

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 649 735**

51 Int. Cl.:

C09D 175/04 (2006.01)

C08L 75/04 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **22.03.2007 PCT/FR2007/000484**

87 Fecha y número de publicación internacional: **01.11.2007 WO07122309**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **22.03.2007 E 07731173 (6)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **27.09.2017 EP 2046904**

54 Título: **Composición de poliisocianato con propiedades antichoque mejoradas**

30 Prioridad:

24.03.2006 FR 0602577

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

15.01.2018

73 Titular/es:

**VENCOREX FRANCE (100.0%)
196 allée Alexandre Borodine
69800 Saint-Priest, FR**

72 Inventor/es:

**BERNARD, JEAN-MARIE y
DUBECQ, MATHIAS**

74 Agente/Representante:

ELZABURU, S.L.P

ES 2 649 735 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 poliisocianato con propiedades antichoque mejoradas

La presente invención tiene por objeto el uso de composiciones de poliisocianatos para la realización de revestimientos, y en particular de pinturas o barnices, concretamente para piezas de carrocería de automóviles.

5 Los campos de aplicación en los que participan los revestimientos presentan una gran diversidad y requieren cada vez más composiciones con una tecnicidad muy alta, que presenten excelentes cualidades, tanto desde el punto de vista de la aplicación del revestimiento como del de las características del producto acabado.

10 Se requieren constantemente revestimientos que presenten propiedades mejoradas, en particular que presenten una velocidad de secado aumentada, una mayor resistencia a los impactos y a los choques y un comportamiento mejorado frente a las agresiones químicas de cualquier clase, orgánicas, microbianas o atmosféricas, así como una resistencia mejorada a los lavados a presión, en particular para los sustratos de materiales de plástico.

15 Por ejemplo, existe, para la industria del automóvil, una gran demanda de composiciones de revestimiento que presenten excelentes propiedades de resistencia a los choques, en particular de resistencia a la gravilla, en particular para las composiciones de revestimiento destinadas al equipamiento original, es decir como revestimiento de imprimación de carrocería, como revestimiento de base o incluso como "top coat" (o capa de acabado).

20 Ya se conocen formulaciones monocomponentes (1K) de revestimiento a base de poliisocianatos bloqueados, por ejemplo para el OEM ("Original Manufacturing Equipment", o "equipamiento original"), y para el lacado en cinta continua o discontinua (respectivamente "coil coating" y "can coating" en inglés). Los poliisocianatos bloqueados confieren generalmente a los sustratos revestidos de ese modo propiedades fisicoquímicas totalmente aceptables, y responden habitualmente a las exigencias en cuanto al aspecto y las prestaciones para los formuladores, aunque los medios de aplicación son diferentes en los dominios considerados.

También se conocen formulaciones acuosas para revestimiento, a base de poliisocianatos. No obstante, este tipo de formulación acuosa sólo está poco adaptada a los medios técnicos de revestimiento usados en la actualidad, en particular en el campo del automóvil.

25 Los revestimientos obtenidos con estas formulaciones acuosas conocidas presentan en general o bien una característica de "dureza" aceptable y necesaria para el uso considerado, o bien una característica de "elasticidad", indispensable para una buena resistencia a la gravilla. Sin embargo, todavía hacen falta formulaciones para revestimiento que puedan asociar "dureza" y "elasticidad", concretamente en los campos del automóvil y la aeronáutica, en los que se requieren revestimientos con buenas prestaciones, duraderos y resistentes a los choques, en particular de tipo gravilla, concretamente en el caso de revestimientos que comprenden una resina de aminoplasto.

30

Por tanto, un primer objetivo de la presente invención consiste en proporcionar una composición de revestimiento que presente propiedades de dureza y de elasticidad mejoradas con respecto a las composiciones de revestimiento conocidas en el campo.

35 Otro objetivo de la presente invención consiste en proporcionar una composición de revestimiento que presente propiedades de dureza y de elasticidad mejoradas, como revestimiento de equipamiento original.

Otro objetivo de la invención consiste en proporcionar una composición no acuosa de revestimiento que presente propiedades de dureza y de elasticidad mejoradas, como revestimiento de equipamiento original.

40 La invención también tiene por objetivo proponer una composición no acuosa de revestimiento que presente propiedades de dureza y de elasticidad mejoradas, como revestimiento de equipamiento original, que pueda usarse en los campos del automóvil, la aeronáutica y ferroviario.

Otros objetivos adicionales se desprenderán de la siguiente descripción de la invención.

Por tanto, la presente invención se refiere en primer lugar al uso de una composición que comprende:

45 a) al menos un poliisocianato que comprende al menos un motivo de dímero y al menos un poliisocianato, idéntico al o diferente del anterior, que comprende al menos un motivo de iminotriazindiona, presentando dichos poliisocianatos una y/u otra, preferiblemente las dos, de las siguientes características: - la razón molar (funciones isocianato/motivos de iminotriazindiona) antes del enmascaramiento es inferior a 100, preferiblemente inferior a 90; y/o la razón molar (motivos de iminotriazindiona/motivos de trímero) es superior a 3;

50 b) al menos un compuesto portador de al menos una función con hidrógeno móvil elegida de las funciones hidroxilo primario o secundario, fenol, amina primaria y/o secundaria, carboxílica y función SH, y

c) al menos una resina aminoplástica (resina de "aminoplasto") de tipo melamina-aldehído, en particular melamina-formaldehído y/o urea-aldehído, en particular urea-formaldehído, o benzoguanamina y/o sus derivados de

alcoxialquilo,

para la elaboración de un revestimiento mediante reticulación por tratamiento térmico.

Para el uso mencionado anteriormente, la composición también puede contener:

- 5 d) al menos un catalizador de la reacción del compuesto a) con el compuesto c), y/o al menos un compuesto de tipo ácido fuerte, o una forma latente de dicho ácido fuerte, por ejemplo una sal de amina terciaria, como catalizador de la reacción de los compuestos de melamina y/o urea o de sus derivados con las funciones carbamato auténticas (-O-(C=O)-NH₂) y/o las funciones uretano (-O-(C=O)-NH-).

10 Por "ácido fuerte" se entiende un ácido cuyo pK_A en agua es inferior a 4. Ejemplos de tales ácidos fuertes son el ácido para-tolueno-sulfónico, los ácidos fosfóricos y sus mono o diésteres. De manera general, estos ácidos fuertes los conoce bien el experto en la técnica como sistemas catalíticos para la reticulación de las melaminas.

La composición para revestimiento definida anteriormente comprende además eventualmente uno o varios pigmentos y/o aditivos que facilitan la puesta en práctica de la formulación o la formación de los revestimientos. Estos se eligen concretamente de aditivos de reología, de extensión, tensioactivos y otros, y sus mezclas.

15 El revestimiento obtenido mediante el uso de la composición definida anteriormente presenta un aspecto agradable y presenta buenas propiedades mecánicas y muy particularmente una resistencia mejorada en cuanto a la dureza, una resistencia a la gravilla y una buena resistencia a diversos ataques químicos y/o biológicos.

La presente invención permite además obtener un compromiso muy bueno entre elasticidad y dureza, compromiso buscado particularmente en el campo del automóvil o la aeronáutica.

20 Estas propiedades mejoradas se obtienen en particular cuando la composición se usa como endurecedor de la capa "de imprimación" de un revestimiento ("apresto"). Por capa "de imprimación" se entiende, en el caso de sustratos metálicos y concretamente de piezas de automóviles, la capa aplicada directamente sobre la capa de cataforesis que se reticula mediante tratamiento térmico.

25 La reticulación se obtiene generalmente mediante tratamiento térmico del sustrato revestido. Pueden concebirse otros tratamientos, pero se prefiere el tratamiento térmico. Por tratamiento térmico se entiende de manera general un paso, o una estancia, del sustrato revestido, en un horno, a una alta temperatura, es decir superior a 60°C, concretamente superior a 80°C, ventajosamente superior a 100°C, durante una duración suficiente para permitir una reticulación de la formulación de revestimiento.

30 Tal como se indicó anteriormente, pueden concebirse otros medios de calentamiento, tales como por ejemplo las pistolas de calentamiento que permiten el calentamiento de tan sólo una parte del sustrato, o incluso el calentamiento mediante radiación infrarroja.

Puede concebirse una temperatura de reticulación inferior a 60°C, siendo entonces la duración de reticulación más larga. A la inversa, una reticulación realizada a una temperatura próxima a 300°C sólo tardará algunas decenas de segundos, incluso algunos segundos; entonces se habla de cocción "rápida".

35 Según un modo de realización muy particularmente preferido, la reticulación de la composición de poliisocianatos según la presente invención se realiza generalmente a una temperatura comprendida entre 60°C y 300°C, preferiblemente superior a 80°C e inferior a 300°C, ventajosamente entre 100 y 200°C durante una duración comprendida entre algunos segundos y algunas horas.

40 En general, sobre la capa "de imprimación", generalmente se deposita a continuación una capa denominada de base, según la técnica denominada húmedo sobre húmedo ("wet-on-wet"), después una capa de barniz final, denominada "clear coat" (capa transparente).

Debe comprenderse que el término "revestimiento" empleado en este caso comprende una o varias de las diferentes capas mencionadas anteriormente, generalmente al menos tres capas, de las que al menos una capa, preferiblemente la capa de imprimación, es una composición según la invención. No obstante, la presente invención no se limita al uso de la formulación de revestimiento para realizar una capa de imprimación.

45 Se desprende que las propiedades obtenidas afectan al conjunto del revestimiento constituido por las diferentes capas. En particular, las propiedades de resistencia a la gravilla se miden sobre el revestimiento global, mono o multicapa.

50 El uso que forma uno de los objetos de la presente invención está particularmente bien adaptado en el campo de las pinturas industriales a base de poliuretanos de equipamiento original (OEM) para las que los revestimientos obtenidos presentan, entre otras cosas, una dureza y una resistencia a la gravilla mejoradas.

De manera sorprendente, se constata que algunas las composiciones previstas en la invención permiten conservar, incluso mejorar, esta última propiedad de resistencia a la gravilla, durante operaciones de reparación del

revestimiento por defecto de aspecto.

5 Esta operación de reparación se caracteriza por una segunda aplicación de la base y del barniz sobre el revestimiento defectuoso seguida por una reticulación mediante una nueva cocción en horno. Generalmente, esta operación de reparación conlleva una degradación de la propiedad anti-gravilla del revestimiento final. Las composiciones usadas en la presente invención permiten concretamente aliviar este problema.

Los industriales de la pintura de automóviles requieren particularmente conservar esta propiedad de resistencia a la gravilla durante las reparaciones.

10 Por resistencia aumentada a la gravilla, o más simplemente propiedades "anti-gravilla", se entiende la propiedad de los revestimientos a resistir a múltiples impactos provocados por objetos duros, concretamente objetos de pequeño tamaño más o menos esféricos, y con una alta frecuencia, que golpean contra la superficie del sustrato revestido, a velocidades más o menos importantes, formando con dicha superficie ángulos variados, reproduciendo las condiciones de impacto de una carrocería de un vehículo con grava del firme de la carretera.

15 Las composiciones usadas como revestimientos en el sentido de la presente invención permiten además obtener resistencias particularmente adaptadas a los diversos ataques de origen químico, como los disolventes por ejemplo, y/o de origen biológico, tales como las deposiciones de animales, en particular los excrementos de las aves.

