

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 664 953**

51 Int. Cl.:

C08G 18/79 (2006.01)

C08G 18/42 (2006.01)

C09D 175/06 (2006.01)

C08G 18/24 (2006.01)

C09D 175/04 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **20.06.2007 PCT/EP2007/056145**

87 Fecha y número de publicación internacional: **27.12.2007 WO07147851**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **20.06.2007 E 07730273 (5)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **10.01.2018 EP 2029650**

54 Título: **Composición de recubrimiento curable por radiación actínica**

30 Prioridad:

22.06.2006 EP 06115888

11.07.2006 US 819635 P

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

24.04.2018

73 Titular/es:

**BASF SE (100.0%)
67056 Ludwigshafen, DE**

72 Inventor/es:

**VAN DEN BERG, KEIMPE JAN;
VAN OORSCHOT, JOSEPHUS CHRISTIAAN;
BENNINGSHOF-HULSBOS, EDITH y
VAN BEELEN, JAN CORNELIS**

74 Agente/Representante:

CARVAJAL Y URQUIJO, Isabel

Observaciones:

Véase nota informativa (Remarks, Remarques o Bemerkungen) en el folleto original publicado por la Oficina Europea de Patentes

ES 2 664 953 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 recubrimiento curable por radiación actínica

5 La invención se refiere a una composición de revestimiento curable por radiación actínica que comprende un compuesto que tiene al menos dos grupos isocianato, un compuesto que tiene al menos dos grupos hidroxilo, y un catalizador fotolatente para la reacción de adición de isocianato-hidroxilo. La invención se refiere además a un proceso para formar un revestimiento sobre un sustrato y a un kit de partes.

10 Una composición de revestimiento curable por radiación actínica del tipo mencionado anteriormente se conoce de la Divulgación de Investigación 42616. Este documento describe un catalizador activado por luz de día que puede usarse en la reacción de grupos isocianato e hidroxilo en composiciones de revestimiento. El catalizador es un complejo de rutenio que tiene un enlace entre rutenio y estaño. El complejo se descompone como resultado de la irradiación a la luz de día en un fragmento que contiene rutenio y un radical SnR3. Los radicales se terminan por reacción con compuestos circundantes. Después de la terminación de los radicales, los compuestos que contienen SnR3 formados son activos como catalizadores de la reacción de adición de isocianato-hidroxilo, mientras que antes de la irradiación el complejo no lo eran.

15 Un inconveniente de la composición de revestimiento curable por radiación actínica conocida es que el catalizador es coloreado. Como consecuencia, también el revestimiento aplicado está coloreado. Aunque la intensidad del color disminuye con la irradiación de la luz visible, el revestimiento curado no es completamente incoloro. Esto limita la utilidad de la composición de revestimiento conocida, en particular para aplicaciones en las que se requiere una combinación de colores, tal como el acabado de automóviles. La activación del catalizador a la luz de día requiere precauciones especiales al manipular el catalizador y la composición de revestimiento para evitar la activación prematura del catalizador por exposición involuntaria a la luz de día. Además, se requiere una cantidad relativamente alta de catalizador para alcanzar velocidades de curado prácticas.

25 También se conoce una composición de revestimiento curable por radiación actínica a partir del documento US 4549945. Este documento describe que la adición de ciertos compuestos de organoestaño a una mezcla de un diisocianato y un polioliol proporciona una composición fotocurable que cuando se expone a luz ultravioleta produce un curado rápido. El curado no se consigue hasta que la mezcla de reacción se expone a luz ultravioleta en una cantidad suficiente para efectuar la activación del compuesto de organoestaño sensible a la luz UV. Los compuestos de organoestaño sensibles a la luz UV útiles tienen un enlace de estaño.

30 Se ha encontrado que los compuestos de organoestaño descritos en este documento exhiben poca solubilidad en composiciones de revestimiento que comprenden un poliisocianato y un polioliol, lo que hace difícil una distribución homogénea en las composiciones. Adicionalmente, las composiciones conocidas a partir del documento US 4549945 requieren irradiación con la radiación UV-C y/o UV-B más peligrosa para la activación adecuada del catalizador, mientras que la radiación UV-A menos peligrosa no es suficiente.

35 El documento GB 2 123 012 describe una composición curada por radiación actínica que comprende un copolímero acrílico de poliuretano que contiene un material de dispersión de la luz o fluorescente.

El documento EP 0 250 364 se refiere a un proceso para curar carenados de poliuretano que emplea un catalizador de endurecimiento latente especial.

El documento EP 1 354 903 describe un proceso que usa un catalizador de estaño de acción retardada.

40 La presente invención busca proporcionar una composición de revestimiento curable por radiación actínica que no tiene los inconvenientes descritos anteriormente de las composiciones conocidas. Más en particular, la composición debería conducir a revestimientos curados en donde el color no está influenciado por residuos coloreados y/o fragmentos del catalizador fotolatente para permitir el uso de la composición para aplicaciones donde se requiere una coincidencia de colores con superficies recubiertas circundantes, tales como el acabado de automóviles. La composición no debe ser propensa a la activación hacia el curado por la exposición involuntaria a la luz de día normal antes de la aplicación. La activación del catalizador en la composición debería ser preferiblemente posible utilizando la radiación UV-A y radiación UV-B menos peligrosa, y no debería requerir la peligrosa radiación UV-C. Además, el catalizador fotolatente debería ser lo suficientemente soluble en composiciones de revestimiento que comprendan un poliisocianato y un polioliol, permitiendo una distribución homogénea del catalizador fotolatente en las composiciones. La composición de revestimiento también debería exhibir un buen equilibrio entre la larga vida útil y el curado rápido después de la aplicación y la irradiación. Tal equilibrio es difícil de lograr con catalizadores de curado no latentes, en particular en las denominadas composiciones de revestimiento de alto contenido de sólidos, es decir, composiciones que tienen un alto contenido no volátil.

La invención proporciona ahora una composición de revestimiento curable por radiación actínica que comprende un compuesto que tiene al menos dos grupos isocianato, un compuesto que tiene al menos dos grupos hidroxilo, un sensibilizador seleccionado de tioxantanos, oxazinas, rodaminas, benzofenona y derivados de benzofenona y un catalizador fotolatente para la reacción de adición de isocianato-hidroxilo, donde el catalizador fotolatente es un compuesto organometálico que comprende estaño, y en donde el átomo de estaño en el compuesto organometálico no tiene enlaces a otros átomos metálicos y en donde el compuesto organometálico es un compuesto que tiene al menos un enlace covalente entre un átomo de estaño y un átomo de carbono de una unidad estructural orgánica.

Esta composición conduce a revestimientos curados en los que el color no está influenciado por residuos coloreados y/o fragmentos del catalizador fotolatente. Por lo tanto, la composición se puede usar para aplicaciones donde se requiere una combinación de colores, como el acabado de automóviles. La composición no es propensa a la activación hacia el curado por la exposición involuntaria a la luz de día normal antes de la aplicación. La activación del catalizador en la composición es posible por la radiación UV-A menos peligrosa, y no requiere la peligrosa radiación UV-C y/o UV-B. Además, el catalizador fotolatente es suficientemente soluble en la composición de revestimiento, permitiendo una distribución homogénea del catalizador fotolatente en la composición.

