

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 711 550**

51 Int. Cl.:

C08G 18/10 (2006.01)
C08G 18/22 (2006.01)
C08G 18/24 (2006.01)
C08G 18/38 (2006.01)
C08G 18/40 (2006.01)
C08G 18/62 (2006.01)
C09D 175/04 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **04.03.2013 PCT/EP2013/054235**
 87 Fecha y número de publicación internacional: **12.09.2013 WO13131835**
 96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **04.03.2013 E 13709164 (1)**
 97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **21.11.2018 EP 2822983**

54 Título: **Composición de revestimiento líquida no acuosa**

30 Prioridad:

07.03.2012 EP 12158432
08.03.2012 US 201261608251 P

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
06.05.2019

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

SCHERER, TACO;
VAN BEELEN, NICOLAAS JACOB;
VAN DER PUTTEN, ANTONIUS JOSEPHUS;
VAN ADRICHEM, ARNOLDUS ADRIANUS JOZEF
MARIA;
BRUIN, DAVID ELIAS y
GAGLIARDO, MARCELLA

74 Agente/Representante:

ELZABURU, S.L.P

ES 2 711 550 T3

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

DESCRIPCIÓN

Composición de revestimiento líquida no acuosa

5 La invención se refiere a una composición de revestimiento líquida no acuosa que comprende un poliol, un agente de reticulación de poliisocianato, un compuesto con funcionalidad tiol, un catalizador de curado a base de metal para catalizar la reacción de adición de grupos isocianato y grupos hidroxilo, y una base.

10 Una composición de revestimiento del tipo mencionado anteriormente se conoce por la Solicitud de Patente Internacional WO 2010/112441. Este documento describe una composición en la que se utiliza una base fotolátente. Las composiciones descritas exhiben un excelente equilibrio de la velocidad de curado y vida útil de la mezcla. Sin embargo, con el fin de lograr una rápida velocidad de curado se requiere activación por luz ultravioleta. La necesidad de disponer y hacer uso de equipos de emisión de luz ultravioleta específicos puede percibirse como una desventaja en los talleres de reparación de carrocería de automóviles.

15 El documento WO 2010/046333 describe una composición de revestimiento no acuosa que comprende un poliisocianato, un poliol que tiene una funcionalidad promedio de más de 3 grupos hidroxilo por molécula, un catalizador de curado a base de metal, y un ácido mercapto carboxílico. En los ejemplos descritos en el mismo, la cantidad molar de base del estabilizador de luz de amina impedida excede la cantidad molar de grupos tiol.

La Patente de los Estados Unidos US 4788083 enseña el tratamiento del revestimiento aplicado con vapores de amina en cámaras de tratamiento de amina. Tal tratamiento no es una opción viable en talleres de reparación de carrocerías de automóviles o para objetos muy grandes, tal como autobuses, camiones o aviones.

20 Por lo tanto, existe una necesidad de una composición de revestimiento que proporciona películas de revestimiento que tienen un buen equilibrio de propiedades, tal como buena dureza, excelente aspecto de película, durabilidad y resistencia a las condiciones ambientales, tal como la luz solar, humedad, lluvia ácida y otros contaminantes. La composición de revestimiento debe ser adecuada para ser formulada con un contenido bajo de contenido orgánico volátil con el fin de cumplir con las regulaciones actuales y futuras relativas a la emisión de tales compuestos. Los revestimientos aplicados deben ser curables a temperatura ambiente o a temperatura de cocción baja, sin la necesidad de utilizar equipos de emisión de luz ultravioleta específicos. Sobre todo, la composición de revestimiento debe exhibir una vida útil suficiente después de mezclar todos los componentes.

La invención proporciona una composición de revestimiento líquida no acuosa que comprende

- a) un poliol,
- b) un agente de reticulación de poliisocianato
- 30 c) un catalizador de curado a base de metal para catalizar la reacción de adición de grupos isocianato y grupos hidroxilo, y
- d) uno o más compuestos con funcionalidad tiol,
- e) una base que tiene un valor de pKa de al menos 7, y cuya base no reacciona con grupos isocianato en una forma en la que se reduce la basicidad,
- 35 f) uno o más compuestos que contienen grupos ácido,

en la que los uno o más compuestos con funcionalidad tiol están presentes en una cantidad para proporcionar una relación molar de grupos tiol sobre los átomos de metal del catalizador de curado a base de metal de 10 o mayor, y en la que la base está presente en una cantidad molar menor que la cantidad molar de grupos tiol, y en la que la relación molar de grupos ácido y grupos de base es de 1: 1 o mayor.

40 Se ha descubierto que la composición de revestimiento proporciona películas de revestimiento que tienen un buen equilibrio de propiedades, tal como buena dureza, excelente aspecto de película, durabilidad y resistencia a las condiciones ambientales, tal como la luz solar, humedad, lluvia ácida y otros contaminantes. La composición de revestimiento es muy adecuada para ser formulada con un contenido bajo de contenido orgánico volátil con el fin de cumplir con las regulaciones actuales y futuras relativas a la emisión de tales compuestos. Los revestimientos aplicados son curables a temperatura ambiente o a temperatura de cocción baja, sin la necesidad de utilizar equipos de emisión de luz ultravioleta específicos. Es particularmente sorprendente que, incluso a través del uso de una base no latente que tiene un valor de pKa de 7 o mayor, es posible formular composiciones de revestimiento que tienen una vida útil aceptable, mientras que la Solicitud de Patente Internacional WO 2010/113441 enseña el uso de una base latente, que requiere activación por la luz ultravioleta.