20 Entre las propiedades buscadas para revestimientos, concretamente de tipo pinturas, en particular para piezas de carrocería concretamente de automóviles, se encuentran una alta dureza, una buena adherencia al sustrato, una alta resistencia a los ataques químicos, una buena resistencia a la radiación ultravioleta, un alto brillo, una buena retención del color, una alta resistencia a los choques, así como buenas propiedades de adhesión, concretamente sobre un sustrato de plástico.

Se buscan particularmente buenas propiedades "anti-gravilla" para los sustratos sometidos a choques repetidos, en particular las piezas de carrocería de automóviles, y en particular las piezas situadas en la cara delantera del vehículo.

25 Ahora se ha descubierto de manera sorprendente que variaciones en los poliisocianatos, en los componentes que reaccionan con los poliisocianatos mediante reticulación, normalmente un polioli, o incluso en otros componentes presentes en la formulación de pintura permiten mejorar estas propiedades de manera muy sustancial.

30 En el contexto de la presente invención, el uso de la composición según la invención permite la preparación de un revestimiento con el aspecto de una formulación monocomponente (1K) o de una formulación bicomponente (2K) o incluso multicomponente. Cada una de estas formulaciones puede presentarse en forma no acuosa, de tipo formulación solvatada (con disolvente) incluso hidroorgánica (agua + disolvente).

35 Según un modo de realización ventajoso de la presente invención, cuando la formulación usada se presenta en forma monocomponente (1K), el/los poliisocianato(s) de la composición se presenta(n) en forma al menos parcialmente, incluso totalmente, enmascarada. En el caso de formulaciones bi o multicomponente, el/los poliisocianato(s) también puede(n) presentarse en forma al menos parcialmente, incluso totalmente, enmascarada, aunque esto no constituye un aspecto preferido de la presente invención.

También se ha descubierto que la adición de compuesto(s) tensioactivo(s) a esta formulación para revestimiento puede permitir mejorar adicionalmente las propiedades de resistencia a los choques y optimizar el compromiso de dureza/elasticidad, y en particular la resistencia a la gravilla.

40 Con mucha frecuencia, los revestimientos, obtenidos a partir de composiciones que contienen los endurecedores de poliisocianato enmascarado conocidos que se someten a la operación de reparación, se vuelven mucho más quebradizos, lo que conlleva una pérdida importante de la propiedad anti-gravilla y una disminución del compromiso dureza-elasticidad. Esto es tanto más evidente para las formulaciones de revestimiento, en particular, las formulaciones 1K, que contienen resinas aminoplásticas, también denominadas resinas de "aminoplasto" (de tipo melamina-formol, urea-formol o benzoguanamina-formol) que amplifican adicionalmente el carácter duro, incluso quebradizo de los revestimientos, sobre todo después de dichas operaciones de reparación.

45 Se ha descubierto de manera sorprendente que las composiciones de poliisocianatos, concretamente aquellas a base de diisocianato de hexametileno (HDI), con función isocianato enmascarado y que contienen al menos un poliisocianato con un alto contenido en motivos de uretidindiona, también denominado dímero auténtico, son particularmente interesantes como endurecedores de revestimiento, en particular cuando se presentan en una formulación 1K, para equipamiento original (OEM).

50 También se han obtenido resultados totalmente interesantes usando composiciones en las que el/los poliisocianato(s) tiene(n) un alto contenido en motivos de uretidindiona y comprende(n) motivos de imino-trímero.

En efecto, tales composiciones mejoran de manera totalmente inesperada las propiedades de dureza, de resistencia química y de resistencia a los choques, concretamente la resistencia a la gravilla, y esto incluso para composiciones

de pintura que contienen resinas de aminoplasto, en particular composiciones de pinturas 1K que contienen resinas de aminoplasto.

Según otro aspecto, la presente invención también tiene por objeto una composición que comprende:

5 a) al menos un poliisocianato que comprende al menos un motivo de dímero y al menos un poliisocianato, idéntico al o diferente del anterior, que comprende al menos un motivo de iminotriazindiona, presentando dichos poliisocianatos una y/u otra, preferiblemente las dos, de las siguientes características:

- la razón molar (funciones isocianato/motivos de iminotriazindiona) antes del enmascaramiento es inferior a 100, preferiblemente inferior a 90; y/o

- la razón molar (motivos de iminotriazindiona/motivos de trímero) es superior a 3;

10 b) al menos un compuesto portador de al menos una función con hidrógeno móvil elegida de las funciones hidroxilo primario o secundario, fenol, amina primaria y/o secundaria, carboxílica y función SH, y

c) al menos una resina aminoplástica (resina de "aminoplasto") de tipo melamina-aldehído, en particular melamina-formaldehído y/o urea-aldehído, en particular urea-formaldehído, o benzoguanamina y/o sus derivados de alcoxialquilo.

15 Además, la composición según la presente invención también puede contener:

d) al menos un catalizador de la reacción del compuesto a) con el compuesto c), y/o al menos un compuesto de tipo ácido fuerte, o una forma latente de dicho ácido fuerte, por ejemplo un sal de amina terciaria, como catalizador de la reacción de los compuestos de melamina y/o urea o de sus derivados con las funciones carbamato auténticas (-O-(C=O)-NH₂) y/o las funciones uretano (-O-(C=O)-NH-).

20 La composición comprende además eventualmente uno o varios pigmentos y/o aditivos que facilitan la puesta en práctica de la formulación o la formación de los revestimientos, concretamente elegidos de aditivos de reología, de extensión, tensioactivos y otros, y sus mezclas.

25 Dicha composición es susceptible de reticularse mediante tratamiento térmico, por ejemplo cocción en horno, a alta temperatura, preferiblemente superior a 100°C e inferior a 300°C, durante un tiempo suficiente (de algunos segundos a algunas horas en función de la temperatura mantenida) para obtener, tras las operaciones denominadas de reparación, un revestimiento de aspecto agradable que tiene buenas propiedades mecánicas y, muy particularmente, una resistencia mejorada de la dureza, una buena resistencia química y concretamente una conservación de la propiedad de resistencia a la gravilla.

30 Según un modo de realización preferido de la presente invención, la composición descrita anteriormente comprende generalmente:

- del 5% al 20% en peso de al menos un poliisocianato, con respecto al peso total de la composición sin disolvente (% en seco);

- del 15% al 25% en peso de al menos una resina de aminoplasto, con respecto al peso total de la composición sin disolvente (% en seco);

35 - del 55% al 80% en peso de al menos un compuesto portador de al menos una función con hidrógeno móvil elegida de las funciones hidroxilo primario o secundario, fenol, amina primaria y/o secundaria, carboxílica y función SH, con respecto al peso total de la composición sin disolvente (% en seco); y

- del 35% al 55%, de manera ventajosa aproximadamente el 45% en peso, de al menos un disolvente orgánico, con respecto al peso total de la composición.

40 La cantidad de catalizador(es) de reacción presente(s) en la composición de la presente invención está comprendida habitualmente entre el 0% y el 0,5% en peso con respecto al peso total de la composición sin disolvente (% en seco).

45 El/los poliisocianato(s) definido(s) en a) anteriormente presenta(n), antes del eventual enmascaramiento, una funcionalidad media en funciones isocianato al menos igual a 2 y como máximo igual a 10, preferiblemente superior a 2,5 y como máximo igual a 8, ventajosamente comprendida entre 2,8 y 6,5.

En la presente descripción, la funcionalidad se expresa en masa, como resulta habitual en este campo, es decir que se pondera la función de cada elemento con respecto al porcentaje de su proporción en masa.

50 Se recuerda que, según la técnica habitual en la técnica, los diferentes componentes de las fracciones oligoméricas se identifican mediante análisis estructurales infrarrojos, sus distribuciones y sus funcionalidades se proporcionan y se cuantifican usando las bandas características de los compuestos de poliisocianato, a saber las bandas de las

funciones isocianato, las bandas de alquilo, las bandas de CO del isocianurato así como del imino-trímero, y las de la uretidindiona. De este modo se obtiene la distribución oligomérica en peso correspondiente a cada síntesis mostrada a modo de ejemplo. También puede realizarse un análisis similar usando la técnica mediante resonancia magnética nuclear (RMN).

- 5 A cada oligómero y a cada fracción oligomérica le corresponde una funcionalidad medida (mediante el contenido en función NCO), que en el caso de los oligómeros puros puede compararse con la funcionalidad teórica (así, el dímero de HDI tiene una funcionalidad de 2).

10 Como recuerdo, en este campo técnico, la funcionalidad se obtiene multiplicando el porcentaje en peso de cada oligómero de la composición por su funcionalidad propia, después se suman las funcionalidades que aporta cada oligómero. El total representa la funcionalidad media de la composición oligomérica. En el caso de la presente invención, las composiciones finales se someten a una separación sobre un conjunto de columnas de permeación en gel comercializadas por la sociedad Polymer Laboratories con la marca PL Gel tipo mixto E.

Por otro lado, también conviene recordar que la funcionalidad media en funciones isocianato $f(iNCO)$ se define mediante la siguiente fórmula:

15
$$f(iNCO) = \frac{Mn \times [iNCO]}{42 \times 100}$$

donde: Mn representa el peso molecular promedio en número obtenido mediante permeación en gel e

[iNCO] representa la concentración en funciones isocianato en gramos por 100 gramos.

El título de NCO se mide, de manera habitual, según la norma AFNOR NF T 52-132 de septiembre de 1988 (algunas veces denominada "método de la dibutilamina").

- 20 Preferiblemente, la composición según la presente invención comprende:

- al menos un poliisocianato que contiene una cantidad en peso de motivos de dímero comprendida entre el 0,25% y el 25%, preferiblemente entre el 0,5% y el 20% con respecto a la masa total del/de los poliisocianato(s), estando dichos motivos de dímero unidos a uno o varios motivos de isocianurato mediante cadenas hidrocarbonadas, preferiblemente cadenas alquilo;

- 25 - al menos un poliisocianato, idéntico al o diferente del anterior, que contiene al menos un motivo de iminotriazindiona;

- eventualmente al menos un poliisocianato, idéntico a o diferente de los anteriores, que contiene un dímero auténtico;

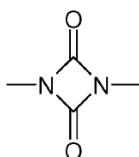
- 30 - al menos un compuesto portador de función con hidrógeno móvil, tal como funciones hidroxilo y/o funciones amina primaria y/o secundaria y/o funciones SH;

- al menos un disolvente orgánico;

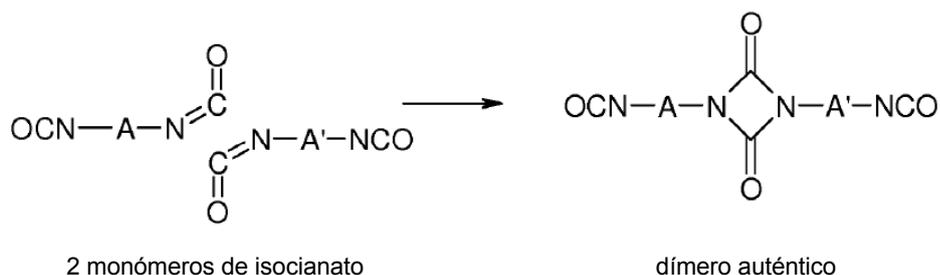
- al menos una resina de aminoplasto de tipo melamina/formaldehído y/o urea/formaldehído o benzoguanamina y/o sus derivados alcoxialquilo; y

- 35 - eventualmente al menos un catalizador de reacción de poliuretanos y/o al menos un catalizador ácido fuerte de la reacción de los compuestos de melamina y/o urea o de sus derivados con las funciones uretano o carbamato auténticas.