Los compuestos adecuados que tienen al menos dos grupos isocianato son diisocianatos orgánicos. Preferiblemente, el compuesto es un poliisocianato, tal como un di-, tri- o tetraisocianato alifático, cicloalifático o aromático. Entre Ejemplos de diisocianatos se incluyen 1,2-propileno diisocianato, trimetileno diisocianato, de tetrametileno diisocianato, de 2,3-butileno diisocianato, de hexametileno diisocianato, octametileno diisocianato, 2,2,4-trimetilhexametileno diisocianato, dodecametileno diisocianato, ω , ω' -dipropiléter diisocianato, 1,3-ciclopentano diisocianato, 1,2-ciclohexano diisocianato, 1,4-ciclohexano diisocianato, isoforona diisocianato, 4-metil-1,3-diisocianatociclohexano, trans-vinilideno diisocianato, dicitlohexilmetano-4,4'-diisocianato (Desmodur® W), tolueno diisocianato, 1,3-bis (isocianatometil)benzeno, xililendiisocianato, α,α,α' , α' -tetrametil xililendiisocianato (TMXDI®), 1,5-dimetil-2,4-bis (2-isocianatoetil)benzeno, 1,3,5-trietil-2,4-bis (isocianatometil)benzeno, 4,4'-diisocianato-difenilo, 3,3'-dicloro-4,4'-diisocianato-difenilo, 3,3'-difetil-4,4'-diisocianato-difenilo, 3,3'-dimetoxi-4,4'-diisocianato-difenilo, 4,4'-diisocianato-difenilmetano, 3,3'-dimetil-4,4'-diisocianatodifenilmetano y diisocianatonaftaleno. Ejemplos de triisocianatos incluyen 1,3,5-triisocianatobenceno, 2,4,6-triisocianatotolueno, 1,8-diisocianato-4-(isocianatometil)octano y lisina triisocianato. También se incluyen aductos y oligómeros de poliisocianatos, por ejemplo, biurets, isocianuratos, alofanatos, uretdionas, uretanos y mezclas de los mismos. 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 con la marca comercial Desmodur N de Bayer), el aducto de 1 molécula de trimetilolpropano a 3 moléculas de diisocianato de tolueno (disponible bajo la marca 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 $\alpha,\alpha,\alpha',\alpha'$ -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 uretdión de 1,6-diisocianatohexano, el biuret de 1,6-diisocianatohexano, el alofanato de 1,6-diisocianatohexano y mezclas de los mismos. También se pueden usar trímeros asimétricos de diisocianatos, como Desmodur XP 2410 de Bayer.

Además, los (co)polímeros de monómeros con funcionalidad isocianato tales como el isocianato de α,α' -dimetil-m-isopropenilbencilo son adecuados para su uso. Los oligómeros y polímeros terminados en isocianato también son adecuados. Dichos oligómeros o polímeros se pueden preparar mediante la reacción de un precursor funcional con hidrógeno activo con un exceso estequiométrico de un diisocianato. Grupos funcionales con hidrógeno activo adecuados son grupos hidroxilo, grupos tiol y grupos amino primarios o secundarios. También se pueden usar grupos de donantes de Michael, como malonatos y acetoacetatos. El precursor funcional con hidrógeno activo puede ser un monómero, oligómero o polímero.

Ejemplos de oligómeros o polímeros precursores con funcionalidad hidroxilo adecuados son poliésteres con función hidroxilo, poliacrilatos con función hidroxilo o policarbonatos con funcionalidad hidroxilo, así como mezclas o híbridos de los mismos. También es posible emplear poliisocianatos modificados hidrófilamente, en particular cuando la composición de revestimiento es una composición de revestimiento acuosa. La modificación hidrófila de poliisocianatos se puede implementar mediante la presencia de grupos polares iónicos o no iónicos. Ejemplos de poliisocianatos hidrófilos adecuados son Bayhydur 3100, Bayhydur XP 2487/1, y Bayhydur XP 2570, todos disponibles de Bayer. Para obtener una durabilidad exterior suficiente, se prefieren los poliisocianatos alifáticos sobre los poliisocianatos aromáticos, en particular cuando la composición de revestimiento se aplica como una capa superior en un revestimiento de carena multicapa. Los grupos alifáticos pueden ser acíclicos o cíclicos.

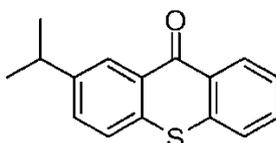
Los compuestos adecuados que comprenden al menos dos grupos hidroxilo pueden ser monómeros, oligómeros, polímeros y mezclas de los mismos. Ejemplos de oligómeros y monómeros hidroxifuncionales son aceite de ricino, trimetilolpropano y dioles. Dioles ramificados tales como los descritos en la solicitud de patente internacional WO 98/053013, por ejemplo 2-butil-etil-1,3-propanodiol, se puede mencionar particularmente. Ejemplos de polímeros adecuados incluyen poliéster polioles, poliacrilato polioles, policarbonato polioles, poliuretano polioles y mezclas e híbridos de los mismos. Dichos polímeros son generalmente conocidos por la persona experta y están disponibles

comercialmente. Los poliéster polioles, poliácridatos polioles y mezclas de los mismos se describen, por ejemplo, en la solicitud de patente internacional WO 96/20968 y en la solicitud de patente europea EP 0688840 A. En la solicitud de patente internacional WO 96/040813 se describen ejemplos de poliuretano polioles adecuados.

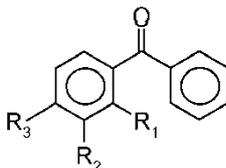
5 En la composición de revestimiento de acuerdo con la invención, la relación equivalente de grupos funcionales isocianato a grupos hidroxilo está adecuadamente entre 0.5 y 4.0, preferiblemente entre 0.7 y 2.5, y más preferiblemente entre 0.8 y 1.2. En general, la relación en peso de aglutinantes hidroxifuncionales a isocianato-funcional el reticulante en la composición de revestimiento, basado en el contenido no volátil, está entre 85:15 y 15:85, preferiblemente entre 70:30 y 30:70.

10 La composición de revestimiento según la invención comprende adicionalmente un sensibilizador. Un sensibilizador es un agente absorbente de radiación que mejora la activación de un catalizador fotolatente. Se puede usar un sensibilizador para extender la respuesta espectral de un catalizador fotolatente. Más en particular, puede añadirse un sensibilizador a una composición curable por radiación para permitir la activación de la composición por radiación que tiene longitudes de onda fuera del intervalo de absorción del catalizador de fotolatente en sí mismo.

