT LV	Poliisocianato alifático, trímero de HDI de Rhodia ppmc
Desmodur XP 2511	Poliisocianato alifático, trímero de HDI de Bayer Material Science Ag
BYK 331	Aditivo de poliéter de polidimetilsiloxano (modificado), de BYK Chemie GmbH
BYK 355	Disolución de poliacrilato, de BYK Chemie GmbH
Vestanat T1890 E	Poliisocianato cicloalifático, de Evonik Degussa GmbH

ES 2 625 321 T3

BYK 392	Aditivo de copolímero de acrilato, de BYK Chemie GmbH
Exxsol D30	Nafta (petróleo), de Exxon Mobil Chemical Company
Butylcellosolve® acetate	Acetato de 2-butoxietilo, de DOW Chemical Company Ltd.
PTMP	Tetrakis(3-mercaptopropionato) de pentaeritritol
Tolonate HDT LV 2	Poliisocianato alifático de HDI, de Rhodia ppmc
SBP 140/165	Nafta (petróleo), de Shell Chemicals Europe B.V.
Byk 320	Aditivo de poliéter de polimetil-alquilsiloxano (modificado), de BYK Chemie GmbH
Tinuvin 1130	Mezcla de derivados de benzotriazol, de Ciba Specialty Chemicals
Tinuvin 292	Estabilizador a la luz de amina impedida, de Ciba Specialty Chemicals
T _g	Temperatura de transición vítrea (°C)
f(OH)	Funcionalidad de OH media

Ejemplo 1

Se prepararon seis composiciones de capa transparente mezclando los componentes en las proporciones de peso indicadas en la Tabla 1. La relación molar de grupos isocianato a grupos hidroxilo se ajustó a 1,25:1. Todas las composiciones de capa transparente de la Tabla 1 contuvieron los siguientes aditivos:

- 5 0,6 partes en peso de Tinuvin 1130
- 1,1 partes en peso de Tinuvin 292
- 0,1 partes en peso de BYK 331
- 0,1 partes en peso de BYK 355

Tabla 1

Composición de la capa transparente	E1.1	E1.2	E1.3	E1.4	E1.5	E1.6
Poliol acrílico (f(OH) = 6,2; NVC = 65%, T _g = 29 °C)	55,6	55,6	55,6	55,6	55,6	55,6
Poliol de poliéster (f(OH) = 2,8; NVC = 100%; T _g = -59 °C)	19,9	19,9	19,9	19,9	19,9	19,9
acetato de n-butilo	16,1	16,1	16,1	16,1	16,1	16,1
Etoxipropionato de etilo	0,9	0,9	0,9	0,9	0,9	0,9
SBP 140/165	4,5	4,5	4,5	4,5	4,5	4,5
Tolonate HDT LV / Desmodur XP 2511	44,9	44,9	44,9	44,9	44,9	44,9
Etoxipropionato de etilo	9,6	9,6	9,6	9,6	9,6	9,6
acetato de n-butilo	9,6	9,6	9,6	9,6	9,6	9,6
DBTL	0,22	0,22	0,22	0,22	0,22	0,22
Metilamilcetona	6,2	5,3	6,6	5,9	6,7	6,0
SBP 140/165	8,9	8,9	8,9	8,9	8,9	8,9
BYK-392	0,49	0,49	0,49	0,49	0,49	0,49
acetato de n-butilo	-	0,87	-	0,87	-	0,87
Ácido 2-mercaptopropiónico	-	-	0,24	0,24	0,12	0,12

ES 2 625 321 T3

PTMP	0,28	0,28	-	-	-	-
Ácido benzoico	0,28	0,28	-	-	-	-
DBTL	-	0,1	-	0,1	-	0,1
VOC (g/l)	≤ 420	≤ 420	≤ 420	≤ 420	≤ 420	≤ 420

- 5 Las composiciones de capa transparente estaban basadas en dos sistemas bloqueantes de DBTL, a saber, PTMP/ácido benzoico (E1.1, E1.2) y 2-MPA (E1.3 a E1.6). En las muestras E1.5 y E1.6 la cantidad de 2-MPA fue la mitad de la de las muestras E1.3 y E1.4. En las muestras E1.2, E1.4 y E1.6 la cantidad de DBTL fue aumentada. El 2-MPA se usó en cantidades molares iguales comparado con el ácido benzoico. El PTMP se usó en cantidades de SH molares iguales.