50 Los ejemplos de polioles adecuados incluyen compuestos que comprenden al menos dos grupos hidroxilo. Estos pueden ser monómeros, oligómeros, polímeros y mezclas de los mismos. Los ejemplos de oligómeros y monómeros con funcionalidad hidroxilo son aceite de ricino, trimetilol propano, y dioles. En particular, pueden mencionarse dioles ramificados tal como los descritos en la Solicitud de Patente Internacional WO 98/053013, por ejemplo, 2-butil-etil-1,3-propanodiol.

Los ejemplos de polímeros adecuados incluyen polioles de poliéster, polioles de poliacrilato, polioles de policarbonato, polioles de poliuretano, polioles de melamina, y mezclas e híbridos de los mismos. Tales polímeros son generalmente conocidos por aquellos con experiencia en la técnica y están disponibles comercialmente. Polioles de poliéster adecuados, polioles de poliacrilato, 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. Se describen ejemplos de polioles de poliuretano adecuados en la Solicitud de Patente Internacional WO 96/040813.

Los ejemplos adicionales incluyen resinas de epoxi con funcionalidad hidroxilo, resinas alquídicas y polioles dendrímeros tal como los descritos en la Solicitud de Patente Internacional WO 93/17060. La composición de revestimiento también puede comprender compuestos con funcionalidad hidroxilo latente tal como compuestos que comprenden ortoéster bicíclico, espiro-ortoéster, grupos de silicato de espiro-orto, o acetales de amida bicíclicos. Estos compuestos y su uso se describen en las Solicitudes de Patente Internacional WO 97/31073, WO 2004/031256 y WO 2005/035613, respectivamente.

Los agentes de reticulación con funcionalidad isocianato adecuados para uso en la composición de revestimiento son compuestos con funcionalidad isocianato que comprenden al menos dos grupos isocianato. Preferentemente, el agente de reticulación con funcionalidad isocianato es un poliisocianato, tal como un di-, tri- o tetra-isocianato alifático, cicloalifático o aromático. Los ejemplos de diisocianatos incluyen diisocianato de 1,2-propileno, diisocianato de trimetileno, diisocianato de tetrametileno, diisocianato de 2,3-butileno, diisocianato de hexametileno, diisocianato de octametileno, diisocianato de 2,2,4-trimetil hexametileno, diisocianato de dodecametileno, diisocianato de \square, \square' -dipropiléter, diisocianato de 1,3-ciclopentano, diisocianato de 1,2-ciclohexano, diisocianato de 1,4-ciclohexano, diisocianato de isoforona, 4-metil-1,3-diisocianatociclohexano, diisocianato de trans-vinilideno, dicitlohexil metano-4,4'-diisocianato (Desmodur® W), diisocianato de tolueno, 1,3-bis(isocianatometil)benzeno, diisocianato de xilileno, diisocianato de $\alpha, \alpha, \alpha', \alpha'$ -tetrametil xilileno (TMXDI®), 1,5-dimetil-2,4-bis(2-isocianatoetil)benzeno, 1,3,5-trietil-2,4-bis(isocianato-metil)benzeno, 4,4'-diisocianato-difenilo, 3,3'-dicloro-4,4'-diisocianato-difenilo, 3,3'-difenil-4,4'-diisocianato-difenilo, 3,3'-dimetoxi-4,4'-diisocianato-difenilo, 4,4'-diisocianato-difenil metano, 3,3'-dimetil-4,4'-diisocianato-difenilmetano, y diisocianato de naftaleno. Los ejemplos de triisocianatos incluyen 1,3,5-triisocianatobenceno, 2,4,6-triisocianatotolueno, 1,8-diisocianato-4-(isocianatometil)octano, y triisocianato de lisina. También se incluyen aductos y oligómeros de poliisocianatos, por ejemplo, biurets, isocianuratos, alofanatos, imino-oxadiazinedionas, uretdionas, uretanos, y mezclas de los mismos. Son ejemplos de tales oligómeros y aductos el aducto de 2 moléculas de un diisocianato, por ejemplo, diisocianato de hexametileno o diisocianato de isoforona, a un diol tal como etilenglicol, el aducto de 3 moléculas de diisocianato de hexametileno a 1 molécula de agua (disponible bajo la marca comercial Desmodur N de Bayer), el aducto de 1 molécula de trimetilol propano a 3 moléculas de diisocianato de tolueno (disponible bajo la marca comercial Desmodur L de Bayer), el aducto de 1 molécula de trimetilol propano a 3 moléculas de diisocianato de isoforona, el aducto de 1 molécula de pentaeritritol a 4 moléculas de diisocianato de tolueno, el aducto de 3 moles de diisocianato de m- $\alpha, \alpha, \alpha', \alpha'$ -tetrametil xileno a 1 mol de trimetilolpropano, el trímero de isocianurato de 1,6-diisocianatohexano, el trímero de isocianurato de diisocianato de isoforona, el dímero de uretdiona de 1,6-diisocianatohexano, el biuret de 1,6-diisocianatohexano, el alofanato de 1,6-diisocianatohexano, y mezclas de los mismos. Además, (co)polímeros de monómeros con funcionalidad isocianato, tal como isocianato de α, α' -dimetil-m-isopropenil bencilo son adecuados para su uso. Si se desea, también es posible utilizar poliisocianatos modificados de forma hidrófoba o hidrófila para impartir propiedades específicas al revestimiento.