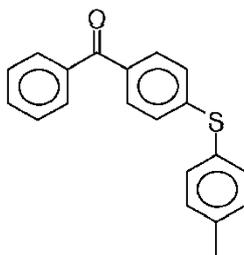
15 Ejemplos de sensibilizadores adecuados son tioxantonas tales como isopropil tioxantona de acuerdo con la siguiente fórmula,



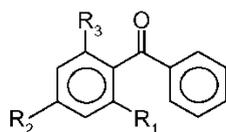
oxazinas y rodaminas. También son adecuados la benzofenona y sus derivados. Ejemplos de derivados adecuados de benzofenona son:



20 donde R₁, R₂ y R₃ pueden ser iguales o diferentes y representan CH₃ o H,



y



25 en donde R₁, R₂ y R₃ pueden ser iguales o diferentes y representan CH₃ o H. Tales sensibilizadores están disponibles comercialmente, por ejemplo, de Lambson. También son adecuados colorantes tales como rosa de Bengala, azul de metileno y eosina Y. El sensibilizador generalmente se usa en una cantidad de 0.02 a 8% en peso sobre material curable sólido en la composición de revestimiento, preferiblemente de 0.1 a 4% en peso. La composición de la invención comprende un catalizador fotolatente para la reacción de adición de isocianato-hidroxilo. Antes de la irradiación con radiación actínica, el catalizador fotolatente no tiene o tiene solo una baja actividad catalítica para la
30 reacción de adición de grupos isocianato y grupos hidroxilo. El catalizador fotolatente es un compuesto organometálico que comprende estaño, y el átomo de estaño en el compuesto organometálico no tiene enlaces a otros átomos

metálicos. Los compuestos de metal orgánico son compuestos que tienen al menos un enlace covalente entre un átomo de estaño y un átomo de carbono de una unidad estructural orgánica. Debe observarse que los complejos formados a partir de metales (iones) y sistemas de anillos aromáticos no tienen un enlace covalente entre los átomos de carbono del sistema de anillo aromático y el átomo de metal. Por lo tanto, tales complejos, de los cuales el ferroceno y los derivados pueden mencionarse como ejemplos, no se consideran compuestos de metal orgánico. El metal catalíticamente activo adecuado es estaño. También está dentro del alcance de la invención usar una mezcla o combinación de catalizadores fotolátentes.

La escisión inducida fotoquímicamente de un grupo orgánico unido al metal catalíticamente activo latente puede iniciar la activación del catalizador fotolátente. Por lo tanto, en una realización, el catalizador fotolátente tiene al menos un grupo orgánico unido al metal mediante un enlace escindible fotolíticamente. En una realización preferida, el catalizador fotolátente tiene dos grupos orgánicos unidos al metal mediante enlaces fotolíticamente escindibles. Ejemplos de grupos orgánicos escindibles fotolíticamente adecuados unidos al metal son grupos de la fórmula $-CH_2-Ar$ en donde Ar representa un grupo aromático. Ejemplos de grupos aromáticos adecuados son grupos fenilo, grupos naftilo, grupos furilo, grupos tienilo, grupos piridilo y grupos pirrol N-sustituídos. Los grupos aromáticos están opcionalmente sustituidos, por ejemplo, con grupos alquilo, grupos haluro, grupos nitro y grupos alcoxi. La sustitución de los grupos arilo con grupos donadores de electrones, tales como grupos metoxi, puede usarse para desplazar el espectro de absorción del catalizador fotolátente a longitudes de onda más largas, de modo que sea posible la activación con la radiación UV-A menos peligrosa. Adicionalmente, se unen otros grupos al átomo de metal para saturar las valencias del metal en cuestión. Dichos grupos pueden ser radicales monovalentes que comprenden grupos hidrógeno, hidroxilo y alqu(en)ilo que comprenden 1-30 átomos de carbono que pueden ser lineales o ramificados y que pueden contener opcionalmente uno o más heteroátomos y grupos seleccionados del grupo de oxígeno, nitrógeno, azufre, fósforo, sulfona, sulfoxi y éster, opcionalmente sustituido con epoxi, ciano, amino, tiol, hidroxilo, halógeno, nitro, fósforo, sulfoxi, amido, éter, éster, urea, uretano, tioéster, tioamida, amida, carboxilo, carbonilo, arilo y grupos acilo. Para una buena solubilidad del catalizador fotolátente en composiciones de revestimiento orgánico, se prefiere que el catalizador fotolátente sea no iónico, es decir, que no esté compuesto por iones cargados y contraiones.

Ejemplos de catalizadores fotolátentes adecuados son dibutil di-(3-metoxibencil)estaño, dibutil di-(naftalen-1-il-metil)estaño y di-(naftalen-2-il-metil)estaño. El dibutil di-(3-metoxibencil)estaño es un catalizador fotolátente preferido.

El catalizador fotolátente está generalmente presente en la composición en una cantidad de 0.01% a 5% en peso, calculado sobre el contenido no volátil de la composición. La velocidad de curado generalmente se incrementa mediante una mayor proporción de catalizador, por ejemplo al menos 0,1% en peso, al menos 0.2% en peso, o al menos 0.4% en peso, calculado sobre el contenido no volátil de la composición. Una proporción demasiado alta de catalizador puede deteriorar indeseablemente la vida útil de la composición, o puede generar un curado demasiado rápido del revestimiento, que a su vez puede disminuir su apariencia. Por lo tanto, la proporción de catalizador adecuadamente no supera el 4% en peso, preferiblemente el 2.5% en peso, calculado sobre el contenido no volátil de la composición. En casos individuales, la proporción óptima de catalizador puede depender del tipo específico de catalizador y del equilibrio deseado de vida útil y velocidad de curado.

La composición de la invención puede estar libre de diluyentes volátiles. Alternativamente, la composición comprende un diluyente volátil para reducir la viscosidad al nivel deseado. En una realización, el diluyente volátil puede ser un disolvente orgánico. Ejemplos de disolventes orgánicos adecuados para la composición de revestimiento son hidrocarburos, tales como tolueno, xileno, Solvesso® 100; cetonas, tales como acetona, 2-butanona, metil-amil-cetona y metil-iso-amil-cetona; terpenos, tales como dipenteno o aceite de pino; hidrocarburos halogenados, tales como diclorometano o para-clorobenzotrifluoruro; éteres, como etilenglicol dimetiléter, dipropiléter, dibutiléter, dipentiléter, dioctiléter; ésteres, tales como acetato de etilo, propionato de etilo, formato de n-butilo, acetato de n-butilo, propionato de n-butilo, butirato de n-butilo, los correspondientes ésteres de tert-butilo, sec-butilo e isobutilo, ésteres de pentanol lineal o ramificado, hexanol u octanol, tales como 2-etilhexanol; o ésteres de éter, tales como acetato de metoxipropilo o propionato de etoxietilo. También se pueden usar mezclas de estos compuestos. En vista de la legislación actual y futura, se prefiere que la composición utilizada de acuerdo con la invención tenga un bajo contenido de compuestos orgánicos volátiles (VOC). Ejemplos de valores de VOC adecuados son 500 g/l o menos, 420 g/l o menos, o 250 g/l o menos. La presente composición es particularmente adecuada para la formulación de composiciones de revestimiento que tienen un bajo valor de VOC. En comparación con las composiciones de alto VOC, las composiciones de bajo VOC requieren una mayor concentración de grupos funcionales en el aglutinante y a menudo una mayor cantidad de catalizador de entrecruzamiento, para compensar la falta de secado físico mediante una reticulación química más rápida. Con catalizadores estándar no latentes, la reactividad requerida más alta solo puede lograrse a expensas de la vida útil de la composición. Por lo tanto, con catalizadores no latentes, la formulación de composiciones de revestimiento que comprende un poliisocianato y un polioli que tiene un valor de VOC muy bajo y un buen equilibrio entre la vida útil y la velocidad de curado es difícil. Debido a la latencia del catalizador de la presente composición, se puede superar esta dificultad, porque se pueden incluir cantidades relativamente altas del catalizador fotolátente en la composición sin deterioro de la vida útil. Por lo tanto, se puede lograr un buen equilibrio entre el bajo valor de VOC, la vida útil y la velocidad de secado.

