

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 725 568**

51 Int. Cl.:

C08G 18/73 (2006.01)
C08G 18/78 (2006.01)
C08G 18/80 (2006.01)
C09D 175/04 (2006.01)
B05D 7/00 (2006.01)
C08G 18/79 (2006.01)
C08G 18/62 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **03.07.2013 PCT/EP2013/064032**
87 Fecha y número de publicación internacional: **16.01.2014 WO14009221**
96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **03.07.2013 E 13732980 (1)**
97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **20.02.2019 EP 2869941**

54 Título: **Procedimiento de revestimiento y endurecedor para pintura de poliuretano**

30 Prioridad:

09.07.2012 JP 2012153298
09.11.2012 JP 2012247541

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
24.09.2019

73 Titular/es:

COVESTRO DEUTSCHLAND AG (100.0%)
Kaiser-Wilhelm-Allee 60
51373 Leverkusen, DE

72 Inventor/es:

SHIGEMORI, TOMOKAZU y
MORITA, HIROSHI

74 Agente/Representante:

CARPINTERO LÓPEZ, Mario

ES 2 725 568 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

Procedimiento de revestimiento y endurecedor para pintura de poliuretano

[Campo técnico]

5 La presente invención se refiere a una pintura que tiene propiedades físicas excelentes tales como fuerza adhesiva alta entre películas revestidas y resistencia al agua alta en un sistema de revestimiento de doble revestimiento de horneado único en el revestimiento de placas de acero y plásticos de automóviles, electrodomésticos y similares.

[Técnica anterior]

10 En el revestimiento de placas de acero y plásticos de automóviles, electrodomésticos y similares, para el propósito de acortamiento de procedimiento de revestimiento y de ahorro de energía, existe un procedimiento de revestimiento ampliamente adoptado llamado sistema húmedo sobre húmedo, o sistema de doble revestimiento de horneado único, ocasionalmente, un sistema de triple revestimiento de horneado único. En estos sistemas de revestimiento, para el propósito de reducción de compuestos orgánicos volátiles (VOC) al mismo tiempo, para una pintura usada en una capa de revestimiento de base del sistema de doble revestimiento de horneado único y adicionalmente para una pintura usada en una capa superficial del sistema de triple revestimiento de horneado único, se usan a menudo pinturas bajas en VOC, por ejemplo, pinturas al agua.

15 Sin embargo, dado que las pinturas usadas en la capa de revestimiento de base acuosa y en la capa superficial acuosa no han alcanzado el nivel de película revestida reactiva de dos componentes en términos de rendimiento de película revestida, aparecen problemas tales como adhesividad, resistencia a disolventes y resistencia al agua pobres, así que se han requerido procedimientos para mejorar estos inconvenientes.

20 En los Documentos de Patente 1 y 2, se describe un procedimiento en el que se aplica una capa de pintura compuesta de una resina que contiene grupos hidroxilo y carboxilo y un catalizador, en forma de un revestimiento de base, a continuación, se aplica una capa de un revestimiento transparente que consiste principalmente en una resina que contiene un grupo hidroxilo y un compuesto de poliisocianato, de tal forma que el compuesto de isocianato en la pintura de revestimiento transparente penetra parcialmente en la capa de revestimiento de base para endurecer.

El Documento de Patente 3 describe que con el objetivo de un efecto similar de transferir parcialmente un compuesto de isocianato en un revestimiento transparente en un revestimiento de base, como un endurecedor del revestimiento transparente, un poliisocianato que contiene 1 % en peso o más, 70 % en peso o menos de dímero (también llamado uretdiona) de 1,6-hexametilendiisocianato (de ahora en adelante también referido como HDI) se usa en un intervalo de 1,2 a 3,0 en proporción de NCO/OH.

En los Documentos de Patente 4 y 5, se describe un procedimiento para obtener un poliisocianato dispersable en agua haciendo reaccionar poli(alcoxilquilenglicol) o un compuesto que tiene un hidrógeno activo y un grupo sulfuro con poliisocianato.