En la composición de revestimiento de acuerdo con la invención, la relación equivalente de grupos con funcionalidad isocianato a grupos hidroxilo adecuadamente está entre 0,5 y 4,0, preferentemente entre 0,7 y 3,0, y más preferentemente entre 0,8 y 2,5. Generalmente, la relación en peso de aglutinantes con funcionalidad hidroxilo a agente de reticulación con funcionalidad isocianato en la composición de revestimiento, con base en el contenido no volátil, está entre 85:15 y 15:85, preferentemente entre 70:30 y 30:70.

De acuerdo con lo mencionado anteriormente, la composición de revestimiento de la invención también comprende un catalizador a base de metal para la reacción de adición de grupos isocianato y grupos hidroxilo. Tales catalizadores son conocidos por aquellos con experiencia en la técnica. El catalizador generalmente se utiliza en una cantidad de 0,001 a 10% en peso, preferentemente 0,002 a 5% en peso, más preferentemente en una cantidad de 0,01 a 1% en peso, calculado sobre la materia no volátil de la composición de revestimiento. Los metales adecuados en el catalizador a base de metal incluyen zinc, cobalto, manganeso, circonio, bismuto y estaño. Se prefiere que la composición de revestimiento comprenda un catalizador a base de estaño. Son ejemplos bien conocidos de catalizadores a base de estaño dilaurato de dimetilo estaño, diversatato de dimetilo estaño, dioleato de dimetilo estaño, dilaurato de dibutilo estaño, dilaurato de dioctilo estaño y octoato de estaño. También son adecuados los mercapturos de dialquilo estaño, maleatos de dialquilo estaño, y acetatos de dialquilo estaño. También es posible utilizar mezclas y combinaciones de catalizadores a base de metales.

Los compuestos con funcionalidad tiol adecuados incluyen dodecil mercaptano, mercapto etanol, 1,3-propanoditiol, 1,6-hexanoditiol, tioglicolato de metilo, ácido 2-mercaptoacético, ácido mercaptosuccínico, y cisteína. También son adecuados ésteres de un ácido carboxílico con funcionalidad tiol con un poliol, tal como ésteres de ácido 2-mercaptoacético, ácido 3-mercaptopropiónico, ácido 2-mercaptopropiónico, ácido 11-mercaptoundecanoico, y ácido mercaptosuccínico. Los ejemplos de tales ésteres incluyen pentaeritritol tetraquis (3-mercaptopropionato), pentaeritritol tetraquis (2-mercaptoacetato), trimetilol propano tris (3-mercaptopropionato), trimetilol propano tris (2-

mercaptopropionato), y trimetilol propano tris (2-mercaptoacetato). Otro ejemplo de tal compuesto consiste en un núcleo de poliol hiperramificado con base en un iniciador poliol, por ejemplo, trimetilol propano y ácido dimetilol propiónico, que luego se esterifica con ácido 3-mercaptopropiónico y ácido isononanoico. Estos compuestos se describen en la Solicitud de Patente Europea EP-A-0 448 224 y la Solicitud de Patente Internacional WO 93/17060.

- 5 Otros compuestos con funcionalidad tiol adecuados se describen en la Solicitud de Patente Internacional WO 2010/112441.

De acuerdo con lo mencionado anteriormente, los uno o más compuestos con funcionalidad tiol están presentes en una cantidad para proporcionar una relación molar de grupos tiol sobre los átomos de metal del catalizador de curado a base de metal de 10 o mayor.

- 10 La composición de revestimiento de la invención comprende además una base que tiene un valor de pKa de al menos 7, y cuya base no reacciona con grupos isocianato de una forma en la que se reduce la basicidad. Adecuadamente, la base tiene un valor de pKa en el intervalo de 7 a 9, preferentemente 7 a 8,5. El valor de pKa es el logaritmo negativo de la constante de disociación K_A de la base protonada:

$$K_A = [\text{HB}^+]/[\text{B}][\text{H}^+]$$

- 15 La constante de disociación se determina generalmente en un medio acuoso, a una temperatura de 20 °C.

La base es una base no latente que no requiere una etapa de activación por irradiación con luz ultravioleta o por calor. De acuerdo con lo mencionado anteriormente, la base no reacciona con grupos isocianato en una forma en la que se reduce la basicidad. Generalmente, se determina a temperatura ambiente, tal como 20 °C, si una reacción de este tipo se lleva a cabo. Las aminas primarias o secundarias, que reaccionan rápidamente con grupos isocianato para formar grupos urea no son adecuadas como base en la presente invención.