En otra realización, la composición de revestimiento de la invención es una composición acuosa en la que el diluyente volátil consiste esencialmente en agua. Ejemplos de aglutinantes adecuados que sirven como compuestos que tienen al menos dos grupos hidroxilo en composiciones de revestimiento de base acuosa son poliéster polioles, poliácido polioles y poliuretano polioles. Se pueden usar en forma de soluciones acuosas, dispersiones o emulsiones. Tales aglutinantes con funcionalidad hidroxilo para composiciones de revestimiento de base acuosa son en general conocidos en la técnica. Se describen ejemplos específicos en las solicitudes de patente internacional WO 01/81441, WO 00/49100 y WO 00/39181.

Además de los componentes descritos anteriormente, otros compuestos pueden estar presentes en la composición de revestimiento de acuerdo con la presente invención. Dichos compuestos pueden ser ligantes principales y/o diluyentes reactivos, que comprenden opcionalmente grupos reactivos que pueden estar reticulados con los compuestos hidroxifuncionales antes mencionados y/o reticulantes con funcionalidad isocianato. Ejemplos incluyen acetobutirato de celulosa, resinas epoxi con funcionalidad hidroxilo, alquidos, y polioles dendrímicos tales como los descritos en las solicitudes de patente internacional WO 93/17060 y WO 99/16810.

La composición de revestimiento también puede comprender compuestos hidroxifuncionales latentes tales como compuestos que comprenden ortoéster bicíclico, espiro-ortoéster, grupos espiro-orto silicato o amida acetales 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. Finalmente, pueden estar presentes resinas cetona, ésteres de ácido aspargílico y compuestos amino-funcionales latentes o no latentes tales como oxazolidinas, cetiminas, aldiminas, diiminas, aminas secundarias y poliaminas. Estos y otros compuestos son conocidos por la persona experta y se mencionan, inter alia, en el documento US 5214086.

La composición de revestimiento según la invención puede comprender además otros ingredientes, aditivos o auxiliares comúnmente usados en composiciones de revestimiento, tales como pigmentos, colorantes, tensioactivos, adyuvantes de dispersión de pigmentos, agentes de nivelación y humectación, tales como BYK 306 y Byk 331 ex Byk Chemie, agentes anti-cráteres, agentes antiespumantes, agentes antidesgaste, estabilizadores de calor, estabilizadores de luz, absorbentes de UV, antioxidantes y rellenos. Cuando los absorbentes de UV están presentes en la composición, sus cantidades y tipos se seleccionan de manera adecuada para evitar la interferencia con el curado de la composición mediante luz UV.

En una realización, la composición de revestimiento comprende adicionalmente un agente que prolonga la vida útil. Un agente que extiende la vida útil es particularmente beneficioso cuando el catalizador fotolatente exhibe un cierto grado de actividad catalítica también en la forma latente. También puede ser el caso que el catalizador fotolatente contenga impurezas catalíticamente activas que deterioran la vida útil de la composición. Los agentes prolongadores de la vida útil aumentan la vida útil de la composición de revestimiento, es decir, el tiempo entre la mezcla de todos los componentes y el momento en que la viscosidad llega a ser demasiado alta para que se aplique la composición. Los agentes prolongadores de la vida útil pueden estar presentes de forma adecuada en cantidades similares a las de los catalizadores fotolaterentes mencionados anteriormente. Los agentes prolongadores de vida útil preferidos tienen solamente un impacto negativo limitado o nulo en la velocidad de secado de la composición de revestimiento, en particular cuando se cura el revestimiento aplicado a temperatura elevada, tal como de 40 a 60°C. Por lo tanto, estos agentes que prolongan la vida útil mejoran el equilibrio de la vida útil y la velocidad de secado. El agente de prolongación de vida útil también puede tener un efecto beneficioso sobre la apariencia del recubrimiento. Ejemplos de agentes prolongadores de vida útil adecuados son compuestos que contienen grupos ácido carboxílico, tales como ácido acético, ácido propiónico o ácido pentanoico. Se prefieren los compuestos que contienen un grupo ácido carboxílico aromático, en particular ácido benzoico. Otros agentes prolongadores de vida útil adecuados son compuestos de dicarbonilo, tales como 2,4-pentanodiona, compuestos fenólicos, alcoholes terciarios tales como butanol terciario y alcohol amílico terciario, y compuestos que contienen grupos tiol. También es posible usar una combinación de los agentes que prolongan la vida útil de la marihuana antes mencionados, tal como una combinación de un compuesto aromático que contiene grupos de ácidos carboxílicos y un compuesto que contiene grupos tiol.

La invención también se refiere a un proceso de formación de un recubrimiento sobre un sustrato.

Tal proceso comprende los pasos de

(a) aplicar una composición de revestimiento curable por radiación actínica que comprende un compuesto que tiene al menos dos grupos isocianato, un compuesto que tiene al menos dos grupos hidroxilo y un catalizador fotolatente para la reacción de adición de isocianato-hidroxilo, donde el catalizador fotolatente es un compuesto organometálico que comprende estaño y en donde el átomo de estaño en el compuesto organometálico no tiene enlaces a otros átomos metálicos y en donde el compuesto organometálico es un compuesto que tiene al menos un enlace covalente entre un átomo de estaño y un átomo de carbono de una unidad estructural orgánica a un sustrato, y

(b) irradiar la composición de revestimiento aplicada con radiación actínica, provocando que se active el catalizador fotolatente.

La composición de revestimiento curable por radiación actínica se puede aplicar a cualquier sustrato. El sustrato puede ser, por ejemplo, metal, por ejemplo, hierro, acero y aluminio, plástico, madera, vidrio, material sintético, papel, cuero u otra capa de revestimiento. La otra capa de revestimiento puede estar compuesta por la composición de revestimiento de la presente invención o puede ser una composición de revestimiento diferente. La composición de revestimiento curable por radiación actínica de la presente invención muestra una utilidad particular como capas transparentes, capas base, capas superiores pigmentadas, imprimadores y cargas. Cuando se aplica como una composición de imprimación y/o carga, la composición de revestimiento comprende adecuadamente pigmentos anticorrosivos, opcionalmente en combinación con cargas. En una realización del proceso, la composición de revestimiento se aplica como una capa en un revestimiento de carena multicapa, por ejemplo como una capa de revestimiento superior en un recubrimiento de carena de múltiples capas. La capa superior se aplica preferiblemente en forma de una capa transparente sobre una capa base que imparte color y/o efecto. La capa de base puede ser una capa de base acuosa o una capa base de base solvente. Tales revestimientos de carena multicapa se aplican típicamente en el exterior de los automóviles.

La composición de revestimiento y el proceso son adecuados para revestir objetos tales como puentes, tuberías, plantas industriales o edificios, instalaciones de petróleo y gas o barcos. La composición y el proceso son particularmente adecuados para el acabado y el acabado de automóviles y grandes vehículos de transporte, como trenes, camiones, autobuses y aviones.