El Documento de Patente 6 desvela endurecedores de baja viscosidad que contienen trímeros de HDI.

35 El Documento de Patente 7 desvela un procedimiento para el revestimiento de un revestimiento multicapa de doble revestimiento de horneado único (húmero sobre húmedo). La segunda capa contiene un endurecedor que tiene un poliisocianato de baja viscosidad. La pintura transparente tiene una relación de NCO/OH entre 1:1,6 a 1:2,2.

[Documento de la técnica anterior]**[Documento de Patente]**

40	[Documento de Patente 1]	Publicación de Patente Japonesa No Examinada n.º: Sho 61-161179.
	[Documento de Patente 2]	Publicación de Patente Japonesa No Examinada n.º: Hei 9-271714
	[Documento de Patente 3]	Publicación de Patente Japonesa No Examinada n.º: 2001-226626
	[Documento de Patente 4]	Publicación de Patente Japonesa Examinada n.º: Hei 4-15270
	[Documento de Patente 5]	Patente Japonesa n.º: 4806511
45	[Documento de Patente 6]	Documento WO 99/07765 A1
	[Documento de Patente 7]	Documento US 5.626.917 A

[Sumario de la invención]**[Problemas que debe solucionar la invención]**

50 En el procedimiento de los Documentos de Patente 1 y 2, sin embargo, hay un caso en el que un compuesto de isocianato no penetra suficientemente para reticular un revestimiento de base, causando problemas en adhesividad entre capas de películas revestidas, resistencia a disolventes y similares. En el procedimiento del Documento de Patente 3, dado que la funcionalidad isocianato de un dímero de 1,6-hexametilendiisocianato es 2, el grado de

reticulación en la capa de película revestida es bajo, conduciendo a problemas de resistencia a disolventes inferior, resistencia al clima inferior y similares. En particular, en el caso en el que un revestimiento de base es una pintura acuosa, hay un caso en el que la penetración de isocianato es adicionalmente insuficiente en el procedimiento descrito más arriba.

- 5 Los Documentos de Patente 4 y 5 no proponen usar el poliisocianato dispersable en agua resultante para mejorar la adhesividad intercapas entre la capa de revestimiento transparente y la capa de revestimiento de base acuosa en un sistema de doble revestimiento de horneado único.

[Medios para resolver los problemas]

- 10 Los autores de la presente invención han encontrado que usando un poliisocianato específico como un endurecedor en una pintura de revestimiento transparente, el poliisocianato en el revestimiento transparente penetra bien y eficientemente en un revestimiento de base acuosa de la de la capa de abajo para reaccionar con un componente reactivo de isocianato en el revestimiento de base acuosa, así, se mejora considerablemente la fuerza adhesiva entre la capa de revestimiento transparente y la capa de revestimiento de base acuosa y se completa la presente invención.

- 15 La presente invención se refiere a un procedimiento de revestimiento definido en la reivindicación 1 y una película revestida multicapa definida en la reivindicación 5. Las realizaciones preferidas se mencionan en las reivindicaciones dependientes 2 a 4.

[Efecto de la invención]

- 20 Se mejora considerablemente la fuerza adhesiva entre una capa de revestimiento de base acuosa y una capa de revestimiento transparente y se obtienen propiedades físicas excelentes de película revestida (por ejemplo, resistencia al agua y adhesividad entre capas excelentes). Esto se piensa que es como resultado de que debido a que el poliisocianato del revestimiento transparente es hidrófilo, penetra bien y eficientemente en un revestimiento de base acuosa de la capa de abajo para reaccionar con un componente reactivo de isocianato en el revestimiento de base acuosa.

[Mejor modo para llevar a cabo la invención]

De aquí en adelante, la presente invención se describirá en detalle.