- 20

La base preferentemente no es volátil bajo las condiciones de curado de la composición de revestimiento. Las bases adecuadas tienen generalmente un punto de ebullición mayor que 80 °C, preferentemente mayor que 120 °C, o incluso mayor que 150 °C. Los ejemplos de bases adecuadas son aminas terciarias y óxidos de amina.

- 25 Los ejemplos de aminas terciarias adecuadas son 1,4-diazabicyclo[2.2.2]octano, *Bis*(1,2,2,6,6-pentametil-4-piperidinil)-sebacato, 1-(metil)-8-(1,2,2,6,6-penta-metil-4-piperidinil)sebacato, y mezclas de los mismos. Otros ejemplos de aminas adecuadas son tribencilamina, tributilamina, piperidinol, trietilamina, trietilendiamina, trietanolamina, dimetilfenetilamina, (1-bencil-propil)-dimetil-amina, N-(butilglicidiléter)-N,N-dibutilamina, N-(fenilglicidiléter)-N,N-dibutilamina, 2,4,6-tri-(dimetilaminametil)fenol, N-metilpiperdina, triisopropilamina, triisopropanolamina, N,N-dimetiletanolamina, dimetilisopropilamina, N,N-dietiletanolamina, 1-dimetilamino-2-propanol, 3-dimetilamino-1-propanol, 2-dimetilamino-2-metil-1-propanol, N-metil dietanolamina, N-etildietanolamina, N-butildietanolamina, N, N-dimetilpiperazina, y N-etil morfolina. Los productos de reacción de aminas primarias y secundarias con compuestos con funcionalidad epoxi también son adecuados. Los ejemplos de este tipo de amina son los productos de reacción de dibutilamina y éter de fenil glicidilo o éter de butil glicidilo.

- 30

- 35 De acuerdo con lo mencionado anteriormente, la base está presente en la composición de revestimiento en una cantidad molar menor que la cantidad molar de grupos tiol.

En una realización preferida, la cantidad molar de la base es igual o mayor que la cantidad molar de átomos de metal del catalizador de curado a base de metal, por ejemplo, al menos 1:1, o al menos 1,2:1.

- 40 La composición de revestimiento comprende también un compuesto que contiene un grupo ácido. Tales grupos ácidos pueden estar presentes en forma polimérica. A menudo, los polioles utilizados comprenden una cierta cantidad de grupos de ácido carboxílico. Los polioles acrílicos típicos tienen índices de acidez en el intervalo de 1 a 15 mg KOH/g. Los polioles de poliéster pueden asimismo comprender grupos de ácido carboxílico. También es posible incluir compuestos que contienen ácido carboxílico adicionales o compuestos que contienen otros grupos ácidos. Los compuestos que contienen grupos ácidos en la composición de revestimiento influyen en el equilibrio de vida útil y velocidad de curado de la composición de revestimiento. Generalmente, se ha descubierto que la adición de compuestos que contienen grupos ácidos aumenta la vida útil y disminuye ligeramente la velocidad de curado. Por lo tanto, mediante la inclusión de un compuesto que contiene un grupo ácido es posible ajustar con precisión el equilibrio de la vida útil y la velocidad de curado.

- 45

- 50 Los ejemplos de compuestos que contienen grupos ácidos adecuados son ácidos carboxílicos, tal como ácido benzoico y ácido hexanoico, ácidos sulfónicos, tal como ácido dodecil sulfónico y ácido toluensulfónico, y ésteres de ácido fosfórico, tal como fosfato de dibutilo. También es posible utilizar mezclas y combinaciones de compuestos que contienen grupos ácidos diferentes. El compuesto que contiene un grupo ácido está presente en una cantidad molar igual o mayor que la base e) mencionada anteriormente. La relación molar de grupos ácido a grupos de base es de al menos 1: 1. Generalmente, la relación no excede de 15:1.

- 55 La composición de revestimiento se puede utilizar y aplicar sin un diluyente volátil, en particular cuando se utilizan aglutinantes de bajo peso molecular, opcionalmente en combinación con uno o más diluyentes reactivos.

Alternativamente, la composición de revestimiento puede comprender opcionalmente un disolvente orgánico volátil. Preferentemente, la composición de revestimiento comprende menos de 500 g/l de disolvente orgánico volátil con base en la composición total, más preferentemente menos de 480 g/l, y más preferentemente 420 g/l o menos. El contenido no volátil de la composición, normalmente denominado contenido de sólidos, preferentemente es mayor que 50% en peso con base en la composición total, más preferentemente mayor que 54% en peso, y lo más preferentemente mayor que 60% en peso.

Los ejemplos de diluyentes orgánicos volátiles adecuados son hidrocarburos, tal como tolueno, xileno, Solvesso 100, cetonas, terpenos, tal como dipenteno o aceite de pino, hidrocarburos halogenados, tal como diclorometano, éteres, tal como éter de dimetil etilenglicol, ésteres, tal como acetato de etilo, propionato de etilo, acetato de n-butilo o ésteres de éter, tal como acetato de metoxipropilo o propionato de etoxietilo. También pueden utilizarse mezclas de estos compuestos.