En el proceso de reacabado de automóviles de acuerdo con la invención, la composición de revestimiento puede aplicarse a un automóvil o a una parte del mismo. El proceso es adecuado para reacabar todo el automóvil. Alternativamente, es posible reparar paneles dañados o piezas de repuesto. En otra realización más, el reacabado puede llevarse a cabo para reparar pequeños arañazos o abolladuras sin retocar un panel de carrocería completo. El último método se conoce generalmente como reparación puntual. La aplicación de la composición de revestimiento se puede llevar a cabo mediante cualquier método que sea adecuado para aplicar una composición de revestimiento líquida a un sustrato. Ejemplos de métodos adecuados son cepillado, rodado y pulverización. Los mejores resultados se obtienen frecuentemente cuando la composición de revestimiento se aplica por pulverización.

Como se mencionó anteriormente, después de la aplicación de la composición de revestimiento, la capa de revestimiento aplicada se cura bajo la influencia de la radiación actínica. Ejemplos de formas adecuadas de radiación actínica incluyen radiación de haz de electrones, radiación UV y luz visible. Se prefiere la radiación UV, y en particular la radiación UV-A menos peligrosa. La exposición de la composición de revestimiento aplicada se puede llevar a cabo antes, durante o después de la evaporación de un diluyente volátil, que puede estar opcionalmente presente en la composición de revestimiento. Tras la irradiación, el catalizador fotolatente se activa para formar un catalizador activo para la reacción de adición de isocianato-hidroxilo. No es necesario irradiar la composición de revestimiento aplicada durante todo el período de curado. Es suficiente irradiar hasta que una proporción sustancial del catalizador fotolatente se transforme en una especie catalíticamente activa. La duración real de la irradiación depende de la longitud de onda de la radiación actínica, la intensidad de la radiación, así como de la cantidad y el tipo de catalizador fotolatente empleado. Las fuentes adecuadas de radiación actínica son las habituales para haz de electrones y UV. Por ejemplo, se pueden usar fuentes de UV tales como lámparas de mercurio de alta, media y baja presión. Otros ejemplos son tubos fluorescentes, fuentes de luz de halógeno deuterio, fuentes de luz láser, lámparas de xenón de mercurio, diodos emisores de luz ultravioleta (LED) y lámparas de halogenuros metálicos. También, por ejemplo, se pueden usar lámparas de galio y otras lámparas dopadas, especialmente para recubrimientos pigmentados. También es posible acelerar el curado de la composición de revestimiento por medio de pulsos cortos de radiación actínica.

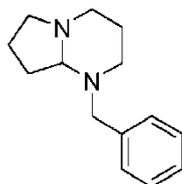
En una realización de la presente invención, especialmente cuando se acelera el curado de las capas transparentes, la composición de revestimiento aplicada se irradia usando fuentes de UV de baja energía, es decir, mediante el denominado curado con luz de día. Las fuentes de UV de baja energía emiten radiación de longitudes de onda más largas que las fuentes UV convencionales. Las fuentes de UV de baja energía emiten apenas radiación UV-C; emiten predominantemente radiación UV-A y radiación con una longitud de onda en el límite de UV-B y UV-A. Una ventaja de usar una fuente de radiación que emite radiación con una longitud de onda de $200 \text{ nm} \leq \lambda \leq 500 \text{ nm}$ es que es más segura de usar que las fuentes UV convencionales, que emiten una cantidad relativamente alta de radiación UV-C y/o UV-B. Otra ventaja es que las lámparas de luz natural son más económicas que las lámparas UV convencionales. Lámparas de curado con luz de día disponibles comercialmente son, por ejemplo, lámparas de tipo solarium y lámparas fluorescentes específicas tales como lámparas TL03, TL05 o TL10R (de Philips) y lámparas UV BLB (ex CLE Design). Como ejemplo de una lámpara de curado con luz de día disponible en el mercado que emite pulsos de luz cortos se pueden mencionar las lámparas de flash UVA/IS sin mercurio de Xenon. La intensidad de la radiación generalmente está dentro del rango de 0.1 a 100 mW/cm². Generalmente, la duración de la irradiación está en el rango de 0.01 segundos a 30 minutos. Típicamente, la irradiación se lleva a cabo durante un período de 1 segundo a 15 minutos. A continuación, el curado se produce esencialmente por reacción de grupos isocianato y grupos hidroxilo con formación de enlaces uretano. El curado generalmente se completa en un rango de temperatura de 0°C a 80°C. En una realización, el curado se lleva a cabo a temperatura ambiente, es decir, en el intervalo de aproximadamente 5°C a aproximadamente 40°C. En otra realización, el curado se completa en una cámara de curado calentada, por ejemplo a una temperatura de 40°C a 80°C.

5 Como es habitual con las composiciones de revestimiento que comprenden un compuesto que tiene al menos dos grupos isocianato y un compuesto que tiene al menos dos grupos hidroxilo, la reacción de los grupos isocianato y los grupos hidroxilo comienza al mezclar los componentes de la composición, incluso en ausencia de un catalizador o cuando el catalizador está presente en una forma latente. Como consecuencia, la composición según la invención también cura, aunque lentamente, en áreas que no son irradiadas, a diferencia de los revestimientos curados por radiación que curan mediante una polimerización por radicales. Esto es especialmente ventajoso cuando se recubren objetos tridimensionales con pliegues y ranuras. En este caso, una distribución uniforme de la intensidad de radiación en toda la superficie revestida puede ser difícil o imposible de lograr. Como una consecuencia adicional del comienzo de la reacción de adición de los grupos isocianato y los grupos hidroxilo al mezclar los componentes de la composición, la composición tiene una vida útil limitada. Por consiguiente, la composición se proporciona de manera adecuada como una composición de múltiples componentes, 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 una composición de revestimiento curable por radiación actínica que comprende a) un módulo A) que comprende un compuesto que tiene al menos dos grupos isocianato y b) un módulo B) que comprende un compuesto que tiene al menos dos grupos hidroxilo, y en donde en al menos uno de los módulos A) y B), o en un módulo adicional C), hay presente un sensibilizador, seleccionado entre tioxantanos, oxazinas, rodaminas, benzofenona y derivados de benzofenona, y un catalizador fotolatente para la reacción de adición de isocianato-hidroxilo, donde el catalizador fotolatente es un compuesto metálico orgánico que comprende estaño metálico, y en donde el átomo de estaño en el compuesto metálico orgánico no tiene enlaces a otros átomos metálicos y en el que el compuesto metálico orgánico es un compuesto que tiene al menos un enlace covalente entre un átomo de estaño y un átomo de carbono de una unidad estructural orgánica.