Por "motivo de dímero" se entiende el motivo de uretidindiona, de fórmula bruta $C_2N_2O_2$ (masa molar = 84) y cuya fórmula desarrollada puede esquematizarse de la siguiente manera:

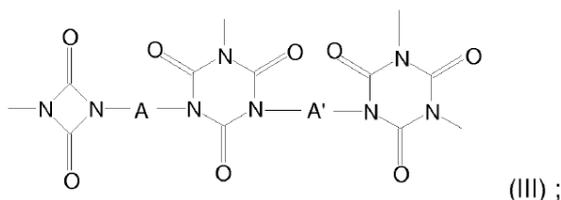
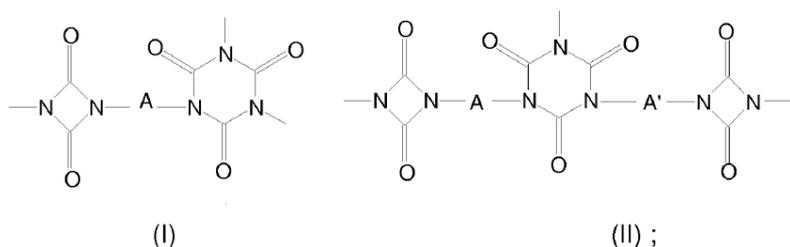


- 40 Por "dímero auténtico" se entiende el producto de ciclodimerización de dos moléculas de monómeros de isocianato, idénticos o diferentes, que comprenden cada uno de 2 a 5 funciones isocianato, pudiendo esquematizarse dicha ciclodimerización de la siguiente manera:

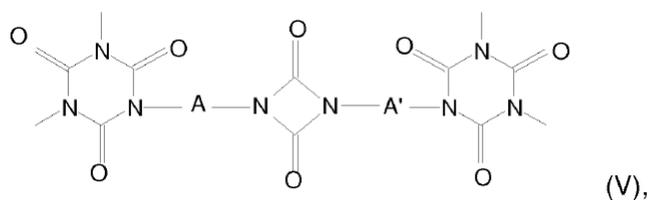
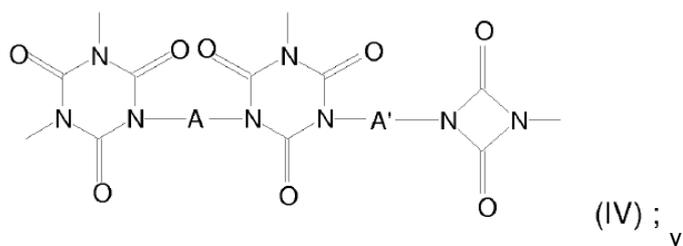


5 esquema en el que A y A', idénticos o diferentes, representan cada uno un radical bivalente lineal, ramificado o cíclico que contiene de 1 a 20 átomos de carbono, preferiblemente, de 2 a 12 átomos de carbono, ventajosamente de 2 a 8 átomos de carbono, por ejemplo 6 átomos de carbono y que comprende además eventualmente 1, 2 ó 3 funciones isocianato.

En la composición de isocianato según la invención, los motivos de dímero están ventajosamente unidos a uno o varios motivos de isocianurato, concretamente en forma de encadenamientos representados por las siguientes fórmulas (I) a (V) y sus mezclas:



10



15 en las que A y A', idénticos o diferentes, representan los restos de un compuesto de isocianato monomérico tras la eliminación de dos funciones isocianato, y preferiblemente, A y A' representan cada uno un radical bivalente lineal, ramificado o cíclico que contiene de 1 a 20 átomos de carbono, preferiblemente, de 2 a 12 átomos de carbono, ventajosamente de 2 a 8 átomos de carbono, por ejemplo 6 átomos de carbono y que comprende además eventualmente 1, 2 ó 3 funciones isocianato.

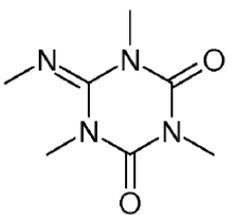
20 Estos encadenamientos se facilitan a modo de ejemplos ilustrativos. Otros encadenamientos, no representados aquí, de motivo(s) de uretidindiona y de motivo(s) de isocianurato también quedan comprendidos en el campo de la presente invención.

5 Entre las composiciones de poliisocianato de la invención, las que contienen motivos de dímero unidos a motivos de isocianurato mediante cadenas hidrocarbonadas, preferiblemente cadenas de alquilo, que constituyen preferiblemente encadenamientos "isocianurato-motivo de dímero-isocianurato" (fórmula (V) anterior) resultan ser particularmente interesantes para las operaciones de reparación definidas anteriormente, pero también para mejorar el lijado o la capacidad de deposición de los revestimientos.

Asimismo, los motivos de dímero pueden unirse a uno o varios motivos de imino-trímeros, según uno o varios de los encadenamientos (I) a (V) definidos anteriormente, en los que uno o varios de los motivos de isocianurato se sustituyen por motivos de imino-trímero.

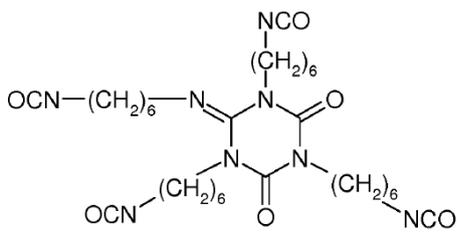
10 La composición de poliisocianato definida en a) anteriormente, cuyas funciones isocianato están, según un modo de realización preferido de la presente invención, total o parcialmente enmascaradas, contiene un alto contenido en motivos de dímero. Por "alto contenido en motivos de dímero" se entiende una cantidad en peso en motivo de dímero comprendida entre el 0,25% y el 25%, preferiblemente entre el 0,5% y el 20% con respecto a la masa total del/de los poliisocianato(s).

15 Además, tal como se indicó anteriormente, el/los poliisocianato(s) puesto(s) en práctica en la composición de la presente invención contiene(n) al menos un motivo de imino-trímero. En el sentido de la presente invención, un motivo de imino-trímero corresponde al motivo de iminotriazindiona de fórmula bruta $C_3N_4O_2$ (masa molar = 124) y cuya fórmula desarrollada puede esquematizarse de la siguiente manera:



20 estando los átomos de nitrógeno unidos a los restos de las cadenas procedentes de los monómeros de diisocianato de partida.

A modo de ejemplo, y en el caso de monómeros de diisocianato de hexametileno (HDI) el ciclo-trímero con motivo de imino-trímero puede representarse mediante la siguiente fórmula:



25 pudiendo incorporarse las funciones isocianato (NCO) en el extremo de las cadenas en ciclos de dímeros o trímeros, en el caso de oligómeros más pesados.

De manera totalmente preferida, las composiciones de la presente invención han resultado ser totalmente interesantes para los usos descritos anteriormente, cuando el/los poliisocianato(s) presente(s) en dichas composiciones presentan una de las dos, preferiblemente las dos, características siguientes:

30 - la razón molar (funciones isocianato/motivos de imino-trímeros) antes del enmascaramiento es inferior a 100, preferiblemente inferior a 90; y/o

- la razón molar (motivos de imino-trímeros/motivos de trímero) es superior a 3.

35 Las funciones isocianato presentes en la composición según la invención están preferiblemente al menos parcialmente, incluso totalmente, enmascaradas. Cuando dichas funciones isocianato están al menos parcial o totalmente enmascaradas, las razones indicadas anteriormente no se ven modificadas. En particular, el enmascaramiento de las funciones isocianato mediante los agentes de enmascaramiento no modifica de ninguna manera la razón (motivos de imino-trímeros/motivos de trímero).

Entonces, las dos características definidas anteriormente pueden escribirse:

- la razón molar [(funciones isocianato enmascaradas + funciones isocianato libres)/motivos de imino-trímeros] es inferior a 100, preferiblemente inferior a 90; y/o

- la razón molar (motivos de imino-trímeros/motivos de trímero) es superior a 3.

Tal como se indicó anteriormente, la composición según la invención puede comprender además pigmentos así como aditivos que facilitan la puesta en práctica de la formulación o la formación de los revestimientos, a saber aditivos de reología, de extensión y otros.

5 Aunque no se prefiere, la composición de la presente invención puede comprender además un agente "tensioactivo", es decir un compuesto que presenta la propiedad de hacer que compuestos hidrófobos e hidrófilos sean miscibles entre sí, sin que por ello signifique de ninguna manera un compuesto susceptible de formar ninguna suspensión de ningún tipo o ninguna emulsión de ningún tipo.

10 Para ello, conviene observar que la composición para revestimiento según la invención, cuando se presenta en forma 1K (monocomponente), es una disolución, en contraposición a emulsión, dispersión, látex u otro, y más precisamente una mezcla homogénea de al menos los compuestos definidos anteriormente en a), b) y c), eventualmente con d). Esto significa una presencia de agua muy baja en la composición de la presente invención, y concretamente una razón en peso de (agua) / [(poli)isocianatos + tensioactivo] comprendida entre el 0 y el 10%, preferiblemente entre el 0 y el 5%, ventajosamente entre el 0 y el 1%.

15 La composición también puede comprender un agente tensioactivo o una mezcla de agentes tensioactivos en una cantidad generalmente comprendida entre el 0% y el 30% en peso, preferiblemente, entre el 1% y el 20% en peso, más preferiblemente entre el 2% y el 15% en peso.

20 Cuando la composición de la invención comprende un agente tensioactivo o una mezcla de agentes tensioactivos, resulta particularmente ventajoso usar un agente tensioactivo aniónico o incluso un tensioactivo no iónico, que comprende eventualmente un fragmento de cadena de polietilenglicol y/o propilenglicol de al menos 1, ventajosamente de al menos 5, preferiblemente de al menos 7 unidades de etileniloxilo y/o propileniloxilo.

25 Ventajosamente, el tensioactivo se elige de manera que no comprende ninguna, o comprende pocas funciones reactivas con el/los poliisocianato(s). Dicho de otro modo, el tensioactivo está presente en la composición solvatada en forma esencialmente libre (en contraposición a una forma unida por medio de un enlace químico con el/los poliisocianato(s)).

Por "forma esencialmente libre" quiere decirse que menos del 50%, ventajosamente menos del 20%, preferiblemente menos del 10% en masa del agente tensioactivo está en forma enlazada.

30 No obstante, las composiciones en forma de disolución en las que el tensioactivo está totalmente unido, de manera covalente, a los (poli)isocianatos, aunque no constituyen un modo de realización preferido, también están comprendidas en el campo de la presente invención.

Según un modo de realización preferido, el tensioactivo es un agente aniónico que presenta al menos una función elegida de los sulfatos o fosfatos de arilo(s) y/o de alcoilo(s), y los aril o alcoilo-fosfonatos, fosfinatos y sulfonatos. Evidentemente, la composición en forma de disolución de la presente invención puede comprender una mezcla de al menos dos tensioactivos.

35 El/los poliisocianato(s) comprendido(s) en la composición según la presente invención consiste(n) en cualquier isocianato y/o poliisocianato, solo o en mezcla con uno o varios de otros isocianatos y/o poliisocianatos.

40 Los poliisocianatos preferidos, que forman parte de la composición de la presente invención y cuyas funciones isocianato están ventajosamente bloqueadas al menos en parte o en su totalidad mediante agentes de enmascaramiento, se eligen de los productos de homo o de hetero-condensación de diisocianato de alcoileno, y en particular los descritos en las solicitudes de patente FR 2 822 828 y FR 2 837 820.