- El procedimiento de revestimiento de la presente invención es un procedimiento de revestimiento de un sistema de doble revestimiento de horneado único en el que se aplica un revestimiento de base acuosa que incluye una resina que contiene hidrógeno activo, para formar revestimiento de base, sin endurecimiento por reticulación del revestimiento de base, subsiguientemente se aplica una pintura de base transparente que incluye un endurecedor y una resina que contiene hidrógenos activos (pintura de poliuretano de reactivo de dos componentes), para formar revestimiento transparente, después el revestimiento de base y el revestimiento transparente se endurecen simultáneamente por reticulación. Este procedimiento de revestimiento se llama algunas veces un sistema húmedo sobre húmedo. El procedimiento de revestimiento de la presente invención también incluye algunos casos donde el revestimiento de base es de doble capa para ser un sistema de triple revestimiento de horneado único, o de múltiples revestimientos más que eso.

- Después de revestir un revestimiento de base, usualmente, con el fin de evitar mezcla de capas con un revestimiento transparente a aplicar más tarde, es preferible evaporar contenidos volátiles incluidos en el revestimiento de base (por ejemplo, disolvente, agua) en algún grado para secar hasta que esté seco al tacto de acuerdo con la norma JIS K 5600-1-1 o de hasta un grado de semiendurecimiento. El secado se lleva a cabo según las condiciones de aproximadamente 1 a 10 minutos (particularmente aproximadamente 3 minutos) a temperatura ambiente para un disolvente de volatilidad alta y de aproximadamente 1 a 10 minutos (particularmente aproximadamente 3 minutos) a aproximadamente 50 a 100 °C para un disolvente de baja volatilidad, o para el caso que incluye agua.

- 45 La condición de calentamiento después de revestir el revestimiento transparente es generalmente de aproximadamente 80 a 180 °C durante aproximadamente un minuto hasta tres horas (particularmente aproximadamente 10 a 60 minutos). Cuando la condición de calentamiento está restringida, dado que el endurecedor para una pintura de revestimiento transparente de la presente invención es reactiva a temperatura ambiente, el endurecimiento puede hacerse durante un largo tiempo a temperatura ambiente sin calentamiento.

- 50 La presente divulgación se refiere a un endurecimiento para un revestimiento transparente para formar una película revestida de multicapa de poliuretano y para la película revestida multicapa formada de resina de poliuretano. Los autores de la presente invención estudiaron intensamente sobre endurecedores efectivos en este procedimiento de revestimiento, como un resultado, han descubierto que seleccionando un poliisocianato específico como un endurecedor para una capa transparente, el endurecedor penetra suficientemente dentro del revestimiento de fase acuosa, se reticula adicionalmente, como resultado, la película revestida de multicapa de poliuretano obtenida puede presentar resistencia al agua y adhesividad entre capas excelentes y completaron la presente invención.

La pintura de revestimiento de base acuosa incluye una resina que contiene hidrógeno activo. La pintura de recubrimiento transparente (pintura de poliuretano de dos componentes) incluye un endurecedor y una resina que contiene hidrógeno activo.

5 Un endurecedor específico en el presente documento es un poliisocianato que satisface todas las siguientes condiciones.

El endurecedor se caracteriza porque (1) incluye un producto de reacción de (i) un derivado de 1,6-hexametilendiisocianato que incluye un trímero y que virtualmente no incluye un monómero de diisocianato e (ii) un compuesto que tiene tanto un hidrógeno activo como un grupo hidrófilo; y (2) la viscosidad a 23 °C no es más de 1.000 mPa·s cuando no se diluye con disolvente orgánico alguno.

10 En esta invención la viscosidad de endurecedor quiere decir la viscosidad de endurecedor cuando no está diluido con disolvente orgánico alguno incluso si se diluye en su uso real.

El endurecedor está compuesto principalmente de un poliisocianato derivado de monómero de HDI (monómero de diisocianato de 1,6-hexametileno) (en adelante, tal poliisocianato se llama derivado de HDI). El poliisocianato derivado de HDI es preferentemente el 60 % en peso o más en relación al endurecedor, más preferentemente el 70 % en peso o más y particularmente el 90 % en peso o más, por ejemplo, el 95 % en peso o más. Un poliisocianato derivado de monómeros de diisocianato distintos de HDI (por ejemplo, monómeros de diisocianato alifáticos o alicíclicos tales como isoforondiisocianato, dicitclohexilmetil-4,4'-diisocianato y norbornandiisocianato se puede usar también en un intervalo que satisface las condiciones del endurecedor en la presente invención.