Si así se desea, es posible incluir uno o más de los denominados "disolventes exentos" en la composición de revestimiento. Un disolvente exento es un compuesto orgánico volátil que no participa en una reacción fotoquímica atmosférica para formar smog. Puede ser un disolvente orgánico, pero demora tanto tiempo para reaccionar con los óxidos de nitrógeno en presencia de luz solar que la Agencia de Protección Ambiental de los Estados Unidos de América considera que su reactividad es insignificante. Los ejemplos de disolventes exentos que están aprobados para su uso en pinturas y revestimientos incluyen acetona, acetato de metilo, paraclorobenzotrifluoruro (comercialmente disponible bajo el nombre Oxsol 100) y metil siloxanos volátiles. También, se encuentra bajo consideración acetato de butilo terciario como un disolvente exento.

Además de los componentes descritos anteriormente, otros compuestos pueden estar presentes en la composición de revestimiento de acuerdo con la presente invención. Tales compuestos pueden ser aglutinantes y/o diluyentes reactivos, que opcionalmente comprenden grupos reactivos que pueden estar reticulados con los compuestos con funcionalidad hidroxilo anteriormente mencionados y/o agentes de reticulación con funcionalidad isocianato. Son ejemplos de tales otros compuestos resinas de cetona, y compuestos con funcionalidad amino latente tal como oxazolidinas, cetiminas, aldiminas, y diiminas. Estos y otros compuestos son conocidos por aquellos con experiencia en la técnica y se mencionan, entre otros, en el documento US 5214086.

La composición de revestimiento puede comprender además otros ingredientes, aditivos o auxiliares comúnmente utilizados en composiciones de revestimiento, tal como pigmentos, colorantes, agentes tensioactivos, adyuvantes de dispersión de pigmentos, agentes de nivelación, agentes humectantes, agentes anti-formación de cráteres, agentes antiespumantes, agentes antipandeo, estabilizadores térmicos, estabilizadores de luz, absorbentes de luz UV, antioxidantes, y cargas.

La composición de revestimiento es muy adecuada para uso como un revestimiento claro. Un revestimiento claro está esencialmente libre de pigmentos y es transparente para la luz visible. Sin embargo, la composición de revestimiento claro puede comprender agentes de mateado, por ejemplo, agentes de mateado a base de sílice, para controlar el nivel de brillo del revestimiento.

La composición de revestimiento adecuada se puede preparar por un procedimiento que comprende mezclar un polioliol, uno o más compuestos con funcionalidad tiol, un catalizador de curado a base de metal para catalizar la reacción de adición de grupos isocianato y grupos hidroxilo y una base que tiene un valor de pKa de al menos 7, y cuya base no reacciona con grupos isocianato en una forma en la que se reduce la basicidad, para formar un módulo de aglutinante, y mezclar el módulo de aglutinante con un poliisocianato, en el que los uno o más compuestos con funcionalidad tiol están presentes en una cantidad para proporcionar una relación molar de grupos tiol sobre los átomos de metal del catalizador de curado a base de metal de 10 o mayor, y en el que la base está presente en una cantidad molar menor que la cantidad molar de grupos tiol.

Como es habitual en composiciones de revestimiento que comprenden un aglutinante con funcionalidad hidroxilo y un agente de reticulación con funcionalidad isocianato, la composición de acuerdo con la presente invención tiene una vida útil limitada. Por lo tanto, la composición se proporciona adecuadamente 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, que comprende

- i) un módulo de aglutinante que comprende un polioliol, uno o más compuestos con funcionalidad tiol, un catalizador de curado a base de metal para catalizar la reacción de adición de grupos isocianato y grupos hidroxilo, y una base que tiene un valor de pKa de al menos 7, y cuya base no reacciona con grupos isocianato en una forma en la que se reduce la basicidad, y uno o más compuestos que contienen un grupo ácido, y
- ii) un módulo de agente de reticulación que comprende un agente de reticulación de poliisocianato, en el que los uno o más compuestos con funcionalidad tiol están presentes en una cantidad para proporcionar una relación molar de grupos tiol sobre los átomos de metal del catalizador de curado a base de metal de 10 o mayor, y en el que la base está presente en una cantidad molar menor que la cantidad molar de grupos tiol, y en el que la relación molar de grupos ácido y grupos de base es de 1:1 o mayor.

Alternativamente, el kit de partes puede comprender tres componentes, que comprenden

- i) un módulo de aglutinante que comprende un polioli,
 - ii) un módulo de agente de reticulación que comprende un agente de reticulación de poliisocianato, y
 - iii) un módulo de diluyente que comprende un diluyente orgánico volátil,
- 5 iv) en los que uno o más compuestos con funcionalidad tiol, un catalizador de curado a base de metal para catalizar la reacción de adición de grupos isocianato y grupos hidroxilo, y una base que tiene un valor de pKa de al menos 7, y cuya base no reacciona con grupos isocianato en una manera en la que se reduce la basicidad, se distribuyen en los módulos i), ii) o iii), y en los que al menos uno de los módulos comprende un compuesto que contiene un grupo ácido, y en los que los uno o más compuestos con funcionalidad tiol están presentes en una cantidad para proporcionar una relación molar de grupos tiol sobre los átomos de metal del catalizador de curado a base de metal de 10 o mayor, y en los que la base está presente en una cantidad molar menor que la cantidad molar de grupos tiol, y en los que la relación molar de grupos ácidos y grupos de base es 1:1 o mayor.