Estos poliisocianatos pueden comprender eventualmente una o varias funciones de tipo "biuret" y/o de tipo "trímeros", y por ejemplo y de manera no limitativa, cualquier función de tipo urea, uretano, alofanato, éster, amida, acilurea, isocianurato, oxadiazintriona, imino-dímero, imino-trímero (iminotriazindiona), imino-oxadiazindiona (también denominada trímero asimétrico), diazetidindiona (también denominada dímero), y sus mezclas.

45 El/los poliisocianato(s) ventajosamente con funciones isocianato total o parcialmente enmascaradas también puede(n) comprender funciones carbamato auténticas (R-O-C(=O)-NH₂) o funciones epoxi o funciones carbonato preferiblemente cíclico, tal como se describe en las solicitudes de patente indicadas anteriormente.

Los diisocianatos monoméricos usados para preparar los poliisocianatos definidos anteriormente se eligen generalmente de los diisocianatos con carácter alifático y/o cicloalifático y/o, con menor frecuencia, aromático.

50 De manera general, los poliisocianatos preferidos son los productos de homo o de hetero-condensación de los siguientes monómeros de isocianatos alifáticos, cicloalifáticos o arilalifáticos:

- 1,6-diisocianato de hexametileno,

- 1,12-diisocianato de dodecano,
 - 1,3-diisocianato de ciclobutano,
 - 1,3 y/o 1,4-diisocianato de ciclohexano,
 - 1-isocianato-3,3,5-trimetil-5-diisocianatometilciclohexano (diisocianato de isoforona, IPDI),
- 5 - los diisocianatos de isocianatometiloctileno (TTI), concretamente el diisocianato de 4-isocianatometil-1,8-octileno,
- 2,4 y/o 2,6-diisocianato de hexahidrotoluileno (H₆TDI),
 - 1,3 y/o 1,4-diisocianato de hexahidrofenileno,
 - 2,4' y/o-4,4'-diisocianato de perhidrodifenilmetano (H₁₂MDI), y en general los precursores aromáticos aminados o los carbamatos perhidrogenados,
- 10 - los bis-isocianatometilciclohexanos (concretamente 1,3 y 1,4) (BIC),
- los bis-isocianatometilnorbornanos (NBDI),
 - diisocianato de 2-metilpentametileno (MPDI),
 - los diisocianatos de tetrametilxilileno (TMXDI), y
 - el diisocianato de lisina así como los ésteres del di o tri-isocianato de lisina (LDI o LTI).
- 15 Los productos de homo-condensación son los productos procedentes de la condensación de uno de los monómeros de diisocianato, indicados anteriormente, consigo mismo. Los productos de hetero-condensación son los productos procedentes de la condensación de dos o varios de los monómeros indicados anteriormente, entre sí y/o eventualmente con uno o varios compuestos con hidrógeno móvil, tales como por ejemplo un alcohol, un diol y otros compuestos similares.
- 20 Puede tratarse, por ejemplo, de los poliisocianatos comercializados por la sociedad Rhodia con la denominación "Tolonate[®]", concretamente el "Tolonate[®] HDT", que proporciona, tras el enmascaramiento mediante la metiletilcetoxima (MEKO), el "Tolonate[®] D2".
- Los poliisocianatos comprendidos en la composición de la presente invención también pueden ser derivados de poliisocianatos procedentes de isocianatos aromáticos usados solos o en mezcla con compuestos alifáticos.
- 25 No obstante, el uso de estos derivados aromáticos está limitado en cuanto a la cantidad, incluso no se prefiere, ya que conduce generalmente a revestimientos que pueden experimentar una coloración, en general un amarilleamiento, a lo largo del envejecimiento, concretamente si los revestimientos se exponen en gran medida a radiaciones ultravioletas, por ejemplo la radiación ultravioleta solar.
- A modo de ejemplos de isocianatos aromáticos, pueden mencionarse de manera no limitativa:
- 30 - el 2,4 y/o el 2,6-diisocianato de toluileno (TDI),
- el 2,4' y/o 4,4'-diisocianato de difenilmetano (MDI),
 - el 1,3 y/o el 1,4-diisocianato de fenileno,
 - el 4,4',4"-triisocianato de trifenilmetano, y
 - los oligómeros de MDI o TDI.
- 35 También pueden usarse mezclas de estos poliisocianatos (ciclo)alifáticos y/o aromáticos.
- La viscosidad de los compuestos de poliisocianato no enmascarados útiles para la invención se encuentra en un intervalo de viscosidad muy amplio debido a la estructura de los compuestos de poliisocianato que pueden ponerse en práctica. La viscosidad es generalmente superior a 10 mPa·s, a 25°C al 100% de extracto seco, preferiblemente superior a 100 mPa·s, a 25°C y al 100% de extracto seco.
- 40 Puede mencionarse a modo de ejemplo la viscosidad de productos de la sociedad Rhodia, tales como el Tolonate[®] HDT LV2 que presenta una viscosidad del orden de 600 mPa·s ± 150 mPa·s a 25°C y que contiene un contenido en motivos de dímero del orden del 5% en peso, o incluso el Tolonate[®] HDT HR con una viscosidad de aproximadamente 20.000 mPa·s, a 25°C al 100% de extracto seco, o 2.000 mPa·s a 25°C al 90% de extracto seco en acetato de n-butilo y que contiene un contenido en motivo de dímero del orden del 3% en peso.
- 45 Determinados compuestos de poliisocianato son sólidos al 100% de extracto seco. Este es el caso, por ejemplo, del

trímero de isocianurato de IPDI o del dímero de IPDI. A modo de ejemplo, pueden facilitarse por ejemplo las viscosidades de determinados de estos compuestos en disolución orgánica; así el Tolonate[®] IDT 70S (trímero de isocianurato de IPDI) presenta una viscosidad del orden de 1.700 mPa·s ± 600 mPa·s a 25°C para una formulación al 70% de extracto seco en Solvesso[®] 100, el Tolonate[®] IDT 70 B (trímero de isocianurato de IPDI) presenta una viscosidad del orden de 600 mPa·s ± 300 mPa·s a 25°C para una formulación al 70% de extracto seco en acetato de n-butilo.

Teniendo en cuenta su capacidad para conferir a los revestimientos una alta resistencia a la gravilla, se prefieren los productos de homo-condensación y/o de hetero-condensación a partir de un monómero de diisocianato alifático, en particular no cíclico, preferiblemente el HDI.

Por otro lado, cuando aumenta el número de encadenamientos entre motivos de dímero y motivos de isocianurato y/o aumenta la funcionalidad media en funciones isocianato de la composición de poliisocianato, entonces se mejoran la resistencia química y la dureza del revestimiento.

Los poliisocianatos presentes en la composición según la invención pueden presentarse en forma parcial o totalmente enmascarada, es decir que las funciones isocianato no están libres, sino enmascaradas con ayuda de un agente de enmascaramiento o de una mezcla de agentes de enmascaramiento, tal como se definen a continuación. Se prefiere concretamente el uso de composiciones de poliisocianatos parcial o totalmente enmascarados, de manera más preferible totalmente enmascarados concretamente para la elaboración de una formulación de revestimiento de tipo monocomponente (formulación 1K).

En la presente descripción, por poliisocianato enmascarado se entiende un poliisocianato para el que al menos el 50%, preferiblemente el 80%, ventajosamente el 90% y más preferiblemente todas las funciones isocianato están enmascaradas.

El agente de enmascaramiento o la mezcla de agentes de enmascaramiento que protege temporalmente, incluso definitivamente, las funciones isocianato son compuestos que presentan al menos una función que porta un hidrógeno lábil, generalmente una función que porta un hidrógeno lábil, preferiblemente una única función que porta un hidrógeno lábil y que son reactivos con respecto a la función isocianato. Esta función que porta un hidrógeno lábil puede estar asociada con un valor de pKa que corresponde o bien a la ionización de un ácido [incluido el hidrógeno de las funciones -oles (en la presente descripción se entienden por "-ol(es)" los fenoles y los alcoholes)], o bien al ácido asociado de una base (en general nitrogenada).

Más precisamente, para optimizar los resultados de la presente invención, dicho pKa (o uno de ellos si pueden definirse varios) de la función que porta uno o varios hidrógenos lábiles es al menos igual a 4, ventajosamente 5, preferiblemente 6 y es como máximo igual a 14, ventajosamente 13, preferiblemente 12, y de manera más preferida 10. No obstante, debe hacerse una excepción para las lactamas, cuyo pKa es superior a estos valores y que constituyen agentes de enmascaramiento posibles, aunque no preferidos para la invención.

Se dice que un agente de enmascaramiento es temporal cuando la función isocianato se protege temporalmente mediante el agente de enmascaramiento y no reacciona en las condiciones de almacenamiento del sistema formulado con las funciones hidroxilo del compuesto con hidrógeno móvil concretamente el polioliol, pero a continuación se libera a lo largo de la reacción de reticulación térmica.

La función isocianato liberada reacciona entonces con las funciones con hidrógeno móvil o reactivo del polioliol para dar una unión uretano y conducir a la red de poliuretano que constituye una parte del revestimiento. El agente de enmascaramiento temporal o bien se elimina como compuesto orgánico volátil con la mayoría de los disolventes de formulación, o bien permanece en la película, o bien reacciona con la resina de aminoplasto, cuando la formulación la contiene.

A modo de ejemplos no limitativos de agentes de enmascaramiento temporales según la invención, pueden mencionarse los derivados de la hidroxilamina tales como la hidroxisuccinimida y las oximas tales como la metiletilcetoxima, los derivados de la hidrazina tales como los pirazoles, los derivados de los triazoles, los derivados de los imidazoles, los derivados de los fenoles o similares, los derivados de las amidas tales como las imidas y las lactamas, tales como la caprolactama, las aminas con impedimento tales como la diisopropilamina y la N-isopropil-N-bencilamina, así como los malonatos o cetoésteres y los hidroxamatos.

Estos compuestos pueden comprender eventualmente sustituyentes concretamente cadenas de alquilo o alcoilo.

Para la determinación de los valores de pKa definidos anteriormente, podrá hacerse referencia a "The determination of ionization constants, a laboratory manual", A. Albert, E.P. Serjeant; Chapman and Hall Ltd, Londres".

Para la lista de los agentes de enmascaramiento, podrá hacerse referencia a Z. Wicks (Prog. Org. Chem., (1975), 3, 73 y Prog. Org. Chem., 1989, 9,7) y Petersen (Justus Liebigs, Annalen der Chemie 562, 205, (1949).

El/los agente(s) de enmascaramiento útil(es) para la reacción de protección de las funciones isocianato puede(n) ser hidrosoluble(s), parcialmente hidrosoluble(s) o incluso no soluble(s) en agua.

Como agentes de enmascaramiento temporales se prefieren la metiletilcetoxima también denominada MEKO, el 3,5-dimetilpirazol también denominado DMP, los 2 o 4-alkilimidazoles, los malonatos de dialquilo, los β -ceto-ésteres cíclicos, las aminas con impedimento, la caprolactama y los triazoles, eventualmente sustituidos.

5 La presente invención no se limita sólo a los agentes de enmascaramiento temporales, sino que también puede poner en práctica agentes de enmascaramiento denominados definitivos. Éstos se caracterizan por el hecho de que las funciones isocianato están protegidas por el agente de enmascaramiento y no reaccionan con las funciones hidroxilo del compuesto con hidrógeno móvil, concretamente el poliol, en las condiciones de almacenamiento del sistema formulado, ni a lo largo de la reacción de reticulación térmica.