20 Como materiales auxiliares (generalmente, no más del 30 % en peso en endurecedor) para sintetizar un poliisocianato a partir de monómeros de diisocianato, se enumeran un catalizador, un co-catalizador, un compuesto de hidrógeno activo, un terminador de reacción y otros que se usan para síntesis del poliisocianato bien conocidos en la técnica y estos se pueden usar según se necesiten.

25 Es posible mezclar un endurecedor con disolventes inertes para poliisocianato (acetato de etilo, acetato de butilo, tolueno, xileno, nafta disolvente y otros), pero es preferible no usar disolventes a partir del punto de reducción de VOC.

30 Con el fin de usar el derivado de HDI de la presente invención industrialmente, es preferible desde el punto de vista del ambiente de trabajo no incluir virtualmente monómeros de diisocianato. "No incluir virtualmente monómeros de diisocianato" quiere decir que la cantidad de monómeros de diisocianato incluidos en derivados de HDI es, según la invención, el 1 % en peso o menos, preferentemente el 0,5 % en peso o menos y particularmente el 0,25 % en peso o menos. Habitualmente, esta condición se satisface por un procedimiento de destilación para eliminar monómeros de diisocianato a presión reducida a partir de un producto en bruto obtenido después de la finalización de la reacción.

El componente principal de los derivados de HDI usados en la presente invención es un trímero de HDI. El trímero incluye una estructura de isocianurato de HDI y/o una estructura de iminoxadiazindiona de HDI.

35 El trímero de HDI en la presente invención quiere decir un poliisocianato que tiene un grupo de estructura de isocianurato formado por trimerización de HDI, o un grupo de estructura de iminoxadiazindiona que es una estructura isómera de un grupo de estructura de isocianurato. En la técnica, como un componente de poliisocianato compuesto de HDI, se han utilizado ampliamente un grupo de estructura de biuret y/o un grupo de estructura de alofanato, pero para formar estos grupos de estructura de biuret y grupo de estructura de alofanato, están implicadas la eliminación de CO₂ y/o la adición de alcoholes, así, no se refieren al trímero de HDI en la presente invención. Uretdiona es un dímero formado por adición de dimerización de HDI.

40 En la síntesis real de derivados de HDI, se produce a menudo una composición del producto secundario molecular superior que excede de un trímero. Por ejemplo, ello puede ser un pentámero o heptámero de HDI que tiene grupos isocianurato. Estos tienen una estructura de isocianurato, pero no son por supuesto un trímero, por lo tanto no caen dentro de la categoría de trímero de HDI en la presente invención.

45 Con respecto al procedimiento de producción de derivados de HDI usado en la presente invención se adopta cualquier procedimiento en la medida en que el procedimiento de producción produzca un grupo de estructura de isocianurato y/o un grupo de estructura de iminoxadiazindiona usando HDI. Por ejemplo, se enumeran los procedimientos conocidos públicamente descritos en las Publicaciones de Patente No Examinadas Japonesas n.º: Hei 11-152320 (1999), n.º: 2000-086640, en la traducción Japonesa de la Publicación de PCT n.º: 2004-534870, en la Patente de los EE. UU. n.º: 2011/0281965 y en otros documentos.

50 Como un ejemplo específico del procedimiento de producción de derivados de HDI, se enumera un procedimiento de producción (Publicación de Patente Japonesa No Examinada n.º: Hei 11-152320) caracterizado por oligomerización en presencia de catalizador de oligomerización de poli(fluoruro de hidrógeno), un procedimiento (Publicación de Patente Japonesa No Examinada n.º: 2000-086640) por trimerización en presencia de amonio cuaternario y catalizador de trimerización de fluoruro de fosfonio y un procedimiento (traducción Japonesa de la Publicación PCT n.º: 2004-534870) por trimerización en presencia de catalizador que es un compuesto similar a sal que tiene una

estructura de 1,2,3- y/o 1,2,4-triazolato.