Tabla 2 Desarrollo de la viscosidad de las muestras E.1 a E.6 a 20°C

Muestra	T ₀ min	T ₁₅ min	T ₃₀ min	T ₄₅ min
E1.1	16,1	17,3	23,4	38,1
E1.2	16,1	17,6	25,9	46,5
E1.3	16,1	16,1	16,3	16,7
E1.4	16,0	16,0	16,5	17,3
E1.5	15,9	15,9	16,6	18,5
E1.6	15,8	15,8	17,1	20,0

- 10 A partir de la Tabla 2 puede inferirse que el aumento de viscosidad de las muestras E.1 y E1.2 es el más rápido en el tiempo. Las muestras E1.3 y E1.4 tienen el aumento de viscosidad más lento en el tiempo, seguido de las muestras E1.5 y 1.6.

- 15 El comportamiento bloqueante del 2-MPA es mejor que el sistema bloqueante del catalizador PTMP/ácido benzoico. Incluso con cantidades más altas de DBTL y la mitad de la cantidad de 2-MPA (muestra E1.6) el aumento de viscosidad es más lento que en la muestra E1.1. Un aumento de viscosidad más lento indica una vida útil más larga. Además, el uso de 2-MPA sobre PTMP/ácido benzoico se prefiere desde un punto de vista económico.

- 20 Los experimentos con el registrador de secado a 60°C y 20°C están en línea con los experimentos de aumento de viscosidad de la Tabla 2. La muestra E1.3 tiene el tiempo abierto más largo (el aumento de viscosidad más lento). Un tiempo abierto largo es ventajoso para el escape del aire y el disolvente de la capa de revestimiento. Las muestras E1.1, E1.3 y E1.5 son directamente comparables.

Tabla 3 Resultados del registrador de secado a 60°C

Muestra	Fase 1 (cm)	Fase 2 (cm)	Fase 3 (cm)
E1.1	1,3	0,2	1,7
E1.3	3,4	0,5	2,3
E1.5	3,1	0,4	1,8

Tabla 4 Resultados del registrador de secado a 20°C

Muestra	Fase 1 (cm)	Fase 2 (cm)	Fase 3 (cm)
E1.1	1,8	0,4	1,7
E1.3	4,7	2,5	5,7
E1.5	3,1	2,7	5,7

Ejemplo 2

Se preparó una composición de capa transparente mezclando los componentes en las proporciones de peso indicadas en la Tabla 5. La relación molar de grupos isocianato:grupos hidroxilo se ajustó a 1,03:1. Las composiciones de capa transparente de la Tabla 5 a continuación contuvieron los siguientes aditivos:

- 5 0,6 partes en peso de Tinuvin 1130
- 1,0 partes en peso de Tinuvin 292
- 0,1 partes en peso de BYK 331
- 1,0 partes en peso de BYK 392

Tabla 5

Composiciones de la capa transparente	E2.1	E2.2	E2.3	E2.4
Poliol acrílico (f(OH) = 6,2; NVC = 75%, T _g = -12 °C)	52,3	52,3	52,3	52,3
Poliol de poliéster (f(OH) = 2,8; NVC = 100%; T _g = -59 °C)	19,9	19,9	19,9	19,9
acetato de n-butilo	25	25	25	25
Etoxipropionato de etilo	0,9	0,9	0,9	0,9
DBTL	0,2	0,2	0,2	0,2
Tolonate HDT LV 2	33,6	33,6	33,6	33,6
Vestanat T1890 E	12,8	12,8	12,8	12,8
Metilisoamilcetona	3,5	3,5	3,5	3,5
acetato de n-butilo	3,5	3,5	3,5	3,5
acetato de n-butilo	14,3	14,1	13,7	14,4
Xileno	5,2	5,2	5,2	5,2
Butylcellosolve® acetate	5,2	5,2	5,2	5,2
2-Mercaptoetanol				0,29
2-MPA	0,39			
Ácido benzoico			0,45	
PTMP		0,45	0,45	
VOC g/l	≤ 420	≤ 420	≤ 420	≤ 420

10 Las composiciones de capa transparente se basaron en 4 componentes bloqueantes de DBTL diferentes, a saber, 2-MPA (E2.1, según la invención), PTMP (E2.2, comparativo), PTMP/ácido benzoico (E2.3, comparativo), y 2-mercaptoetanol (E2.4, comparativo). Los agentes bloqueantes del catalizador se usaron en cantidades molares iguales, o, en el caso del PTMP, se reemplazaron por cantidades de SH molares iguales.