15 Los componentes de la composición de revestimiento también pueden distribuirse de diferentes maneras a través de los módulos de acuerdo con lo descrito anteriormente, a condición de que los módulos exhiban la estabilidad de almacenamiento requerida. Los componentes de la composición de revestimiento que reaccionan unos con otros durante el almacenamiento, preferentemente no se combinan en un módulo.

Si se desea, los componentes de la composición de revestimiento pueden distribuirse incluso sobre más módulos, por ejemplo 4 o 5 módulos.

20 La composición de revestimiento de la invención 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 de la composición de revestimiento de la presente invención o puede ser una composición de revestimiento diferente. Las composiciones de revestimiento de la presente invención muestran utilidad particular como revestimientos claros, revestimientos base, revestimientos de acabado pigmentados, imprimaciones y cargas. Cuando la composición de revestimiento de la invención es un revestimiento claro, se aplica preferentemente sobre un revestimiento de base que imparte color y/o efecto. En ese caso, el revestimiento claro forma la capa superior de un revestimiento de laca de múltiples capas tal como el que se aplica típicamente en el exterior de los automóviles. El revestimiento de base puede ser un revestimiento de base acuosa o revestimiento de base disolvente.

30 Las composiciones de revestimiento son adecuadas para el revestimiento de objetos tal como puentes, tuberías, plantas industriales o edificios, instalaciones de petróleo y gas, o barcos. Las composiciones son particularmente adecuadas para el acabado y reacabado de automóviles y grandes vehículos de transporte, tal como trenes, camiones, autobuses y aviones.

35 Por lo tanto, la presente invención también se refiere a un procedimiento para proporcionar un revestimiento para al menos una parte de la superficie exterior de un vehículo de transporte, en el que el procedimiento comprende las etapas de aplicar una composición de revestimiento líquida de acuerdo con la presente invención a al menos una parte de la superficie exterior de un vehículo de transporte, y curar la composición de revestimiento aplicada en un intervalo de temperatura de 5 a 80 °C. La etapa de curado puede ventajosamente llevarse a cabo a temperaturas medias, por ejemplo, hasta 50 o 60°C.

40 La composición de revestimiento de la invención puede igualmente utilizarse como adhesivo. Por lo tanto, la expresión "composición de revestimiento", de acuerdo con lo utilizado en la presente también abarca composiciones adhesivas.

Ejemplos

Materias primas utilizadas

45 La solución de polioli poliacrilato tenía un contenido no volátil de 68,3% en peso de disolvente de acetato de butilo. El polímero se preparó a partir de metacrilato de hidroxilo etilo, metacrilato de butilo, metacrilato de metilo, y estireno. El índice de hidroxilo era de 140 mg KOH/g (en el contenido no volátil), el índice de acidez era de 4,5 mg KOH/g (en el contenido no volátil), PM 3520, Mn 1720 (GPC, estándar de poliestireno).

50 El polioli poliéster estaba de acuerdo con lo descrito en el Ejemplo E2 del documento WO 2007/020269 A. Tinuvin 292 es una mezcla de dos ingredientes activos de amina terciaria: bis(1,2,3,6,6-pentametil-4-piperidinil)sebacato y metil(1,2,2,6,6-pentametil-4-piperidinil)sebacato, ex BASF.

Tinuvin 1130 es un absorbedor de UV con base en benzotriazol, ex BASF

Tolonate HDT90 es un trímero con base en diisocianato de hexametileno, ex Perstorp

ES 2 711 550 T3

Vestanat T1890 es un trímero con base en diisocianato de isoforona, ex Evonik

Ejemplo 1

Preparación de un módulo de aglutinante

Un módulo de aglutinante se preparó mezclando los siguientes componentes:

Componente	pp
Solución de polioli poliacrilato	14,43
Polioli poliéster	17,06
Acetato de butilo	10,10
Solución de agentes humectantes comerciales	0,81
Tinuvin 292	0,14
Tinuvin 1130	0,34

5

Preparación de un módulo de agente de reticulación

Un módulo de agente de reticulación se preparó mezclando los siguientes componentes:

Componente	pp
Tolonate HDT90	20,04
Metil isoamil cetona	8,23
Vestanat T1890E	16,10

Preparación de un módulo de diluyente:

10 Un módulo de diluyente se preparó mezclando los siguientes componentes

Componente	pp
Acetato de butilo	6,54
Xileno	4,86
Pentaeritritol tetraquis mercapto propionato	1,11
Dilaurato de dioctilo estaño	0,32

15 Una composición de revestimiento claro se preparó mezclando los módulos. La relación molar de átomos de estaño: grupos SH: grupos de ácido: grupos de base del Ejemplo 1 era de 0,43:9,09:1,70:0,55. Los grupos de base se proporcionaron por Tinuvin 292, y el ácido grupos estaban presentes en forma de grupos de ácido carboxílico del polioli poliacrilato. La viscosidad inicial se midió utilizando una taza DIN 4. El tiempo para formar un gel se determinó a temperatura ambiente. El contenido de disolventes orgánicos volátiles estaba por debajo de 420 g/l.