10 Por tanto, las funciones isocianato no se restauran en el momento de la reacción de reticulación mediante cocción en horno y permanecen enmascaradas, pudiendo entonces reaccionar dichas funciones enmascaradas en las condiciones de reticulación con las funciones metilol (-N-CH₂-OH) o alcoialquilo (-N-CH₂-O-alkilo) de las resinas de aminoplasto, tal como se definieron anteriormente, en presencia de un catalizador ácido, preferiblemente sulfónico, o de un precursor latente de ese catalizador que puede ser una sal de amina terciaria de un ácido sulfónico. Los compuestos así obtenidos forman parte del revestimiento.

15 El o los agentes de enmascaramiento usados para proteger de manera definitiva las funciones isocianato son en general compuestos con funciones hidroxilo o sulfhidrilo, preferiblemente monofuncionales, tales como los hidroxi(ciclo)alcanos, por ejemplo el metanol, los butanoles, el ciclohexanol, el 2-etilhexanol o los compuestos con funciones ácido carboxílico, tales como el ácido propiónico, el ácido píválico, el ácido benzoico y otros. Estos compuestos pueden portar eventualmente uno o varios sustituyentes.

20 Estos agentes de enmascaramiento denominados "definitivos" también pueden ser funciones isocianato enmascaradas mediante compuestos que comprenden al menos una función reticulable que puede polimerizarse mediante radiación UV. A modo de ejemplo pueden mencionarse, como agentes de enmascaramiento "definitivos", los hidroxi-alcoil-acrilatos o metacrilatos.

25 En determinados casos también pueden usarse, en cantidad generalmente limitada, agentes de enmascaramiento bi o polifuncionales, que comprenden funciones que pueden proporcionar funciones isocianato enmascaradas temporales y/o definitivas. No obstante, esto no se prefiere ya que los compuestos de polisocianato enmascarado presentan rápidamente altas viscosidades, y eso tanto más cuanto mayor es la funcionalidad en funciones isocianato (NCO).

30 Los compuestos con hidrógenos reactivos (o móviles) que reaccionan con el/los poliisocianato(s) a lo largo del tratamiento térmico presentan preferiblemente al menos dos átomos de hidrógeno móviles, hasta una veintena de átomos de hidrógeno móviles por molécula. Estos compuestos con hidrógeno móvil son generalmente polímeros que contienen dos o más funciones hidroxilo (alcohol o fenol) y/o funciones tiol y/o funciones amina primaria o secundaria y/o que contienen funciones precursoras tales como, por ejemplo, funciones epoxi o carbonato que, mediante reacción con un nucleófilo adecuado (una amina o agua por ejemplo), liberan las funciones hidroxilo.

35 Preferiblemente los compuestos se eligen de los polioles que pueden usarse solos o en mezcla.

Los polioles usados en las formulaciones de la invención se eligen ventajosamente de los polímeros acrílicos o poliésteres o poliuretanos o poliéteres.

40 Por motivos de elasticidad de los revestimientos y particularmente para la capa denominada "de imprimación", se prefiere usar polioles-poliésteres o poliésteres-uretanos. En general, se usa una mezcla de dos resinas de poliésteres o poliésteres-uretanos, caracterizándose una por un carácter "duro" y la otra por un carácter "blando" o "flexible". El carácter duro o flexible de los poliésteres lo confiere la naturaleza de los monómeros usados a lo largo de su síntesis.

45 Así, se obtendrá un poliéster "duro" eligiendo monómeros de ácidos o alcoholes aromáticos y/o cicloalifáticos y/o muy ramificados. A modo de ejemplos de este tipo de monómeros, pueden mencionarse el anhídrido ftálico, o el ciclohexanodiol o el 2,2,4-trimetilpentanodiol.

Se obtiene un poliéster "flexible" eligiendo monómeros alifáticos lineales poco ramificados, tales como el ácido adipico o el 1,4-butanodiol o el 1,6-hexanodiol, o que comprenden heteroátomos en su estructura, tales como los di o polietilenglicoles. No obstante, estos últimos no se buscan en la medida en que estos compuestos presentan una debilidad en cuanto a su estabilidad frente a radiaciones ultravioletas.

50 Los polioles-poliésteres son industriales y su síntesis se ha descrito ampliamente y la conoce el experto en la técnica. Por tanto, no se describirá en este documento. Para más de detalles, podrá hacerse referencia a las siguientes obras: "Materiaux polymères, structures, propriétés et applications" de Gottfried W. Ehrenstein y Fabienne Montagne editado en 2000 en Hermes Science; "Handbook of Polyurethanes" de Michael Szycher, editado en 1999 en CRC Press; "Resins for coatings, Chemistry, Properties and Applications" de D. Stoye y W. Freitag, editado en Hanser en 1996, así como la recopilación de conferencias de Eurocoat 1997 (págs. 505-515) en la página 507. También pueden consultarse los catálogos comerciales de las sociedades distribuidoras de polioles, concretamente

el libro titulado "Specialty Resins, creating the solution together" de la sociedad Akzo Nobel Resins editado en febrero de 2001.

5 La funcionalidad media en funciones hidroxilo de los polímeros de polioles es al menos igual a 2, en general está comprendida entre 3 y 20. En general, para la aplicación pretendida, una funcionalidad demasiado elevada conducirá a compuestos demasiado "duros" y se prefiere usar polioles-poliésteres de funcionalidad relativamente baja, inferior a 15, preferiblemente inferior a 10, incluso inferior a 8.

La definición de la funcionalidad media en funciones hidroxilo por cadena de polímero se facilita por ejemplo en el artículo de Ben Van Leeuwen "High solids hydroxy acrylics and tightly controlled molecular weight" que apareció en el artículo de Eurocoat 97 anteriormente mencionado.

10 Esta funcionalidad media F(OH) se calcula con la ayuda de la siguiente ecuación:

$$F(OH) = \frac{\text{Número de OH} * Mn}{56100}$$

en la que:

- F(OH) representa la funcionalidad media en funciones hidroxilo;

15 - Número de OH representa el título en funciones hidroxilo expresado en mg de KOH (hidróxido de potasio) por gramo de polímero;

- Mn representa el peso molecular promedio en número del polímero, a su vez determinado mediante cromatografía de permeación en gel (GPC), mediante comparación con patrones de poliestireno calibrados.

El peso molecular promedio en número de los polioles-poliésteres usados en la composición de la invención está generalmente comprendido entre 500 y 10.000, preferiblemente entre 600 y 4.000.

20 En determinados casos también puede usarse un poliol o una mezcla de polioles poliacrílicos que confieren una dureza más elevada al revestimiento. Estos polioles pueden ser "duros" o "flexibles" según si se usan monómeros que presentan respectivamente un carácter aromático y/o cicloalifático y/o muy ramificado para esta propiedad "dura", y monómeros que presentan principalmente un carácter alifático para la propiedad "flexible".

25 La síntesis de los polioles acrílicos también la conoce el experto en la técnica y podrán consultarse los libros anteriormente mencionados para tener más detalles sobre sus síntesis.

El peso molecular promedio en número para los polioles acrílicos está generalmente comprendido entre 300 y 50.000, preferiblemente entre 500 y 25.000, ventajosamente entre 1.000 y 15.000.

El título en funciones hidroxilo está generalmente comprendido entre 10 y 750 mg de KOH por gramo de polímero, preferiblemente comprendido entre 15 y 500 mg de KOH por gramo de polímero.

30 A título de ejemplo de polioles acrílicos, puede hacerse referencia al artículo de Eurocoat 97 anteriormente mencionado, en la página 515, en la que se indican las características de algunos polioles acrílicos, no teniendo estos ejemplos ningún carácter limitativo.

35 También pueden usarse polioles hiperramificados que se caracterizan generalmente por una funcionalidad más elevada que los polioles lineales, pero estos productos no se prefieren, teniendo en cuenta la alta viscosidad de estos productos.

También pueden usarse polioles estructurados o en bloques si se busca un efecto de compartimentación de propiedades. No obstante, estos productos, generalmente más costosos, sólo se usan para aportar una propiedad particular. Estos compuestos son por ejemplo un agente de reología o un agente de ayuda a la dispersión de pigmentos.

40 De manera general, para las necesidades de la presente invención, la razón funciones isocianato / funciones con hidrógeno móvil está comprendida entre 1,5 y 0,5, preferiblemente entre 1,2 y 0,8. En particular, cuando el compuesto con hidrógeno móvil es un poliol, la razón funciones isocianato / funciones hidroxilo está comprendida entre 1,5 y 0,5, preferiblemente entre 1,2 y 0,8.

45 La composición según la presente invención también comprende una resina de tipo aminoplástico o aminoplasto de tipo melamina-formol y/o urea-formol y/o benzoguanamina-formol. Estas resinas se conocen y se proponen detalles relativos a sus síntesis en las obras mencionadas anteriormente, concretamente en el libro de Stoye y Freitag en la página 102, capítulo 6.2.

Estas resinas de aminoplasto reaccionan concretamente a una temperatura comprendida entre 100°C y 180°C con

las funciones uretano de la red de poliuretano anteriormente creadas o formadas a lo largo de la reacción de reticulación en el horno mediante la reacción de las funciones isocianato, eventualmente liberadas, con las funciones hidroxilo del polioliol, o con las funciones carbamato auténticas (R-O-C(=O)-NH₂) que portan eventualmente los polioles y/o los poliisocianatos.

5 La reacción de reticulación de estas resinas de aminoplasto con las funciones uretano o carbamato auténticas (R-O-C(=O)-NH₂) es una reacción conocida que se cataliza generalmente mediante un ácido fuerte tal como el ácido para-toluenosulfónico o el ácido naftaleno-sulfónico, o incluso una forma latente de estos catalizadores ácidos a saber las sales de amina terciaria de estos ácidos fuertes. Podrá hacerse referencia a los libros mencionados anteriormente para tener una información más completa sobre estas resinas de aminoplasto y sus síntesis.

10 La presencia de una o varias resinas de aminoplasto en la composición de revestimiento según la presente invención es particularmente ventajosa para la formación de la capa de base (o "base coat"), y en general no es necesaria para la formación de la capa de acabado (o "top coat"), aunque esto no se excluye del campo de la invención.

15 Las composiciones según la presente invención también sirven como base para las formulaciones usadas para el lacado en cinta discontinua y el lacado en cinta continua.

Tal como se indicó anteriormente, las composiciones según la invención confieren a los sustratos sobre los que se aplican propiedades notables de dureza y de resistencia a la gravilla, en particular cuando se aplican como endurecedor de una capa de imprimación, sobre un sustrato metálico, por ejemplo, aluminio y en particular acero inoxidable, o sobre un sustrato de material de plástico.

20 Otra ventaja de las composiciones para revestimiento según la invención se encuentra en el hecho de que los sustratos presentan las propiedades notables expuestas anteriormente, sin por ello observar una degradación de las demás propiedades.

25 Los revestimientos así obtenidos conservan concretamente una resistencia a los ataques químicos y/o biológicos, y resisten concretamente de manera totalmente correcta a las deposiciones de animales, en particular a los excrementos de las aves.

Para obtener estas propiedades mejoradas del revestimiento, es preferible respetar las siguientes condiciones:

30 • una razón en peso de poliisocianato(s) enmascarado(s) temporal(es) y/o definitivo(s) con respecto al conjunto de las resinas (compuesto con hidrógeno móvil, resina de aminoplasto y poliisocianato(s) enmascarado(s)) comprendida entre el 5 y el 80% en peso, preferiblemente comprendida entre el 10 y el 60% y ventajosamente comprendida entre el 15% y el 40%;

• una cantidad en peso de motivos de dímero en el/los poliisocianato(s) precursor(es) (antes del enmascaramiento de la función isocianato) del/de los poliisocianato(s) con funciones isocianato enmascaradas temporales y/o definitivas comprendida entre el 0,25 y el 25%, preferiblemente comprendida entre el 0,5% y el 20%;

35 • una razón molar [(funciones isocianato enmascaradas y libres)/motivos de iminotriazindiona] es inferior a 100, preferiblemente inferior a 90; y/o una razón molar (motivos de iminotriazindiona/motivos de trímero) superior a 3; y

• una funcionalidad media en funciones isocianato del/de los poliisocianato(s) precursor(es) (antes del enmascaramiento de las funciones isocianato) en general al menos igual a 2 y como máximo igual a 10, preferiblemente superior a 2,5 y como máximo igual a 8, ventajosamente comprendida entre 2,8 y 6,5.