15 Las composiciones de capa transparente se pulverizaron mediante un robot de revestimiento, 30 minutos después de la mezcla, a 25°C y 75-80% de humedad relativa. Se usaron paneles de aluminio como sustrato. Los sustratos se prerrevistieron sucesivamente con un imprimador anticorrosivo exento de cromato, una carga no lijante, y una capa base metálica basada en agua. Una vez que se hubo aplicado el revestimiento, los paneles se transfirieron inmediatamente a una estufa mantenida a 60°C sin tiempo de evaporación rápida intermedia.

20

Tabla 6 Características visuales/físicas de las composiciones de capa transparente

Muestra	EHO	Flujo	Pegajosidad en caliente	Dureza Persoz (después de 20 horas)
E2.1	8	8	7	38
E2.2	6-7	7	8	37
E2.3	7	7	8	35
E2.4	2	2	8	35

5 La muestra E2.1 según la invención fue juzgada la mejor entre las cuatro muestras. La Retención de Esmalte y el flujo fueron mejores que en el caso de los Ejemplos comparativos. La pegajosidad en caliente de la muestra E2.1 fue calificada con un 7. La pegajosidad en caliente de las muestras E2.2-E2.4 fue calificada con un 8.

La formulación E2.1, que contenía 2-MPA, tiene el tiempo abierto más largo, tanto a 20° como 60°C. Un tiempo abierto largo es ventajoso para el flujo de un revestimiento y para el escape del aire y el disolvente de la capa de revestimiento. Un escape del disolvente y del aire apropiado es ventajoso para la EHO.

Tabla 7 Tiempo abierto a 20°C

	Fase 1 (cm)	Fase 2 (cm)	Fase 3 (cm)
E2.1	5,4	0,9	2,2
E2.2	3,0	0,4	1,0
E2.3	3,4	0,4	1,9
E2.4	2,9	0,4	0,9

10

Tabla 8 Tiempo abierto a 60°C

	Fase 1 (cm)	Fase 2 (cm)	Fase 3 (cm)
E2.1	2,3	0,3	2,0
E2.2	1,6	0,3	1,5
E2.3	1,8	0,3	2,0
E2.4	1,3	0,3	1,3

Ejemplo 3

15 Se prepararon cinco composiciones de capa transparente mezclando los componentes en las proporciones de peso indicadas en la Tabla 9.

Las composiciones de capa transparente de la Tabla 9 a continuación contuvieron los siguientes aditivos:

0,6 partes en peso de Tinuvin 1130

1,1 partes en peso de Tinuvin 292

0,1 partes en peso de BYK 331

20 0,1 partes en peso de BYK 355

Tabla 9

Composición de la capa transparente	E3.1	E3.2	E3.3	E3.4	E3.5
Poliol acrílico (f(OH) = 6,2; NVC = 65%, T _g = 29 °C)	55,6	55,6	55,6	55,6	55,6
Poliol de poliéster (f(OH) = 2,8; NVC = 100%; T _g = -59 °C)	19,9	19,9	19,9	19,9	19,9
acetato de n-butilo	16,1	16,1	16,1	16,1	16,1
Etoxipropionato de etilo	0,9	0,9	0,9	0,9	0,9
SBP 140/165	4,5	4,5	4,5	4,5	4,5
Tolonate HDT LV / Desmodur XP 2511	44,9	44,9	44,9	44,9	44,9
Etoxipropionato de etilo	9,6	9,6	9,6	9,6	9,6
acetato de n-butilo	9,6	9,6	9,6	9,6	9,6
DBTL	0,22	0,22	0,22	0,22	0,22
2-MPA	0,24				
E2-MPA		0,31			
3-MPA			0,24		
E3-MPA				0,31	
TGA					0,21
SBP 100-140	9	9	9	9	9
Metilamilcetona	6	6	6	6	6
VOC g/l	≤ 420	≤ 420	≤ 420	≤ 420	≤ 420

5 Las composiciones de capa transparente se basaron en 5 componentes bloqueantes de DBTL, a saber, 2-MPA (E3.1, según la invención), E2-MPA (E3.2, comparativo), 3-MPA (E3.3, según la invención), E3-MPA (E3.4, comparativo) y TGA (E3.5, según la invención). Todos los agentes bloqueantes se usaron en cantidades molares iguales, y son por lo tanto directamente comparables.