Ejemplos:

Materias primas utilizadas:

Tolonato	HDT-LV	Un poliisocianato basado en el trímero de isocianurato de diisocianato de hexametileno, de Rhodia
Poliol poliéster		Poliol poliéster según el Ejemplo 2 del documento WO2002/098942
Solución ITX		Una mezcla que consta de 10 partes en peso de isopropiltioxantona y 90 partes en peso de acetato de n-butilo
Solución BMS		Una mezcla que consta de 10 partes en peso de Speedcure® BMS de Lambson y 90 partes en peso de acetato de n-butilo
Solución 184	Irgacure 184	Una mezcla que consta de 10 partes en peso de Irgacure 184 de Ciba Specialty Chemicals y 90 partes en peso de acetato de n-butilo
La solución BYK 306		Una mezcla que consiste en 10 partes en peso de BYK 306 de Byk Chemie y 90 partes en peso de 3-etoxi propionato de etilo
Solución DBTL		Una mezcla que consta de 10 partes en peso de dilaurato de dibutilestaño y 90 partes en peso de acetato de n-butilo
Solución fotolatente	base	Una mezcla que consiste en 20 partes en peso del compuesto de acuerdo con la siguiente estructura



y 80 partes en peso de acetato de n-butilo

ES 2 664 953 T3

Ciclopentadienil hierro Una mezcla que consta de 10 partes en peso de hexafluorofosfato de hierro (eta-5-compuesto-ciclopentadienil) (eta-6-fluoreno) y 90 partes en peso de 2-butanona

La etapa de secado de las capas de revestimiento aplicadas se determinó manualmente, distinguiéndose 10 etapas de secado:

1. El revestimiento aún húmedo se borra fácilmente frotando con el pulgar.
2. Al tocar el revestimiento con el pulgar, pueden dibujarse hilos de pintura.
- 5 3. El recubrimiento es cohesivo, pero se daña fácilmente hasta el sustrato frotando suavemente con el pulgar.
4. Frotar suavemente con el pulgar deja una marca clara.
5. Frotar suavemente con el pulgar apenas deja una marca. Un penacho de guata, caído sobre la pintura, puede eliminarse soplando. El revestimiento está seco como polvo.
- 10 6. Frotar suavemente con el pulgar no deja marca. Al frotar o empujar suavemente con la palma de la mano se siente un efecto pegajoso.
7. Al frotar suavemente o empujar con la palma de la mano, no se observa pegajosidad. El revestimiento no está pegajoso.
8. Empujar con firmeza con el pulgar deja una marca permanente.
9. La marca de empuje firme con el pulgar desaparece después de 1-2 minutos. El revestimiento es seco al tacto.
- 15 10. El recubrimiento apenas puede, o no puede, dañarse al rascarse con la uña (humana). El revestimiento está endurecido.

Preparación de dibutil dibencil estaño

En un matraz seco de 2 l de 3 bocas en atmósfera de nitrógeno, equipado con un embudo de goteo con compensación de presión, un termómetro, una barra de agitación magnética y un condensador, se colocaron 35.1 g (1.45 moles) de virutas de magnesio. Se añadieron 200 ml de éter seco, un pequeño cristal de yodo y 50 ml de una solución de 182.9 g (1.45 moles) de cloruro de bencilo en 800 ml de éter seco. Después de aproximadamente 5 minutos, comenzó la reacción. El inicio de la reacción fue acompañado por la desaparición del color marrón del yodo y una temperatura creciente. El resto del cloruro de bencilo en éter se añadió en el transcurso de una hora. La mezcla se agitó a temperatura ambiente durante otra hora. Se obtuvo una solución azul oscuro con algo de magnesio residual. La solución se decantó en otro matraz de 2 l de 3 bocas seco en atmósfera de nitrógeno para eliminar el magnesio residual. La solución de cloruro de bencilmagnesio se enfrió con un baño de hielo. Se llenó un embudo de goteo con una solución de 109.8 g de cloruro de dibutilestaño (0.36 moles) en 300 ml de éter seco. Al cloruro de bencil magnesio agitado se añadió entonces la solución de cloruro de dibutilestaño en el transcurso de 30 minutos, manteniéndose una temperatura de reacción máxima de 25°C. La mezcla de reacción se agitó durante la noche a temperatura ambiente. Al día siguiente, la mezcla se vertió lentamente en un vaso de 3 l lleno con 300 g de hielo picado. La mezcla se agitó durante unos minutos, permitiendo que el hielo se derritiera. Se añadió una solución de ácido clorhídrico 2M hasta que se alcanzó un pH de aproximadamente 7. La fase orgánica que contiene el producto se lavó con agua y posteriormente se secó con sulfato de magnesio anhidro. La solución se filtró y los disolventes se eliminaron por medio de un evaporador rotatorio (a 40°C/10 mbar). Se obtuvo un líquido incoloro. Se encontró que el líquido resultante contenía un 92.1% de dibutil dibencil estaño y un 7.9% dibencilo. El dibencilo se eliminó mediante destilación de película descendente a 110°C. El producto resultante (138 g, 92% de rendimiento) se identificó como dibutil dibencil estaño por H-RMN: δ (ppm) = 0.82 (m, 5H); 1.21 (m, 2H); 1.32 (m, 2H); 2.28 (t, 2H); 6.8-7.3 (m, 5H).

Preparación de dibutil di (1-naftalenilmetil) estaño

En un matraz seco de 2 l de 3 bocas bajo atmósfera de nitrógeno, equipado con un embudo de goteo con compensación de presión, un termómetro, una barra de agitación magnética y un condensador, se colocaron 7.29 g (0.3 moles) de virutas de magnesio. Se añadieron 30 ml de dietiléter seco, un pequeño cristal de yodo y aproximadamente 50 ml de una solución de 53.0 g (0.3 moles) de 1-(clorometil)naftaleno en 900 ml de éter dietílico seco. Después de aproximadamente 5 minutos, comenzó la reacción. El inicio de la reacción fue acompañado por la desaparición del color del yodo marrón y una temperatura creciente. El resto del 1-(clorometil)naftaleno en dietiléter

se añadió durante una hora. La mezcla se agitó a temperatura ambiente durante otra hora. Se obtuvo una solución amarilla con algo de magnesio residual. La solución se decantó en otro matraz de 2 l de 3 bocas seco en atmósfera de nitrógeno para eliminar el magnesio residual. La solución de cloruro de (1-naftalenilmetil)magnesio se enfrió con un baño de hielo. Se llenó un embudo de goteo con una solución de 22.8 g de cloruro de dibutilestaño (0.15 moles) en 75 ml de dietiléter seco. Al cloruro de (1-naftalenilmetil)magnesio agitado se añadió entonces la solución de cloruro de dibutilestaño en el transcurso de aproximadamente 30 minutos, manteniéndose una temperatura de reacción máxima de 25°C. La mezcla de reacción se agitó durante la noche a temperatura ambiente. Al día siguiente, la mezcla se vertió lentamente en un vaso de 3 l lleno con 100 g de hielo picado. La mezcla se agitó durante unos minutos, permitiendo que el hielo se derritiera. Se añadió una solución de ácido clorhídrico 2 M hasta que se alcanzó un pH de aproximadamente 7. La fase orgánica que contiene el producto se lavó con agua y posteriormente se secó con sulfato de magnesio anhidro. La solución se filtró y los disolventes se eliminaron por medio de un evaporador rotatorio (a 40°C/10 mbar). Se obtuvo un aceite amarillo. Este aceite se transfirió a un aparato de destilación Kugelrohr. Los productos secundarios de bajo punto de ebullición se eliminaron mediante destilación al vacío en un Kugelrohr (100°C, 0.08 mbar). El residuo se identificó como dibutildi(1-naftalenilmetil)estaño. H-RMN: δ (ppm) = 0.69 (m, 5H); 1.04 (m, 2H); 1.15 (m, 2H); 2.63 (t, 2H); 6.9-7.8 (m, 7H).