40 También puede obtenerse una mejora de las propiedades buscadas si se añade un aditivo tensioactivo a la formulación de poliisocianato con función isocianato enmascarada.

La invención se refiere además al procedimiento de preparación de un revestimiento multicapa tal como se definió anteriormente que comprende al menos una composición de poliisocianatos expuesta anteriormente, que tiene propiedades de dureza y de resistencia a la gravilla mejoradas.

45 El procedimiento comprende las etapas de mezclar diversos componentes del revestimiento según técnicas clásicas conocidas en este campo, y pueden realizarse por ejemplo por medio de mezcladoras tradicionales, tales como mezcladoras, amasadoras trituradoras, según la viscosidad de los diversos componentes y el tipo de revestimiento deseado. No obstante, debe entenderse que los mezclados pueden realizarse justo antes de la aplicación del revestimiento, o incluso en forma de una formulación lista para usarse (formulación monocomponente o incluso formulación 1K), o incluso en formas de premezclas que se mezclarán entre sí justo antes de usarse.

50 Por ejemplo, puede ser ventajoso realizar premezclas separadas de solamente dos o tres de los componentes de la formulación de revestimiento, después realizar la mezcla de dos o tres premezclas (formulaciones 2K o 3K) justo antes de usarse.

En el caso de la presente invención, se prefieren las formulaciones de tipo 1K, es decir las formulaciones listas para

usarse y que contienen el conjunto de los componentes mencionados anteriormente de la formulación de revestimiento. En este caso, los poliisocianatos son ventajosamente poliisocianatos cuyas funciones isocianato están al menos parcialmente, incluso totalmente, enmascaradas.

5 No obstante, conviene observar que, cuando un tensioactivo o una mezcla de tensioactivos está presente en la composición de poliisocianatos, dicho tensioactivo o dicha mezcla se introduce preferiblemente en la composición de poliisocianato antes, durante o después de la reacción de enmascaramiento de la función isocianato por el agente de enmascaramiento.

10 No obstante, el tensioactivo o la mezcla de tensioactivos también puede incorporarse directamente a la composición de revestimiento o aportarse por uno de los otros componentes de la composición de revestimiento, a saber con el polioli, la resina de aminoplasto, con el o los pigmentos, si se trata de una pintura, o con los aditivos o con cualquier otro componente de la composición de poliuretano final.

15 La presente invención también se refiere a los sustratos revestidos por la composición definida anteriormente. El sustrato puede ser de cualquier tipo, y es generalmente un sustrato metálico, por ejemplo aluminio o acero, en particular acero inoxidable. El sustrato también puede ser un sustrato de material de plástico, es decir un material de polímero termoplástico o termoendurecible, que comprende dado el caso cargas, por ejemplo cargas de refuerzo, tales como por ejemplo fibras de vidrio, de carbono y otras.

20 Gracias a las propiedades conferidas por el revestimiento mencionado anteriormente, el sustrato revestido puede, dado el caso, plegarse, conformarse, embutirse. El sustrato así revestido presenta una excelente resistencia a la gravilla, así como una excelente resistencia a los lavados a presión, incluso a alta presión, concretamente en el caso de los sustratos de material de plástico.

Los ejemplos que ilustran la invención se presentan a continuación en la parte experimental y no son limitativos de esta invención.

Parte experimental

25 Los materiales de partida principales son compuestos industriales comerciales, a excepción de las composiciones de poliisocianatos enmascarados con adición del tensioactivo que se preparan por separado.

Los materiales de partida útiles para la síntesis de las composiciones de la invención, denominadas formulaciones de endurecedores de poliisocianato, son:

- Metiletilcetoxima (MEKO);

30 • Tolonate[®] HDT HR 90 B, compuesto de poliisocianato a base de HDI al 90% de extracto seco (E.S.) en acetato de n-butilo, comercializado por la sociedad Rhodia, con título de NCO: 0,413 moles de funciones NCO por 100 gramos, y con una viscosidad de aproximadamente 2.000 mPa·s a 25°C y al 90% de extracto seco (E.S.); dímero auténtico: aproximadamente el 2% en peso;

35 • Tolonate[®] HDT LV2, compuesto de poliisocianato a base de HDI al 100% de E.S., comercializado por la sociedad Rhodia, con título de NCO: 0,547 moles de funciones NCO por 100 gramos, y con viscosidad de aproximadamente 600 mPa·s a 25°C; dímero auténtico: aproximadamente el 15% en peso;

- Tolonate[®] D2, producto comercial proporcionado por la sociedad Rhodia que es una formulación de poliisocianato a base de HDI (Tolonate[®] HDT) enmascarado con MEKO, al 75% de extracto seco en Solvesso[®] 100. El título de NCO posible es del 11,2%. La viscosidad es del orden de 3.250 mPa·s a 25°C. La cantidad en peso de dímero auténtico contenido en el TOLONATE[®] D2 es del 0,7%.

40 *Análisis de los motivos de imino-trímeros presentes en los endurecedores de poliisocianato*

Se usa la espectrometría de resonancia magnética nuclear del carbono 13 (¹³C-RMN, espectrómetro AMX 300 equipado con una sonda de ¹³C de 10 mm qnp) con medio de cloroformo deuterado y en presencia de acetilacetato de hierro (FeAcAc) para cuantificar los motivos específicos de las composiciones de poliisocianatos.

Los parámetros de medición se resumen en la siguiente tabla:

Parámetros	Análisis cuantitativo
Programa	“CARQUANT.QNP”
Secuencia	zgig30
Desacoplamiento del protón	WALTZ 16

Ángulo de impulso	30°
Duración de adquisición	2 s
Duración entre impulsos	2 s
Número de acumulaciones	8K
Anchura espectral	20000 Hz
Función exponencial antes de la TF (LB)	de 0,5 a 2
Tiempo de análisis	9 h

La atribución de las señales se realiza principalmente basándose en las funciones carbonilo.

5 La tabla 1 a continuación proporciona la distribución de los motivos de dímero, trímero e imino-trímero contenidos en los poliisocianatos antes del enmascaramiento, de los ejemplos 1 y 2 (determinados mediante ^{13}C -RMN), así como el cálculo de las diversas razones de los diferentes motivos.

Tabla 1: Distribución y razones de los motivos

Motivos característicos (determinados mediante ^{13}C -RMN)	Número de funciones		
	Tolonate [®] HDT HR 90 B	Tolonate [®] HDT LV2	Tolonate [®] HDT
Ciclo-trímero	100	100	100
Ciclo-dímero	4,6	24,7	8,7
Imino-trímero	3,5	4,0	2,8
Función NCO	224	351	287
Razón de los motivos			
NCO / motivos de dímero	48%	14%	33
NCO / motivos de trímero	2,24%	3,51%	2,87
NCO / motivos de imino-trímero	64%	88%	102,5
Imino-trímero / trímero	3,5%	4%	2,8

10 El enmascaramiento de las funciones isocianato mediante los agentes de enmascaramiento no altera en absoluto la razón motivos de imino-trímeros / motivos de trímero. Tras el enmascaramiento, la razón NCO libres + funciones NCO enmascarados / motivos de imino-trímero es idéntica a la razón NCO / motivos de imino-trímeros.

Síntesis de los endurecedores de poliisocianato

La síntesis de las formulaciones de endurecedores poliisocianato enmascarado se describe en los siguientes ejemplos.

15 Ejemplo 1: Síntesis de formulación de endurecedor de poliisocianato enmascarado (endurecedor 1 con Tolonate[®] HDT HR 90 B)

En un reactor de tres bocas, con doble envoltura, equipado con una agitación mecánica, con un refrigerante y con embudos de adición, se cargan de manera sucesiva, con agitación, 3045 g de Tolonate[®] HDT HR 90 B, 974,2 g de Solvesso[®] 100 y 1095,6 g de MEKO. La reacción es exotérmica y la temperatura aumenta progresivamente hasta 95°C. Entonces se mantiene el medio de reacción 2 horas a 80°C con agitación.

20 La viscosidad del producto así enmascarado es de 6650 mPa·s a 25°C. El título posible de NCO es del 10,33% (el título posible expresa el número de moles de funciones NCO que pueden restaurarse mediante calentamiento a 150°C aproximadamente). La funcionalidad media en funciones isocianato del poliisocianato precursor Tolonate[®] HDT HR 90 B es del orden de 4,5, lo que da una funcionalidad media en funciones isocianato enmascarado del

orden de 4,5, no conllevando la operación de enmascaramiento modificaciones en cuanto a la funcionalidad media.

5 La tasa de enlaces entre motivos de dímero (uretindionas) e isocianuratos es alta y se caracteriza por una alta razón “bandas de carbonilo con motivos de dímero” / “bandas de carbonilo con motivos de trímero” en los poliisocianatos pesados (superior al trímero), medida mediante la tecnología de infrarrojos acoplada a una cromatografía mediante permeación en gel de polímero (véanse las solicitudes de patente FR 2 822 828 y FR 2 837 820). Esta razón es del orden de 3,5. La cantidad de motivos de dímero contenidos en los pesados representa aproximadamente el 40% de los motivos de dímero totales del poliisocianato de partida antes del enmascaramiento.

Ejemplo 2: Síntesis de formulación de endurecedor de poliisocianato enmascarado (endurecedor 2 con Tolonate® HDT LV2)

10 Se procede como para el ejemplo 1 salvo porque se usa como poliisocianato de partida el producto comercial Tolonate® HDT LV2.

15 En un reactor de tres bocas, con doble envoltura, equipado con una agitación mecánica, con un refrigerante y con embudos de adición se cargan de manera sucesiva, con agitación, 2616 g de Tolonate® HDT LV2, 1289,2 g de Solvesso® 100 y 1251,8 g de MEKO. La reacción es exotérmica y la temperatura aumenta progresivamente hasta 90°C. Entonces se mantiene el medio de reacción 2 horas a 80°C con agitación. La viscosidad del producto así enmascarado es de 1970 mPa·s a 25°C. El título posible de NCO es del 11,72% (el título posible expresa el número de moles de funciones NCO que pueden restaurarse mediante calentamiento a 150°C aproximadamente).

Ejemplos 3 y 4: Ensayos en aplicación OEM

Descripción de las formulaciones

20 *Poliol:*

- Vialkyd® 927/70X, proporcionado por la sociedad UCB Surface Specialties; y
- Vialkyd® VAN 6138/80X proporcionado por la sociedad UCB Surface Specialties.

Resina aminoplástica:

- Maprenal® MF980/62B, proporcionado la sociedad UCB Surface Specialties.

25 Se preparan las formulaciones tal como se indica en la tabla 2 a continuación. Las características de las formulaciones se presentan en la tabla 3 a continuación.