A continuación, se resume el desarrollo de la viscosidad a 20°C de las muestras E3.1 a E3.5 medida por la copa 4 de DIN.

Tabla 10 Aumento de la viscosidad (vida útil) DC 4, 20°C

Muestra	T ₀ min	T ₁₅ min	T ₃₀ min	T ₄₅ min	T ₆₀ min	T ₇₅ min
E3.1	15,6	16,0	16,4	16,7	17,1	17,6
E3.2	15,6	16,0	16,8	18,5	22,5	32,9
E3.3	15,5	16,0	16,3	17,3	18,2	20,9
E3.4	15,5	16,0	17,0	19,3	25,3	44,3
E3.5	15,7	16,0	16,3	16,7	17,3	18,0

10 A partir de la Tabla 10 es evidente que la muestra E3.1 tiene la viscosidad más baja después de 75 minutos. Las composiciones según la invención que contienen ácido 2-mercaptocarboxílico (E3.1 y E3.5) tienen una viscosidad más baja después de 75 minutos comparado con las formulaciones comparativas que contienen la funcionalidad éster etílico del ácido 2-mercaptocarboxílico (E3.2). Se observa la misma tendencia de desarrollo de la viscosidad entre las muestras E3.3 (la más lenta) y E3.4 (la más rápida). Las muestras E3.1, E3.3 y E3.5 demuestran que una

15

funcionalidad tiol y ácido carboxílico en estrecha proximidad es beneficiosa para un buen comportamiento de bloqueo del catalizador. Este fenómeno puede ser explicado lo más probablemente por una coordinación bidentada del ligando tiol-ácido carboxílico hacia el catalizador.

- 5 Los experimentos del registrador de secado a 60°C muestran las mismas observaciones que en el caso de los experimentos de vida útil; la formulación que contiene 2-MPA tiene el desarrollo de viscosidad más lento.

Tabla 11 Registrador de secado a 60°C:

Muestra	Fase 1 (cm)	Fase 2 (cm)	Fase 3 (cm)
E3.1	3,1	0,6	1,4
E3.2	1,6	0,3	1,2
E3.3	1,8	0,2	2,1
E3.4	1,3	0,3	0,9
E3.5	2,6	0,5	1,1

Ejemplo 4

- 10 Usando la línea de capa superior Lesonal™ HS 420, se realizaron dos repulverizaciones de carrocería de coche según la hoja de datos técnicos del producto. La línea de capa superior Lesonal™ HS 420 es un sistema de capa superior de polioli de poliéster/poliacrilato - isocianato basada en disolvente de ≤ 420 g/l, diseñado especialmente para el mercado del reacabado de coches. Polioli de poliéster: $f(\text{OH}) = 4,4$; NVC = 80%; $t_g = -2$ °C. Polioli de poliacrilato: $f(\text{OH}) = 4,1$; NVC = 74%, $t_g = 20$ °C. Se seleccionó el RAL 3020, de color rojo, como componente A, y se preparó a partir del surtido de tonos para capas superiores Lesonal™ HS 420. Los componentes A pigmentados
- 15 orgánicos (p.ej. rojo/azul) son conocidos por tener una alta sensibilidad a los agujeros de alfiler. Se usó el endurecedor Lesonal™ HS420 como endurecedor para ambas muestras. Una mezcla lista para pulverizar de capa superior se acabó con la muestra E4.1 (comparativa), la otra muestra se acabó con la muestra E4.2 (según la invención).

Tabla 12

Muestra	E4.1	E4.2
Ácido 2-mercaptopropiónico		1,5
BYK-392		4,25
Metilisoamilcetona	24	22
Metilamilcetona	24	10,25
Etoxipropionato de etilo		14,25
Exxsol D30		37,75
Butylcellosolve acetate®		10
Acetilacetona	50	
Byk 320	2,0	

- 20 Las dos repulverizaciones de carrocería de coche se realizaron en una cabina de pulverización a 35°C y 25% de humedad. Las carrocerías de coche usadas fueron similares a las de un coche de pasajeros de 5 puertas de tamaño normal. Las dos muestras se pulverizaron 15 minutos después de la preparación de las composiciones listas para pulverizar. La capa superior se aplicó en dos capas, con 5-10 minutos de evaporación rápida entre las capas.
- 25 Después de que se hubo aplicado la capa superior, no hubo tiempo de evaporación rápida y el revestimiento aplicado se curó a 60-65°C durante 35 minutos.