La cantidad de trómeros de HDI en derivados de HDI es preferentemente el 55 % en peso o más en relación a los derivados de HDI. Donde una cantidad de trómeros de HDI es del 55 % en peso o más, dado que la penetración del endurecedor en una capa transparente en un revestimiento de base tiene lugar suficientemente y que la funcionalidad promedio que incluye los componentes de pentámero y heptámero es 3 o más, las propiedades físicas de la película revestida después de horneado llegan a ser suficientes.

Como un componente distinto de trómero de HDI, hay un dímero. Sin embargo, dado que el dímero (uretdiona) es difuncional, la realización de reticulación de la película revestida es pobre, la resistencia al agua, la adhesividad entre capas y similares son inferiores. Como componentes distintos de aquel, hay un poliisocianato que tiene el grupo de estructura de biuret precedente o el grupo de estructura de alofanato precedente. Como el poliisocianato con una estructura de biuret como el componente principal, la viscosidad llega a ser de 1.000 mPa·s/23 °C o más y la penetración dentro de la capa inferior (revestimiento de base) llega a ser insuficiente. Como para el poliisocianato con una estructura de alofanato como el componente principal, la viscosidad se puede reducir, pero la funcionalidad baja si se incorporan monoalcoholes, del mismo modo, como el dímero, así, la actuación de reticulación del dímero es pobre, la resistencia al agua, la adhesividad entre capas y similares son inferiores. El grado de penetración dentro de la capa de abajo también es bajo.

El endurecedor incluye adicionalmente un producto de reacción descrito anteriormente de un derivado de HDI y de un compuesto que tiene tanto un hidrógeno activo como un grupo hidrófilo. Ejemplos del grupo hidrófilo son grupo poli(alcoxilalquilenoxi) (número de carbonos de 2 a 50 por ejemplo), y/o un grupo carboxilo, un grupo sulfo y sus sales (por ejemplo, sal metálica, sal de amonio, sal de amina).

El compuesto que tiene tanto un hidrógeno activo como un grupo hidrófilo es según la presente invención un compuesto que tiene tanto un grupo que contiene hidrógeno activo como un grupo que contiene sulfo en una molécula. En particular, se usa un compuesto que tiene tanto un grupo que contiene hidrógeno activo como un grupo sulfo mostrado por la fórmula (I) siguiente.



(en la fórmula, X es un grupo amino, un grupo alquilamino, un grupo cicloalquilamino, o un grupo hidroxilo, R es un grupo hidrocarburo alifático y/o alicíclico).

El número de carbonos de un grupo alquilamino puede ser 1 a 8 y el número de carbonos de un grupo cicloalquilamino puede ser 4 a 8.

El compuesto (I) es un compuesto que tiene tanto un grupo que contiene hidrógeno activo como un grupo sulfo en una molécula. El grupo que contiene hidrógeno activo es preferentemente un grupo amino o un grupo hidroxilo. R es preferentemente un grupo hidrocarburo alifático con un número de carbonos de 1 a 8 y/o un grupo hidrocarburo alicíclico con el número de carbonos de 4 a 8.

Ejemplos del compuesto (I) incluyen ácido hidroxietano sulfónico, ácido 3-hidroxopropano sulfónico, ácido 3-hidroxipropano sulfónico divulgado en la Patente Europea n.º: 0703255 y ácido 2-(ciclohexilamino)-etanosulfónico, ácido 3-(ciclohexilamino)-propanosulfónico divulgado en la Patente Europea n.º: 1287052. Entre estos, 2-(ciclohexilamino)-etanosulfónico y 3-(ciclohexilamino)-propanosulfónico son preferibles.