Preparación de dibutildi(3-metoxibencil) estaño

En un matraz seco de 3 bocas de 500 ml en atmósfera de nitrógeno, equipado con un embudo de goteo con compensación de presión, un termómetro, una barra de agitación magnética y un condensador, se colocaron 3.1 g (0.13 moles) de virutas de magnesio. Se añadieron 15 ml de dietiléter seco, un pequeño cristal de yodo y aproximadamente 15 ml de una solución de 20.0 g. (0.13 moles) de cloruro de 3-metoxibencilo en 100 ml de éter dietílico seco. Después de aproximadamente 5 minutos, comenzó la reacción. El inicio de la reacción fue acompañado por la desaparición del color del yodo marrón y una temperatura creciente. El resto del cloruro de 3-metoxibencilo en dietiléter se añadió durante una hora. La mezcla se agitó a temperatura ambiente durante otra hora. Se obtuvo una solución azul oscuro con algo de magnesio residual. La solución se decantó en otro matraz seco de 3 bocas de 500 ml en atmósfera de nitrógeno para eliminar el magnesio residual. La solución de cloruro de 3-metoxibencilmagnesio se enfrió con un baño de hielo. Se colocó un embudo de goteo con una solución de 16.2 g de cloruro de dibutilestaño (0.11 moles) en 40 ml de dietiléter seco. Al cloruro de 3-metoxibencilmagnesio agitado se añadió luego la solución de cloruro de dibutilestaño durante 30 minutos, manteniéndose una temperatura de reacción máxima de 25°C. La mezcla de reacción se agitó durante la noche a temperatura ambiente. Al día siguiente, la mezcla se vertió lentamente en un vaso de precipitados de 500 ml lleno con 50 g de hielo triturado. La mezcla se agitó durante unos minutos, permitiendo que el hielo se derritiera. Se añadió una solución de ácido clorhídrico 2M hasta que se alcanzó un pH de aproximadamente 7. La fase orgánica que contiene el producto se lavó con agua y posteriormente se secó con sulfato de magnesio anhidro. La solución se filtró y los disolventes se eliminaron por medio de un evaporador rotatorio (a 40°C/10 mbar). Se obtuvo un líquido transparente incoloro (23.6 g, 93% de rendimiento), que se identificó como dibutildi(3-metoxibencil)estaño. H-RMN: δ (ppm) = 0.80 (m, 5H); 1.19 (m, 2H); 1.32 (m, 2H); 2.24 (t, 2H); 3.71 (s, 3H); 6.4-6.6 (m, 3H); 7.04 (t, 1 H).

Ejemplos 1 a 3

Las composiciones de revestimiento transparente 1 a 3 que comprenden diferentes catalizadores fotolátentes se prepararon mezclando los componentes como se indica en la Tabla 1:

40

Tabla 1

Componente	Ejemplo 1	Ejemplo 2	Ejemplo 3
Tolonato HDT-LV	10.0 g	10.0 g	10.0 g
Poliol poliéster	10.0 g	10.0 g	10.0 g
Dibutildibencilestaño	0.15 g		
Dibutildi(1-naftalenilmetil)estaño	-	0.20 g	-

Componente	Ejemplo 1	Ejemplo 2	Ejemplo 3
Dibutildi(3-metoxibencil)estaño	-	-	0.23 g
Solución de BYK 306	0.35 g	0.35 g	0.35 g
Xileno	3.5 g	3.5 g	3.5 g

Ejemplos 4 a 6

Las composiciones de recubrimiento transparente 4 a 6 que comprenden diferentes sensibilizadores se prepararon mezclando los componentes indicados en la Tabla 2. El Ejemplo 6 es un ejemplo de referencia.

5

Tabla 2

Componente	Ejemplo 4	Ejemplo 5	Ejemplo 6
Tolonato HDT-LV	10.0 g	10.0 g	10.0 g
Poliol poliéster	10.0 g	10.0 g	10.0 g
Dibutildibencilestaño	0.15 g	0.15 g	0.15 g
Solución de ITX	0.50 g	-	-
Solución de BMS	-	0.50 g	-
Solución Irgacure 184	-	-	0.50 g
Solución de BYK 306	0.35 g	0.35 g	0.35 g
Xileno	3.5 g	3.5 g	3.5 g

Ejemplos comparativos de A a D

Las composiciones comparativas de revestimiento transparente de A a D se prepararon mezclando los componentes indicados en la Tabla 3. La composición comparativa A no comprende catalizador añadido. La composición comparativa B comprende un catalizador no latente conocido, es decir, dilaurato de dibutilestaño. Las composiciones comparativas C y D comprenden catalizadores fotolaterentes conocidos fuera del alcance de la presente invención.

10

Tabla 3

Componente	Ejemplo A	Ejemplo B	Ejemplo C	Ejemplo D
Tolonato HDT-LV	10.0g	10.0g	10.0g	10.0g
Poliol poliéster	10.0g	10.0g	10.0g	10.0g
Byk 306	0.03 g	0.03 g	0.03 g	0.03 g
Xileno	4.0g	4.0g	4.0g	4.0g
Solución de DBTL	-	0.14g	-	-
Solución base fotolatente			0.8 g	
Solución de compuesto de ciclopentadienilo de hierro				0.48

Las composiciones de revestimiento transparente se aplicaron con una barra de estiramiento a paneles metálicos prerrevestidos con un revestimiento de bobina de color gris claro para proporcionar un espesor de capa seca de 60 µm.

5

Los tiempos de secado de las capas transparentes se resumen en la Tabla 4 a continuación.

Tabla 4

Ejemplo	Tiempo de gel (horas)	Tiempo de secado (horas) ¹⁾	Tiempo de secado UV-A (horas) ²⁾	Tiempo de secado UV-B (horas) ³⁾
1	>24	>3	1	0.50
2	>24	>3	0.65	0.25
3	>3<24	>3	1	0.25
4	>24	>3	0.30	0.33
5	>24	>3	0.25	n.d. ⁴⁾
6	>24	>3	0.53	n.d.
A	>24	>24	>3	n.d.
B	<0.6	1.5	n.d.	n.d.
C	>24	>24	>24	n.d.
D	6-7	2.5	0.25-0.5	n.d.