Tabla 2: Formulaciones de apresto de PEM anti-gravilla

Componentes de la formulación de base	Cantidad (g)	Función	Proveedor
Parte 1			
Vialkyd® AN 927/7 ox	22,45	Resina de poliéster duro	UCB Surface Specialties
Kronos® 2310	13,55	Pigmento (TiO ₂)	Kronos
Blanc Fixe micro	18,50	Carga	Sachtleben Chemie
Special Black SP 4	0,05	Pigmento negro	Degussa
Aerosil® R 972	0,30	Aditivo de reología (sílice calcinada)	Degussa
Ircogel® 905	0,20	Aditivo de reología (en base de calcio)	The Lubrizol Corp.
Butildiglicol	2,10	Disolvente	
BYK-358 N®	0,60	Agente de extensión	BYK Chemie
Additol VXL 6212®	0,20	Agente de humectación y de dispersión	UCB Surface Specialties
Acetato de metoxi-propilo	0,20	Disolvente	
<i>Triturar con triturador de bolas hasta una finura de 9 en el calibre de NORTH, después añadir la parte 2:</i>			

Parte 2			
Solvesso [®] 100	10,50 g	Disolvente (fracción de alquilo-benceno)	ExxonMobil Chemical
Exxal [®] 13	2,50 g	Agente anti-pinchado (isotridecanol)	ExxonMobil Chemical
Vialkyd [®] AN 903/7 0 EPAC	9,60 g	Resina de poliéster flexible	UCB Surface Specialties
Maprenal [®] MF 980/62 B	5,55 g	Benzoguanamina	UCB Surface Specialties
Formulación de endurecedor de poliisocianato enmascarado de la invención que va a someterse a prueba	13,50 g	Poliisocianato bloqueado	Rhodia PPMC
Additol [®] XL 480	0,20 g	Agente de extensión	UCB Surface Specialties
	100,00 g		

Tabla 3: Características de las formulaciones de la tabla 2

Extracto seco	Aproximadamente el 68%
Razón en peso de las resinas usadas	Poliésteres/benzoguanamina/poliisocianato bloqueado = 62,3 / 9,6 / 28,1
Razón de pigmento con respecto a aglutinante	90 / 1 00 = 0,90
Viscosidad de aplicación	28 segundos CAF 4* 23°C
Dilución	70 segundos CAF 4* con Solvesso [®] 100
	28 segundos CAF 4* con xileno/acetato de butilo (40/60)

* CAF 4: copa Ford n.º 4

Fabricación de la capa de imprimación (apresto) de OEM anti-gravilla que va a someterse a prueba

- 5 Se añade en un reactor el conjunto de los componentes de la parte 1 que se trituran en el triturador de bolas hasta obtener una finura de 9 en el calibre de North. Entonces se completa mediante adición de los componentes de la parte 2 y se mezcla el conjunto de los componentes. A continuación se aplica la formulación sobre el soporte retenido.

Fabricación del revestimiento

- 10 La fabricación del revestimiento se realiza en condiciones convencionales de la preparación de un revestimiento de equipamiento original para automóviles (OEM) y la aplicación de las formulaciones se realiza con pistola neumática. A continuación se describen las condiciones de aplicaciones.

Se usan como soporte de los revestimientos placas convencionales tratadas previamente de tipo "Offredy" recubiertas con un tratamiento de cataforesis PP1 con referencia de placa EC 090190 DB 1 PP1.

- 15 Sobre esta placa se aplica con pistola neumática la formulación de capa de imprimación que va a someterse a prueba. Tras la aplicación, se procede a una evaporación rápida ("flash") de 10 minutos a temperatura ambiente y después se procede a la cocción en horno a una temperatura de 150°C durante 30 minutos. El grosor de la capa de imprimación es de 30 a 35 micrómetros.

- 20 Tras la cocción y el enfriamiento, se aplica con pistola neumática una base comercial de gris aluminio con PSA con disolvente (PE/MEL/CAB), con referencia PPG. El grosor de aplicación es de aproximadamente 15 µm. Entonces se procede a una evaporación rápida a temperatura ambiente durante 10 minutos, después se aplica de manera "wet-on-wet" (húmedo sobre húmedo) un barniz convencional para automóviles denominado barniz (ACRY/MEL/Crosslinker) HTR 3000 PPG para PSA. El grosor de aplicación es de aproximadamente 40 µm.

- 25 Tras una evaporación rápida de 10 minutos a temperatura ambiente, se procede a una cocción en horno a 140°C durante 30 minutos.

Entonces se deja el revestimiento a temperatura ambiente un día, después se miden las propiedades del revestimiento.

Caracterizaciones fisicoquímicas

5 Las medidas fisicoquímicas que caracterizan las propiedades de los revestimientos obtenidos con los diferentes sistemas son las siguientes:

- Dureza Persoz: las mediciones de dureza pendular se realizan con la lámina polimerizada que va a someterse a prueba.
- Destemple con xileno: las mediciones se realizan con la lámina polimerizada que va a someterse a prueba.
- Resistencia a la gravilla: según el método PSA n.º D24 1312.

10 • Medidas de resistencia a los choques: según el método del embutido Erichsen, y según la norma ASTM ISO 6212.

Los grosores de películas sobre sustrato se controlan de manera sistemática. El ejemplo 3 corresponde a la formulación que usa el endurecedor de poliisocianato del ejemplo 1, el ejemplo 4 corresponde a la formulación que usa el endurecedor de poliisocianato del ejemplo 2.

Resultados:

15 Los resultados de las diferentes pruebas se resumen en la tabla 4 a continuación.

Tabla 4: Resultados de las pruebas de las formulaciones

Formulación	Grosor de la capa de imprimación en µm	Dureza Persoz (s)	Destemple con xileno*	Embutido Erichsen (mm)	Gravilla 1 ^{er} equipamiento D24 1312 Evaluación objetivo: ≤ 2	Gravilla reparación D24 1312 Evaluación objetivo: ≤ 3
Ejemplo 3	35	279	0	6,9	2	1
Ejemplo 4	35	226	0	6,5	1-2	2

* 0: sin reblandecimiento, 1: reblandecimiento, 2: destrucción de la película

Conclusiones con respecto a los resultados obtenidos en OEM:

20 1/ Se constata que la dureza Persoz de los revestimientos es alta y aumenta con la funcionalidad media en funciones isocianato de la mezcla de poliisocianato precursor de la formulación de poliisocianato enmascarado y con el aumento de los encadenamientos "isocianurato-dímero-isocianurato". Se observa por tanto una ganancia de 53 segundos para la formulación que usa Tolonate[®] HDT HR 908 en comparación con la que usa Tolonate[®] HDT LV2.

25 2/ Los revestimientos de la invención (formulaciones de los ejemplos 3 y 4) presentan los dos una alta resistencia a la gravilla igual, incluso inferior, a la evaluación objetivo, siendo un valor inferior al valor objetivo la prueba de una resistencia más elevada, y por tanto unas mejores prestaciones.

3/ El revestimiento obtenido a partir de un poliisocianato de mayor funcionalidad que contiene encadenamientos de "isocianurato-dímero-isocianurato" presenta una mejor dureza Persoz y una mejor resistencia a la gravilla, concretamente durante operaciones de reparación.

30 Ejemplo 5 y ejemplo comparativo: Aplicación de revestimientos para lacado en cinta discontinua

Descripción de las formulaciones

Componentes de la formulación	Cantidad (g)	Función	Proveedor
Polymac [®] 320-1308	103,5	Poliol	Eastman Chemical
Aerosil [®] 200	0,5	Agente de reología	Degussa
Modaflow [®] 2100	0,9	Agente de extensión	DOW
Óxido de titanio	78,8	Pigmento	Kronos

ES 2 649 735 T3

Endurecedor de poliisocianato que va a someterse a prueba	10,8	Poliisocianato enmascarado	RHODIA
Rhodiasolv [®] RPDE	11,3	Disolvente	RHODIA
Solvesso [®] 150	40,3	Disolvente	ExxonMobil Chemical

La razón NCO/OH es de 0,8 y se mantuvo constante durante ensayos con el Tolonate[®] HDT HR 908 bloqueado con MEKO (ejemplo 1). Los resultados que se refieren al lacado en cinta discontinua obtenidos se agrupan en las tablas 5 y 6 a continuación.

- 5 El ejemplo 5 corresponde a la formulación a la que se refiere la invención que usa el endurecedor de poliisocianato del ejemplo 1. El ejemplo comparativo corresponde a la formulación que pone en práctica una composición que usa como endurecedor de poliisocianato el Tolonate[®] D2 procedente del enmascaramiento del Tolonate[®] HDT con MEKO (véase la tabla 1, columna de la derecha).

Tabla 5: Mediciones realizadas 3 horas tras la cocción

Endurecedor de poliisocianato enmascarado		Comparativo	Ejemplo 5	Comparativo	Ejemplo 5
Condiciones de cocción	Grosor de la pintura (μm)	Dureza Persoz (s)*		Doble frotamiento con metil etil cetona**	
12 min a 150°C	25	70	80	4	13
12 min a 170°C	25	80	90	22	75
12 min a 180°C	24	85	95	45	77
12 min a 190°C	24	90	90	55	84

- 10 * Cuanto más alto es el valor más alta es la dureza.

** El doble frotamiento con metil etil cetona caracteriza la resistencia química del revestimiento: cuanto más alto es el valor mejor es la resistencia.

Tabla 6: Mediciones realizadas 1 día tras la cocción

Endurecedor de poliisocianato enmascarado		Comparativo	Ejemplo 5	Comparativo	Ejemplo 5
Condiciones de cocción	Grosor de la pintura (μm)	Dureza Persoz (s)*		Doble frotamiento con metil etil cetona**	
12 min a 150°C	25	80	80	5	14
12 min a 170°C	25	90	90	47	75
12 min a 180°C	24	100	100	57	97
12 min a 190°C	24	120	125	72	125

* Cuanto más alto es el valor más alta es la dureza.

- 15 ** El doble frotamiento con metil etil cetona caracteriza la resistencia química del revestimiento: cuanto más alto es el valor mejor es la resistencia.

Conclusiones sobre el ejemplo 5:

- 20 Se constata que el revestimiento obtenido a partir de la formulación que usa el poliisocianato enmascarado procedente del Tolonate[®] HDT HR 90 B, con una funcionalidad media en funciones isocianato enmascarado del orden de 4,5 presenta una dureza Persoz y una resistencia química mucho más altas que el revestimiento obtenido a partir del endurecedor Tolonate[®] D2, con una funcionalidad media en funciones isocianato enmascarado del orden de 3,6, y ello para condiciones de cocción en horno idénticas.

Las formulaciones de la invención permiten por tanto una ganancia de productividad o una ganancia de temperatura.