El revestimiento claro se aplicó mediante pulverización a un panel de bobinas de acero revestidas y se dejó secar a temperatura ambiente (23°C). El espesor de la capa de película seca estaba entre 40 y 80 µm.

Ejemplo 2 (Comparativo)

20 Se siguió el mismo procedimiento descrito anteriormente para el Ejemplo 1. Sin embargo, la cantidad de dilaurato de dioctilo estaño era de tres veces la cantidad molar del Ejemplo 1.

ES 2 711 550 T3

Ejemplo 3

Se siguió el mismo procedimiento descrito anteriormente para el Ejemplo 1. Sin embargo, se aumentó la cantidad de base.

Ejemplo Comparativo A

- 5 Se siguió el mismo procedimiento descrito anteriormente para el Ejemplo 1. Sin embargo, no se utilizó compuesto con funcionalidad tiol.

Ejemplo Comparativo B

Se siguió el mismo procedimiento descrito anteriormente para el Ejemplo 1. Sin embargo, no se utilizó base.

Ejemplo Comparativo C

- 10 Se siguió el mismo procedimiento descrito anteriormente para el Ejemplo 1. Sin embargo, la cantidad de base se complementó con trietilamina (1,28 pp).

La Tabla 1 sintetiza los resultados. Las primeras 4 líneas indican las relaciones molares de los átomos de metal del catalizador de curado Sn, los grupos tiol del compuesto con funcionalidad tiol, el ácido y la base.

- 15 La etapa de secado de la capa de revestimientos aplicada se determinó manualmente, con 10 etapas de secado siendo discernidas:

1. El revestimiento todavía húmedo se frota fácilmente con el pulgar.
2. Al tocar el revestimiento con el pulgar, se pueden extraer hilos de pinturas.
3. El revestimiento es cohesivo, pero se daña fácilmente hasta el sustrato al frotar suavemente con el pulgar.
4. El frotado suave con el pulgar deja una marca clara.
- 20 5. El frotado suave con el pulgar apenas deja una marca. Un mechón de guata, que se haya dejado caer sobre la pintura, puede ser soplado fuera. El revestimiento es de polvo seco.
6. El frotado suave con el pulgar no deja marca. Por el frotado o empuje suave con la palma de la mano, se siente un efecto pegajoso.
- 25 7. Por el frotado o empuje suave con la palma de la mano, no se observa pegajosidad. El revestimiento está libre de pegajosidad.
8. El empuje firme con el pulgar deja una marca permanente.
9. La marca del empuje firme con el pulgar desaparece después de 1-2 minutos. El revestimiento es seco al tacto.
10. El revestimiento apenas se daña, o no se daña en absoluto, por el rascado con una uña. El revestimiento está endurecido en su totalidad.

- 30 La distinción de imagen (DOI) de películas de revestimiento claro se determinó con un aparato de DOI Byk-Gardner Wavescan al menos un día después de la aplicación del revestimiento claro. Los valores de DOI superiores indican un mejor aspecto de la película.

Tabla 1

Ejemplo	1	2	3	A	B	C
Sn	0,43	1,29	0,43	0,43	0,43	0,43
SH	9,09	9,09	9,09	0,00	9,09	9,09
Ácido	1,70	1,70	1,69	1,70	1,70	1,70
Base	0,55	0,55	1,10	0,55	0,00	13,20

ES 2 711 550 T3

Viscosidad inicial (taza Din 4, seg.)	14,4	14,6	14,3	14,6	14,6	16,6
Tiempo de gelificación (min)	> 120	> 60	> 60	<20	> 180	<20
Fase de secado después de 15 min	1	1	3	2	1	3
30	5	6	5	5	1	9
45	6	7	8	7	1	9
60	7	9	9	9	2	9
DOI	92	92	95	93	92	94
Dureza Persoz después de 1 día	162	241	98	131	229	104

5 A partir de los Ejemplos y los resultados de la Tabla 1 se puede inferir que una composición de revestimiento de acuerdo con la presente invención proporciona películas de revestimiento que tienen un buen equilibrio de propiedades, tal como buena dureza, excelente aspecto de película. Las composiciones de revestimiento son adecuadas para ser formuladas con un contenido bajo de contenido orgánico volátil con el fin de cumplir con las regulaciones actuales y futuras relativas a la emisión de tales compuestos. Los revestimientos aplicados son curables a temperatura ambiente o a temperatura de cocción baja, sin la necesidad de utilizar equipos de emisión de luz ultravioleta específicos. La composición de revestimiento presenta una vida útil suficiente después de mezclar todos los componentes. El ejemplo 1 de acuerdo con la presente invención tiene en general buenas propiedades. El ejemplo 10 2 tiene un mayor nivel de catalizador de estaño y aún exhibe una vida útil suficiente.

15 La velocidad de curado se incrementa. El ejemplo 3 demuestra el efecto de un aumento de la cantidad de base, lo que aumenta ligeramente la velocidad de curado. Se puede concluir con que el Ejemplo Comparativo B sin una base tiene una vida útil muy larga, pero tiene una velocidad de curado insuficiente. El Ejemplo Comparativo A sin un tiol forma un gel en menos de 20 minutos y, por lo tanto, tiene una vida útil insuficiente. Del mismo modo, el Ejemplo Comparativo C, en el que la base está presente en una cantidad molar mayor que la cantidad molar de grupos tiol, forma un gel en menos de 20 minutos y, por lo tanto, tiene una vida útil insuficiente.