Tabla 13

Muestra 4	E4.1	E4.2
Agujeros de alfiler	5	9
EHO	7	8
Pulverizabilidad, primera capa	7	7
Pulverizabilidad, segunda capa	6	7
Pegajosidad en caliente	8	7
Flujo	7	8

Los resultados en la Tabla 13 demuestran mejoras en la sensibilidad a los agujeros de alfiler, EHO, pulverizabilidad y flujo de la muestra E4.2 sobre la E4.1.

5 Ejemplo 5

La aplicación de capas superiores de 420 g/l de una manera industrial (p.ej. aparato sin aire/electrostático) puede ser problemática debido a cantidades demasiado significativas de atrapamiento de aire en las capas superiores. El atrapamiento de aire causa agujeros de alfiler durante el curado. Este ejemplo muestra la ventaja de la muestra E5.2 según la invención, menos espesa, sobre el Ejemplo comparativo E5.1 basado en compuestos bloqueantes del catalizador conocidos. Estas dos muestras se usaron junto con la capa superior Sikkens™ Autocoat BT LV 351™ y endurecedor Hi Flo. El Sikkens™ Autocoat BT LV 351™ es un sistema de capa superior de polioli de poliéster/poliacrilato - isocianato basado en disolvente. Polioli de poliéster: f(OH) = 4,4; NVC = 80%; t_g = -2 °C. Polioli de poliacrilato: f(OH) = 4,1; NVC = 74%, t_g = 20°C. La mezcla lista para pulverizar se preparó según la hoja de datos técnicos del producto. Se seleccionó el RAL 3020, de color rojo, como componente A, y se preparó a partir del surtido de tonos para capas superiores de Sikkens™ Autocoat BT LV 351™. Las capas superiores pigmentadas orgánicas (p.ej. rojo/azul) son conocidas por tener una sensibilidad a los agujeros de alfiler relativamente alta. La aplicación de las dos mezclas listas para pulverizar se realizó sobre paneles de acero prerrevestidos con carga lijante. Posteriormente se aplicaron las dos muestras con un aparato de pulverización sin aire Graco y se curaron inmediatamente a 60°C durante 30 min. No se usó tiempo de evaporación rápida.

20 Tabla 14

Muestra	E5.1	E5.2
Ácido 2-mercaptopropiónico		1,5
BYK-392	2,0	4,5
Etoxipropionato de etilo	45,5	36,5
Butylcellosolve acetate®		25
SBP 140/165	28,0	30
DBTL	0,3	0,3
Acetato de n-butilo	2,7	1,35
Xileno		1,35
PTMP	1,5	
Acetilacetona	20,0	

Tabla 15

Ejemplo	E5.1	E5.2
Agujeros de alfiler	4	9
Pegajosidad en caliente	8	7

5 Los resultados en la Tabla 15 demuestran claramente las mejoras en la sensibilidad a los agujeros de alfiler del revestimiento E5.2 según la invención. La pegajosidad en caliente indica que el curado está casi en el mismo nivel que en el Ejemplo comparativo E5.1. Por tanto, se ha demostrado que el equilibrio de propiedades ha sido mejorado.

Ejemplo 6

10 El Ejemplo 6 demuestra la influencia de la funcionalidad del poliol usado en la composición de revestimiento. El Ejemplo E6.1 es un ejemplo según la invención, que contiene un poliol acrílico que tiene una funcionalidad media de 6,2 grupos hidroxilo. El ejemplo E6.2 es un Ejemplo comparativo en donde el poliol acrílico del Ejemplo E6.1 fue reemplazado por un poliol acrílico que tenía una funcionalidad media de 3,0 grupos hidroxilo. Las otras propiedades de los polioles acrílicos usados en estos Ejemplos, en particular la temperatura de transición vítrea y el peso molecular, fueron las mismas. La cantidad de los polioles acrílicos en los Ejemplos E6.1 y E6.2 se seleccionó de tal modo que la cantidad total de grupos hidroxilo fue la misma en ambas composiciones. La cantidad de aditivos se seleccionó de tal modo que su proporción en contenido de no volátiles fue la misma en ambas composiciones. Por tanto, cualesquiera diferencias en las composiciones de revestimiento y los revestimientos pueden ser atribuidas a la diferencia en funcionalidad. Los componentes de las composiciones se resumen, en partes en peso, en la Tabla 16.