Ejemplo	Tiempo de gel (horas)	Tiempo de secado (horas) ¹⁾	Tiempo de secado UV-A (horas) ²⁾	Tiempo de secado UV-B (horas) ³⁾
<p>1) determinado a 21°C sin irradiación con luz UV; se indica el tiempo hasta la fase 9 de secado como se describió anteriormente</p> <p>2) determinado durante la irradiación con una lámpara TL 10 que emite radiación UV-A, a una distancia de 10 cm entre la lámpara y el sustrato revestido; se indica el tiempo hasta la fase 9 de secado como se describió anteriormente</p> <p>3) determinado durante la irradiación con una lámpara TL 12 que emite radiación UV-B, a una distancia de 10 cm entre la lámpara y el sustrato revestido; se indica el tiempo hasta la fase 9 de secado como se describió anteriormente</p> <p>4) el valor no fue determinado</p>				

De la Tabla 4 se deduce que las composiciones de revestimiento según la invención exhiben un tiempo de gel largo. Este es el tiempo entre la mezcla de los componentes y la gelificación de la composición cuando se almacena a temperatura ambiente. En la mayoría de los casos, el tiempo de gelificación está en el mismo nivel que el tiempo de gelificación de la composición comparativa A que no contiene ningún catalizador de curado añadido. Un tiempo de gel largo también indica que las composiciones tienen una larga vida útil. El tiempo de gel de la composición comparativa B que comprende un catalizador de curado no latente es muy corto. El tiempo de secado de las composiciones también se determinó sin irradiación con luz UV, es decir, bajo iluminación con luz de día normal. Bajo estas circunstancias, todas las composiciones que comprenden un catalizador latente exhiben un secado muy lento, lo que indica que no son propensas a la activación hacia el curado por exposición involuntaria a la luz de día normal, por ejemplo antes de la aplicación. Los Ejemplos 1 a 3 demuestran que el proceso de acuerdo con la invención proporciona revestimientos de curado rápido tras la irradiación con luz UV, incluso cuando las composiciones de revestimiento no comprenden un sensibilizador. La activación del catalizador es posible por la radiación UV-A y UV-B menos peligrosa y no requiere la peligrosa radiación UV-C. Las composiciones de acuerdo con la invención, de los Ejemplos 4 a 5, comprenden adicionalmente un sensibilizador. Estas composiciones exhiben un secado aún más rápido tras la irradiación con luz UV-A que las composiciones de los Ejemplos 1 a 3 sin un sensibilizador. Debe observarse que los tiempos de secado de los Ejemplos 1 a 5 según la invención son más rápidos que el tiempo de secado del ejemplo comparativo B que comprende un catalizador no latente. El ejemplo comparativo A sin ningún catalizador de curado añadido tiene un tiempo de gel muy largo, pero también un tiempo de curado inaceptablemente largo. Se determinó visualmente cualquier formación de color de las capas transparentes aplicadas y curadas en comparación con el Ejemplo comparativo B, que sirvió como referencia. Todas las capas transparentes de los Ejemplos 1 a 6 tenían un color aceptable y, por lo tanto, eran adecuadas para aplicaciones en las que se requiere un ajuste de color con las superficies revestidas circundantes.

El ejemplo comparativo C comprende una base fotolatente. Esta composición no muestra respuesta al curado después de la irradiación con luz UV. El Ejemplo comparativo D comprende (eta-5-ciclopentadienil) (eta-6-fluoreno)hierro hexafluorofosfato según el documento US 4740577 como catalizador latente. Este compuesto no tiene un enlace covalente entre el hierro y un átomo de carbono de los grupos orgánicos. La latencia de este compuesto no es completamente satisfactoria, como lo indica el tiempo de gel relativamente corto y el tiempo de secado sin radiación UV. Además, el revestimiento curado del Ejemplo comparativo D se coloreó y, por lo tanto, no es adecuado para aplicaciones en las que se requiere un ajuste de color con las superficies revestidas circundantes.

REIVINDICACIONES

- 5 1. Una composición de revestimiento curable por radiación actínica que comprende un compuesto que tiene al menos dos grupos isocianato, un compuesto que tiene al menos dos grupos hidroxilo, un sensibilizador, seleccionado de tioxantanos, oxazinas, rodaminas, benzofenona y derivados de benzofenona y un catalizador fotolatente para la reacción de adición de isocianato-hidroxilo, donde el catalizador fotolatente es un compuesto organometálico que comprende estaño, y donde el átomo de estaño en el compuesto organometálico no tiene enlaces a otros átomos metálicos y en donde el compuesto organometálico es un compuesto que tiene al menos un enlace covalente entre un átomo de estaño y un átomo de carbono de una unidad estructural orgánica.
- 10 2. Una composición de revestimiento curable por radiación actínica de acuerdo con la reivindicación 1, en la que el catalizador fotolatente tiene al menos un grupo orgánico unido al metal a través de un enlace escindible fotolíticamente.
3. Una composición de revestimiento curable por radiación actínica de acuerdo con la reivindicación 2, en la que el catalizador fotolatente tiene dos grupos orgánicos unidos al metal mediante enlaces escindibles fotolíticamente.
4. Una composición de revestimiento curable por radiación actínica de acuerdo con la reivindicación 2 o 3, en la que el al menos un grupo orgánico unido al metal mediante un enlace escindible fotolíticamente es un grupo arilo.
- 15 5. Una composición de revestimiento curable por radiación actínica de acuerdo con la reivindicación 4, en la que el grupo arilo es un grupo bencilo.
6. Un procedimiento de formación de un recubrimiento sobre un sustrato que comprende los pasos de
- (a) aplicar una composición de revestimiento curable por radiación actínica que comprende un compuesto que tiene al menos dos grupos isocianato, un compuesto que tiene al menos dos grupos hidroxilo y un catalizador fotolatente para la reacción de adición de isocianato-hidroxilo, en el que el catalizador fotolatente es un compuesto organometálico que comprende estaño, y en donde el átomo de estaño en el compuesto organometálico no tiene enlaces a otros átomos metálicos y en donde el compuesto organometálico es un compuesto que tiene al menos un enlace covalente entre un átomo de estaño y un átomo de carbono de una unidad estructural orgánica, un sustrato, y
- 20 (b) irradiar la composición de revestimiento aplicada con radiación actínica, provocando que se active el catalizador fotolatente.
- 25 7. Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 6, en el que la composición de revestimiento curable por radiación actínica comprende adicionalmente un sensibilizador, seleccionado entre tioxantanos, oxazinas, rodaminas, benzofenona y derivados de benzofenona.
- 30 8. Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 7, en el que la composición de revestimiento aplicada se irradia con radiación UV-A.
9. Un proceso de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores 6 a 8, en el que el procedimiento se implementa para el acabado y el reacabado de automóviles y vehículos de transporte.
10. Un procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores 6 a 9, en el que el revestimiento formado es una capa en un revestimiento de carena multicapa.
- 35 11. Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 10, en el que el revestimiento formado es una capa de revestimiento superior en un recubrimiento de carena multicapa.
12. Un kit de partes para la preparación de una composición de revestimiento curable por radiación actínica que comprende
- a) un módulo A) que comprende un compuesto que tiene al menos dos grupos isocianato, y
- 40 b) un módulo B) que comprende un compuesto que tiene al menos dos grupos hidroxilo,
- y en el que en al menos uno de los módulos A) y B), o en un módulo adicional C), están presentes un sensibilizador, seleccionado de tioxantanos, oxazinas, rodaminas, benzofenona y derivados de benzofenona, y un catalizador fotolatente para la reacción de adición de isocianato-hidroxilo, donde el catalizador fotolatente es un compuesto organometálico que comprende estaño metálico, y en el que el átomo de estaño en el compuesto organometálico no tiene enlaces a otros átomos metálicos y en el que el compuesto organometálico es un compuesto que tiene al menos un enlace covalente entre un átomo de estaño y un átomo de carbono de una unidad estructural orgánica.
- 45