REIVINDICACIONES

1. Una composición de revestimiento líquida no acuosa que comprende
 - a) un poliol,
 - b) un agente de reticulación de poliisocianato
 - 5 c) uno o más compuestos con funcionalidad tiol,
 - d) un catalizador de curado a base de metal para catalizar la reacción de adición de grupos isocianato y grupos hidroxilo,
 - e) una base que tiene un valor de pKa de al menos 7, y cuya base no reacciona con grupos isocianato en una forma en la que se reduce la basicidad, y
 - 10 f) uno o más compuestos que contienen grupos ácido,

en la que los uno o más compuestos con funcionalidad tiol están presentes en una cantidad para proporcionar una relación molar de grupos tiol sobre los átomos de metal del catalizador de curado a base de metal de 10 o mayor, y en la cuya base está presente en una cantidad molar menor que la cantidad molar de grupos tiol, y en la que la relación molar de grupos ácido y grupos de base es de 1:1 o mayor.
- 15 2. La composición de revestimiento de acuerdo con la reivindicación 1, en donde cuya base está presente en una cantidad molar igual o mayor que la cantidad molar de átomos de metal del catalizador de curado a base de metal.
3. La composición de revestimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en la que la composición de revestimiento es una composición de revestimiento claro.
- 20 4. Un procedimiento para preparar una composición de revestimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, que comprende la mezcla de un poliol, uno o más compuestos con funcionalidad tiol, un catalizador de curado a base de metal para catalizar la reacción de adición de grupos isocianato y grupos hidroxilo, y una base que tiene un valor de pKa de al menos 7, y cuya base no reacciona con grupos isocianato en una forma en la que se reduce la basicidad, y uno o más compuestos que contienen grupos ácido para formar un módulo de aglutinante, y mezclar el módulo de aglutinante con un poliisocianato, en el que los uno o más compuestos con funcionalidad tiol están presentes en una cantidad para proporcionar una relación molar de grupos tiol sobre los átomos de metal del catalizador de curado a base de metal de 10 o mayor, y en el que la base está presente en una cantidad molar menor que la cantidad molar de grupos tiol, y en el que la relación molar de grupos ácido y de grupos de base es 1:1 o mayor.
- 25 5. Un kit de partes para preparar una composición de revestimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores 1 a 3, que comprende
 - 30 i) un módulo de aglutinante que comprende un poliol, uno o más compuestos con funcionalidad tiol, un catalizador de curado a base de metal para catalizar la reacción de adición de grupos isocianato y grupos hidroxilo, una base que tiene un valor de pKa de al menos 7, y cuya base no reacciona con grupos isocianato en una forma en la que se reduce la basicidad, y uno o más compuestos contienen grupo ácido, y
 - 35 ii) un módulo de agente de reticulación que comprende un agente de reticulación de poliisocianato, en el que los uno o más compuestos con funcionalidad tiol están presentes en una cantidad para proporcionar una relación molar de grupos tiol sobre los átomos de metal del catalizador de curado a base de metal de 10 o mayor, y en el que la base está presente en una cantidad molar menor que la cantidad molar de grupos tiol, y en el que la relación molar de grupos ácido y grupos de base es de 1:1 o mayor.
 - 40
6. Un kit de partes para preparar una composición de revestimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores 1 a 3, que comprende
 - i) un módulo de aglutinante que comprende un poliol y una base que tiene un valor de pKa de al menos 7, y cuya base no reacciona con grupos isocianato de una forma en la que se reduce la basicidad,
 - 45 ii) un módulo de agente de reticulación que comprende un agente de reticulación de poliisocianato, y
 - iii) un módulo de diluyente que comprende un diluyente volátil orgánico, un catalizador de curado a base de metal para catalizar la reacción de adición de grupos isocianato y grupos hidroxilo, y uno o más compuestos de funcionalidad tiol, en el que los uno o más compuestos con funcionalidad tiol están presentes en una cantidad para proporcionar una relación molar de grupos tiol sobre los átomos de metal del catalizador de curado a base de metal de 10 o mayor,
 - 50

y en el que la base está presente en una cantidad molar menor que la cantidad molar de grupos tiol, y en el que al menos uno de los módulos comprende un compuesto que contiene un grupo ácido, y en el que la relación molar de grupos ácido y grupos de base es de 1:1 o mayor.

- 5
7. Un procedimiento para proporcionar un revestimiento para al menos una parte de la superficie exterior de un vehículo de transporte, en el que el procedimiento comprende las etapas de aplicar una composición de revestimiento líquida de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores 1 a 3 a al menos una parte de la superficie exterior de un vehículo de transporte, y curar la composición de revestimiento aplicada en un intervalo de temperatura de 5 a 80 °C.
- 10
8. El procedimiento de acuerdo con la reivindicación 7, en el que la composición de revestimiento líquida se aplica como un revestimiento claro en la parte superior de un revestimiento de base pigmentada.