En la presente invención, es preferible que el grupo sulfo del compuesto (I) y/o que se deriva de un compuesto (I) en un endurecedor se neutralice con una amina terciaria. La amina terciaria es, por ejemplo, monoaminas terciarias tales como tales como trimetilamina, trietilamina, tripropilamina, tributilamina, dimetilciclohexilamina, N-metilmorfolina, N-etilmorfolina, N-metilpiperidina y N-etilpiperidina; o diaminas terciarias tales como 1,3-bis-(dimetilamino)-propano, 1,4-bis-(dimetilamino)-butano y N,N'-dimetilpiperazina. Una amina terciaria que tiene un grupo reactivo con isocianato también es adecuada, pero una amina neutralizada, por ejemplo alcanolamina, específicamente, dimetiletanolamina, metildietanolamina, o trietanolamina es baja en basicidad, por tanto es menos preferible.

Estas aminas terciarias se usan en una cantidad tal que la proporción equivalente para un grupo sulfo es 0,2 a 2,0, preferentemente 0,5 a 1,5.

El endurecedor incluye un producto de reacción de un derivado HDI y compuesto (I), se puede usar uno en el que un grupo sulfo del compuesto (I) se ha neutralizado de antemano con una amina terciaria, o se pueden hacer reaccionar al mismo tiempo in situ un derivado de HDI, compuesto (I) y una amina terciaria. No es preferible que después de reacción de un derivado de HDI y compuesto (I), se añada una amina terciaria para neutralizar un grupo sulfo derivado de compuesto (I), debido a que hay un caso donde un grupo isocianato de HDI reacciona con el grupo sulfo y el grupo isocianato se consume innecesariamente.

La reacción de un derivado de HDI y de compuesto (I) y posiblemente con una amina terciaria se hace a 40 a 150 °C, preferentemente 50 a 130 °C, adicionalmente preferentemente 60 a 100 °C, mientras que la proporción

equivalente de grupo isocianato e hidrógeno activo se observa en un intervalo de 2:1 a 400:1, preferentemente 4:1 a 250:1, preferentemente, su reacción se lleva a cabo hasta alcanzar el contenido de isocianato calculado teóricamente. En este caso, se puede usar un catalizador, un co-catalizador, un compuesto de hidrógeno activo y un co-disolvente usado para síntesis de poliisocianato bien conocido en la técnica.

- 5 El endurecedor necesita satisfacer que la viscosidad sea no más de 1.000 mPa·s/23 °C. Generalmente, la viscosidad es preferentemente 300 a 1.000 mPa·s/23 °C.

En el caso de no satisfacer las condiciones del endurecedor en la presente invención, debido a que la funcionalidad baja, o el grado de penetración en la capa inferior que consiste en revestimiento de base acuosa es insuficiente, no se pueden obtener suficientemente la resistencia al agua de la película revestida, la adhesividad entre capas y similares.

10 Por otro lado, diversos poliisocianatos de tipo modificado distintos de un trímero y un dímero de HDI se pueden usar en un intervalo que satisface las condiciones de endurecedor de la presente invención. Se puede preparar un endurecedor que satisface las condiciones de endurecedor en la presente invención mezclando diversos poliisocianatos de tipo modificado.

- 15 La proporción de poliisocianato usada en la presente invención para una resina que contiene hidrógeno activo usada en una capa transparente es 0,9 a 2,0 en una proporción molar representada por NCO/H (grupo isocianato/hidrógeno activo) y en particular, un intervalo de 0,9 a 1,5 en proporción de NCO/H es preferible. Un intervalo de 1,0 a 1,2 en proporción molar de NCO/H es más preferible.

20 Cuando la proporción molar es menos de 0,9, dado que la cantidad de poliisocianato transferida desde un revestimiento transparente a un revestimiento de base ha llegado a ser pequeña, no se puede formar reticulación suficiente, se deterioran la resistencia al agua, la adhesividad entre capas y similares. El poliisocianato de la presente invención es alto en funcionalidad y se puede formar película de alto rendimiento con una pequeña cantidad de penetración, así no necesita proporción molar de NCO/H en exceso. Por otro lado, cuando es mayor de 2,0, tiene lugar un retardo de reactividad debido a un poliisocianato en exceso y además esto no es preferible económicamente. En la presente invención, pueden presentarse propiedades físicas suficientemente altas de película revestida por una proporción de NCO/H de 0,9 a 1,5.