Tabla 16

Composición de la capa transparente	E6.1	E6.2
Poliol acrílico (f(OH) = 6,2; NVC = 65%, número OH = 140 mg KOH/g)	55,6	
Poliol de poliéster (f(OH) = 2,8; NVC = 100%; T _g = -59 °C) número OH = 303 mg KOH/g	19,9	19,9
Poliol acrílico f(OH) = 3,0; NVC = 63,8% número OH = 67,3		117,8
acetato de n-butilo	16,1	21,9
Etoxipropionato de etilo	0,9	0,9
SBP 140/165	4,5	4,5
Tolonate HDT LV / Desmodur XP 2511	44,9	44,9
Etoxipropionato de etilo	9,6	9,6
acetato de n-butilo	9,6	9,6
DBTL	0,20	0,28
Metilamilcetona	6,6	6,6
SBP 140/165	8,9	8,9
Tinuvin 292	1,1	1,4
BYK-355	0,1	0,14
BYKI-331	0,1	0,14
BYK-392	0,5	0,7
Ácido 2-mercaptopropiónico	0,24	0,33
VOC (g/l)	≤ 420	≤ 420

En la Tabla 17 se resume el desarrollo de la viscosidad a 20°C de las muestras E6.1 y E6.2 medida por la copa 4 de DIN.

Tabla 17 Aumento de la viscosidad (vida útil) DC 4, 20°C

Muestra	T ₀ min	T ₁₅ min	T ₃₀ min	T ₄₅ min
E6.1	15,3	15,8	16,0	16,4
E6.2	18,0	19,2	19,7	20,1

5 A partir de la Tabla 17 se puede inferir que la muestra E6.1 según la invención tiene una viscosidad de partida más baja que la muestra E6.2 comparativa. Además, la viscosidad de la muestra E6.2 aumenta más rápido. Puede concluirse que la muestra E6.1 de capa transparente según la invención puede ser procesada durante más tiempo que la muestra E6.2 comparativa.

10 La velocidad de secado de los revestimientos aplicados de las muestras E6.1 y E6.2 a 20°C y a 60°C se determinó usando un registrador de secado BK. Los resultados se resumen en la Tabla 18.

Tabla 18

Registrador de secado a 20°C

Muestra	Fase 1 (cm)	Fase 2 (cm)	Fase 3 (cm)
E6.1	7	7	5,1
E6.2	4,8	20,0	nd

Registrador de secado a 60°C

Muestra	Fase 1 (cm)	Fase 2 (cm)	Fase 3 (cm)
E6.1	2,9	0,6	2,9
E6.2	3,0	3,9	3,8

15 El tiempo de secado global de la muestra E6.1 de capa transparente según la invención es más corto que el de la E6.2, tanto a 20°C como a 60°C grados Celsius. Esto es particularmente sorprendente, ya que el aumento de viscosidad en el recipiente de la muestra E6.1 es más lento, como se demostró anteriormente.

20 Las composiciones de capa transparente se pulverizaron mediante un robot de revestimiento, 20 minutos después de la mezcla, a 22°C y 45% de humedad. Se usaron paneles de acero como sustrato. Los sustratos se prerrevistieron sucesivamente con una carga lijante y una capa base negra intensa, basada en agua. Una vez que se hubo aplicado el revestimiento, los paneles se dejaron durante cinco minutos de tiempo de evaporación rápida antes de ser transferidos a una estufa mantenida a 60°C. Los paneles con capa transparente se curaron durante 40 minutos y se dejaron durante 24 horas antes de ser juzgados.

25 Tabla 19 Características visuales de las capas transparentes

Muestra	EHO	Descuelgue	Agujeros de alfiler
E6.1	9-10	9-10	9-10
E6.2	8-9	8-9	6-7

30 A partir de la Tabla 19 se puede inferir que la formulación E6.1 de capa transparente tiene mejores propiedades visuales y menos defectos comparado con la muestra E6.2. La muestra E6.1 según la invención fue calificada mejoren cuanto a retención de esmalte y descuelgue. Se observó una diferencia significativa en la sensibilidad a los pequeños estallidos por el disolvente (agujeros de alfiler). La capa transparente E6.2 comparativa se juzgó como 6-7 de media (en una escala de diez), mientras que la muestra E6.1 se juzgó como 9-10 de media.