REIVINDICACIONES

1. Uso de una composición que comprende:
 - a) al menos un poliisocianato que comprende al menos un motivo de dímero y al menos un poliisocianato, idéntico al o diferente del anterior, que comprende al menos un motivo de iminotriazindiona, presentando dichos poliisocianatos una y/u otra, preferiblemente las dos, de las siguientes características:- la razón molar (funciones isocianato/motivos de iminotriazindiona) antes del enmascaramiento es inferior a 100, preferiblemente inferior a 90; y/o la razón molar (motivos de iminotriazindiona/motivos de trímero) es superior a 3;
 - b) al menos un compuesto portador de al menos una función con hidrógeno móvil elegida de las funciones hidroxilo primario o secundario, fenol, amina primaria y/o secundaria, carboxílica y función SH, y
 - c) al menos una resina aminoplástica (resina de "aminoplasto") de tipo melamina-aldehído, en particular melamina-formaldehído y/o urea-aldehído, en particular urea-formaldehído, o benzoguanamina y/o sus derivados de alcóxialquilo, para la elaboración de un revestimiento mediante reticulación por tratamiento térmico.
2. Uso según la reivindicación 1, en el que la composición comprende además:
 - d) al menos un catalizador de la reacción del compuesto a) con el compuesto c), y/o al menos un compuesto de tipo ácido fuerte, o una forma latente de dicho ácido fuerte, como catalizador de la reacción de los compuestos de melamina y/o urea o de sus derivados con las funciones uretano o carbamato auténticas.
3. Uso de una composición según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el que dicha composición actúa como endurecedor de la capa de imprimación de un revestimiento.
4. Uso de una composición según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, para la elaboración de un revestimiento para equipamiento original.
5. Uso según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, para operaciones de reparaciones.
6. Uso según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el que la composición de poliisocianato permite la preparación de un revestimiento con el aspecto de una formulación monocomponente (1K) o de una formulación bicomponente (2K) o incluso multicomponente.
7. Composición que comprende:
 - a) al menos un poliisocianato que comprende al menos un motivo de dímero y al menos un poliisocianato, idéntico al o diferente del anterior, que comprende al menos un motivo de iminotriazindiona, presentando dichos poliisocianatos una y/u otra, preferiblemente las dos, de las siguientes características:
 - la razón molar (funciones isocianato/motivos de iminotriazindiona) antes del enmascaramiento es inferior a 100, preferiblemente inferior a 90; y/o
 - la razón molar (motivos de iminotriazindiona/motivos de trímero) es superior a 3;
 - b) al menos un compuesto portador de al menos una función con hidrógeno móvil elegida de las funciones hidroxilo primario o secundario, fenol, amina primaria y/o secundaria, carboxílica y función SH; y
 - c) al menos una resina aminoplástica (resina de "aminoplasto") de tipo melamina-aldehído, en particular melamina-formaldehído y/o urea-aldehído, en particular urea-formaldehído, o benzoguanamina y/o sus derivados de alcóxialquilo.
8. Composición según la reivindicación 7, que comprende además:
 - d) al menos un catalizador de la reacción del compuesto a) con el compuesto c), y/o al menos un compuesto de tipo ácido fuerte, o una forma latente de dicho ácido fuerte, como catalizador de la reacción de los compuestos de melamina y/o urea o de sus derivados con las funciones uretano o carbamato auténticas.
9. Composición según una cualquiera de las reivindicaciones 7 u 8 que comprende:
 - al menos un poliisocianato que contiene una cantidad en peso de motivos de dímero comprendida entre el 0,25% y el 25%, preferiblemente entre el 0,5% y el 20% con respecto a la masa total del/de los poliisocianato(s), estando dichos motivos de dímero unidos a uno o varios motivos de isocianurato mediante cadenas hidrocarbonadas, preferiblemente cadenas alquilo,
 - al menos un poliisocianato idéntico al o diferente del anterior que contiene al menos un motivo de iminotriazindiona,
 - eventualmente al menos un poliisocianato, idéntico a o diferente de los anteriores, que contiene un dímero auténtico;

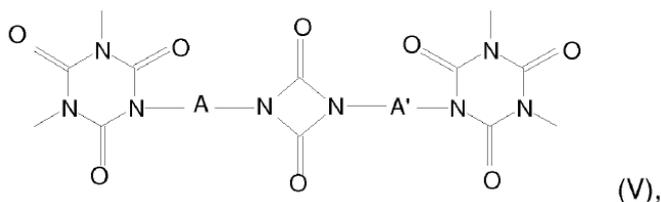
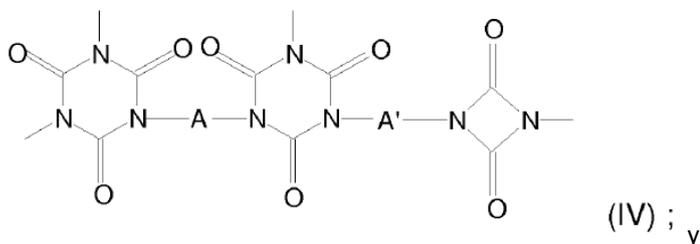
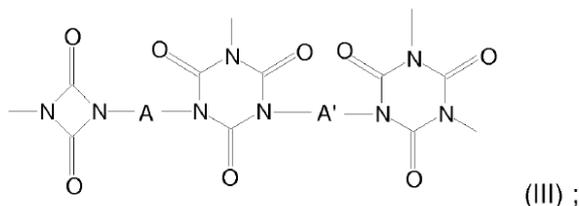
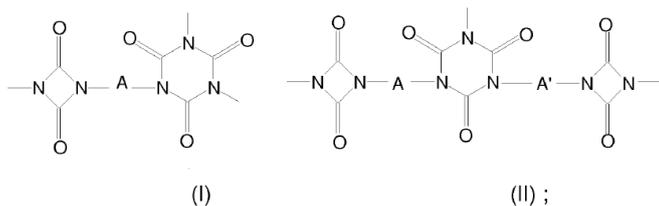
- al menos un compuesto portador de función con hidrógeno móvil, tal como las funciones hidroxilo, y/o funciones amina primaria y/o secundaria, y/o funciones SH;

- al menos un disolvente orgánico;

5 - al menos una resina de aminoplasto de tipo melamina/formaldehído y/o urea/formaldehído o benzoguanamina y/o sus derivados alcoxialquilo; y

- eventualmente al menos un catalizador de reacción de poliuretanos y/o al menos un catalizador ácido fuerte de la reacción de los compuestos de melamina y/o urea o de sus derivados con las funciones uretano o carbamato auténticas.

10 10. Composición según una cualquiera de las reivindicaciones 7 a 9, en la que los motivos de dímero están unidos a uno o varios motivos de isocianurato en forma de encadenamientos representados por las siguientes fórmulas (I) a (V) y sus mezclas:



15 en las que A y A' idénticos o diferentes representan los restos de un compuesto de isocianato monomérico tras la eliminación de dos funciones isocianato, y preferiblemente, A y A' representan cada uno un radical bivalente lineal, ramificado o cíclico que contiene de 1 a 20 átomos de carbono, preferiblemente, de 2 a 12 átomos de carbono, ventajosamente de 2 a 8 átomos de carbono, por ejemplo 6 átomos de carbono, y que comprende además
20 eventualmente 1, 2 ó 3 funciones isocianato.

11. Composición según una cualquiera de las reivindicaciones 7 a 10 que comprende:

- del 5% al 20% en peso de al menos un poliisocianato, con respecto al peso total de la composición sin disolvente (% en seco);

25 - del 15% al 25% en peso de al menos una resina de aminoplasto, con respecto al peso total de la composición sin disolvente (% en seco);

- del 55% al 80% en peso de al menos un compuesto portador de al menos una función con hidrógeno móvil elegida

de las funciones hidroxilo primario o secundario, fenol, amina primaria y/o secundaria, carboxílica y función SH, con respecto al peso total de la composición sin disolvente (% en seco); y

- del 35% al 55%, de manera ventajosa aproximadamente el 45% en peso, de al menos un disolvente orgánico, con respecto al peso total de la composición.

5 12. Composición según una de las reivindicaciones 7 a 11, en la que el/los poliisocianato(s) se elige(n) de los productos de homo o de heterocondensación de diisocianato de alcoileno, que comprende concretamente de los productos de tipo "biuret" y de tipo "trímeros", incluso "prepolímeros" con función isocianato, que comprenden concretamente funciones urea, uretano, alofanato, éster, amida, acilurea, isocianurato, oxadiazintriona, imino-dímero, imino-trímero (iminotriazadiona), imino-oxadiazindiona (también denominada trímero asimétrico), diazetidindiona (también denominada dímero), y de las mezclas que los contienen.

10 13. Composición según una cualquiera de las reivindicaciones 7 a 12, en la que el/los poliisocianato(s) está(n) enmascarado(s) de manera temporal y/o definitiva, preferiblemente mediante un agente de enmascaramiento o una mezcla de agentes de enmascaramiento que presentan al menos una función que porta un hidrógeno lábil.

15 14. Composición según la reivindicación 13, en la que el agente de enmascaramiento o la mezcla de agentes de enmascaramiento se elige de los derivados de la hidroxilamina, las oximas, los derivados de la hidrazina, los derivados de los triazoles, los derivados de los imidazoles, los derivados de los fenoles o similares, los derivados de las amidas, imidas y lactamas, las aminas con impedimento, así como los malonatos o cetoésteres y los hidroxamatos y sus mezclas, para los agentes de enmascaramiento temporales y de los compuestos con funciones hidroxilo o sulfhidrilo, preferiblemente monofuncionales, el ciclohexanol y los compuestos con funciones ácido carboxílico, y sus mezclas, para los agentes de enmascaramiento denominados definitivos.

20 15. Composición según una de las reivindicaciones 7 a 14, en la que el compuesto con hidrógeno reactivo (o móvil) que reacciona con el/los poliisocianato(s) a lo largo del tratamiento térmico es un polímero que contiene dos o más funciones hidroxilo (alcohol o fenol) y/o funciones tiol y/o funciones amina primaria o secundaria y/o que contiene funciones precursoras, de tipo epoxi o carbonatos que, mediante reacción con un nucleófilo adecuado, liberan las funciones hidroxilo.

25 16. Composición según la reivindicación 15, en la que el compuesto con hidrógeno reactivo (o móvil) es un poliol elegido de los polímeros acrílicos o poliésteres o poliuretanos.

17. Composición según una cualquiera de las reivindicaciones 7 a 16, en la que la resina de tipo aminoplástico o aminoplasto es una resina de tipo melanina-formol y/o urea-formol y/o benzoguanamina-formol.

30 18. Composición según una de las reivindicaciones 7 a 17, que respeta una de las siguientes condiciones:

- una razón en peso de poliisocianato(s) enmascarado(s) temporal(es) y/o definitivo(s) con respecto al conjunto de las resinas [compuesto(s) con hidrógeno(s) móvil(es), resina(s) de aminoplasto y poliisocianato(s) enmascarado(s)] comprendida entre el 5 y el 80% en peso, preferiblemente comprendida entre el 10 y el 60% y ventajosamente comprendida entre el 15% y el 40%;

35 • una cantidad en peso de motivos de dímero en el/los poliisocianato(s) precursor(es) comprendida entre el 0,25 y el 25%, preferiblemente comprendida entre el 0,5% y el 20%; y

- una razón molar [(funciones isocianato enmascaradas y libres)/motivos de iminotriazindiona] es inferior a 100, preferiblemente inferior a 90; y/o - una razón molar (motivos de iminotriazindiona/motivos de trímero) superior a 3; y

40 • una funcionalidad media en funciones isocianato del/de los poliisocianato(s) precursor(es) (antes del enmascaramiento de las funciones isocianato) en general al menos igual a 2 y como máximo igual a 10, preferiblemente superior a 2,5 y como máximo igual a 8, ventajosamente comprendida entre 2,8 y 6,5.

45 19. Procedimiento de preparación de una composición según una cualquiera de las reivindicaciones 7 a 18, que comprende las etapas de mezclar diversos componentes de dicha composición, realizándose dichos mezclados justo antes de la aplicación del revestimiento, o incluso en forma de una formulación lista para usarse (formulación monocomponente, o incluso formulación 1K), o incluso en forma de premezclas que se mezclarán entre sí justo antes de usarse.

20. Revestimiento que comprende una, dos, tres o más capas, cuya al menos una capa, preferiblemente la capa de imprimación, es una composición según una de las reivindicaciones 7 a 18.

50 21. Sustrato revestido con al menos una composición de poliisocianato según una cualquiera de las reivindicaciones 7 a 18.