5 A partir de los resultados del Ejemplo 6 puede concluirse que la muestra E6.1 según la invención exhibe un aumento de viscosidad más lento, es decir, vida útil más larga, secado más rápido y mejores propiedades visuales que la muestra E6.2 comparativa. La única diferencia entre estas muestras es la funcionalidad del poliol usado en ambas muestras. Por tanto, las propiedades mejoradas de la muestra E6.1 pueden ser atribuidas al uso de un poliol que tiene una funcionalidad media de más que 3 grupos hidroxilo por molécula.

REIVINDICACIONES

1. Una composición de revestimiento no acuosa, que comprende

- a. un poliisocianato,
- b. un poliol que tiene una funcionalidad media de más que 3 grupos hidroxilo por molécula,
- 5 c. un catalizador de curado a base de metal para la reacción de adición de grupos isocianato y grupos hidroxilo, y
- d. un ácido mercaptocarboxílico,

en donde la composición de revestimiento no contiene un ácido carboxílico en donde el grupo carbonilo del ácido carboxílico está en conjugación con un sistema de electrones π .

10 2. Una composición de revestimiento no acuosa, que comprende

- a. un poliisocianato,
- b. un poliol que tiene una funcionalidad media de más que 3 grupos hidroxilo por molécula, y
- c. el producto de reacción de
 - 15 i) un catalizador de curado a base de metal para la reacción de adición de grupos isocianato y grupos hidroxilo, y
 - ii) un ácido mercaptocarboxílico,

en donde la composición de revestimiento no contiene un ácido carboxílico en donde el grupo carbonilo del ácido carboxílico está en conjugación con un sistema de electrones π .

20 3. Una composición de revestimiento según la reivindicación 1 o 2, en donde el catalizador para la reacción de adición de grupos isocianato y grupos hidroxilo está basado en un metal seleccionado de estaño, bismuto, circonio, y mezclas de los mismos.

4. Una composición de revestimiento según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en donde la cantidad de catalizador a base en metal está en el intervalo de 0,001 a 10% en peso, calculada sobre la materia no volátil de la composición.

25 5. Una composición de revestimiento según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en donde el ácido mercaptocarboxílico se selecciona del grupo que consiste en ácidos 2-mercaptocarboxílicos, ácidos 3-mercaptocarboxílicos, y mezclas de los mismos.

6. Una composición de revestimiento según la reivindicación 1, en donde la cantidad de ácido mercaptocarboxílico está en el intervalo de 0,1 a 18% en peso, calculada sobre la materia no volátil de la composición.

30 7. Una composición de revestimiento según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en donde el componente b) comprende un poliol de poliéster y un poliol de poliacrilato.

8. Una composición de revestimiento según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en donde la composición comprende un disolvente orgánico volátil.

35 9. Una composición de revestimiento según la reivindicación 8, en donde la cantidad de disolvente orgánico volátil no excede de 420 g/l de composición de revestimiento.

10. Un kit de partes para preparar la composición de revestimiento según la reivindicación 1, que comprende

- a) un módulo de ligante que comprende un poliol que tiene una funcionalidad media de más que 3 grupos hidroxilo por molécula,
- b) un módulo de reticulador que comprende un poliisocianato, y
- 40 c) opcionalmente, un módulo de diluyente que comprende un disolvente orgánico volátil,

en donde un catalizador a base de metal para la reacción de adición de grupos isocianato y grupos hidroxilo y un ácido mercaptocarboxílico están distribuidos, individualmente o en combinación, sobre uno o más de los módulos.

45 11. Un kit de partes según la reivindicación 10, en donde el catalizador a base de metal para la reacción de adición de grupos isocianato y grupos hidroxilo y el ácido mercaptocarboxílico están distribuidos, individualmente o en combinación, sobre uno o más de los módulos a) y c).

12. Uso de la composición de revestimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9 precedentes para formar una capa de revestimiento en el acabado y reacabado de automóviles y vehículos de transporte.
13. Uso según la reivindicación 12, en donde la capa de revestimiento formada es una capa en un revestimiento de laca multicapas.
- 5 14. Uso según la reivindicación 12, en donde la capa de revestimiento formada es una capa superior en un revestimiento de laca multicapas.
15. Un procedimiento para revestir un sustrato, que comprende las etapas de
- a) aplicar una composición de revestimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9 precedentes a un sustrato, y
- 10 b) curar la composición de revestimiento a una temperatura en el intervalo de 40 a 80°C.