La pintura de revestimiento de base acuosa incluye una resina que contiene hidrógeno activo que es preferentemente dispersable en agua y agua. Una resina usada en la pintura de revestimiento de base acuosa incluye generalmente una resina dispersable en agua que contiene un hidrógeno activo isocianato-reactivo. Como la resina dispersable en agua, se registra una resina que tiene un grupo hidrófilo tal como grupo carboxilo y grupo sulfuro y un hidrógeno activo tal como grupo hidroxilo y grupo amino. Como una resina usada en la pintura de revestimiento de base acuosa, se puede usar una resina acrílica dispersable en agua, una resina de poliéster dispersable en agua, una resina alquídica dispersable en agua, una resina de poliuretano dispersable en agua y similares, que contienen un hidrógeno activo, usadas en la técnica. En particular, es adecuada una resina acrílica que contiene grupos hidroxilo dispersables en agua. Por ejemplo, el contenido de hidrógeno activo es preferentemente 0,01 al 2 % en peso. En la presente descripción, "contenido de hidrógeno activo" quiere decir una proporción en peso (% en peso) de átomo de hidrógeno activo con respecto al peso de la resina. Generalmente, el contenido de grupo hidroxilo es del 0,1 al 15 % en peso y preferentemente del 0,2 al 10 % en peso. Generalmente, se usa una resina con un valor ácido de 0 a 60 mg de KOH/g, preferentemente 0 a 40 mg de KOH/g, un peso molecular promedio en número de 500 a 1.000.000 y preferentemente 2.000 a 300.000. En la pintura de revestimiento de base acuosa, la cantidad de agua puede ser del 10 al 90 % en base a la pintura de base acuosa.

La combinación de una resina que contiene hidrógeno activo y de una resina de melamina se pueden usar también. Como la resina de melamina, es preferible una resina de melamina eterificada con alquilo adecuada para solubilización en agua. La proporción de mezcla de una resina que contiene hidrógenos activos y una resina de melamina es preferentemente 100:3 a 100:60 en la proporción en peso de contenidos no volátiles. En una pintura de revestimiento de base acuosa, el contenido de resina que contiene hidrógenos activos en la resina completa es del 10 al 100 % en peso en base a la resina completa, en particular, es preferible del 60 al 100 % en peso.

Como la pintura de revestimiento de base acuosa, se pueden usar también una clase o más de las resinas que contienen hidrógeno activo precedentes y un poliisocianato bloqueado como un componente de pintura tipo horneado en función de las necesidades. Como poliisocianatos bloqueados, hay poliisocianatos que tienen uno cualquiera de grupos de biuret, isocianurato, uretano, uretdiona alofanato obtenidos de 1,6-hexametilendiisocianato y/o de isoforondiisocianato, que están bloqueados con oximas, lactamas, compuestos que contienen metileno activo, pirazoles y similares que son agentes bloqueantes bien conocidos, por ejemplo, los poliisocianatos pueden bloquearse con compuestos tales como 2-butanona oxima, acetoacetato de etilo, malonato de dietilo y dimetilpirazol.

55 En vista de la pintura de revestimiento de base acuosa, es preferible un grupo hidrófilo. Estos poliisocianatos bloqueados se pueden seleccionar arbitrariamente de acuerdo con las condiciones de horneado y de acuerdo con la cantidad añadida.

En el caso de usar un poliisocianato bloqueado, la proporción de la resina que contiene hidrógenos activos y de

poliisocianato bloqueado es preferentemente no más de 0,8 en la proporción molar de NCO/H efectiva. Como una pintura de revestimiento de base acuosa, se puede usar también una pintura de color sólido usando un pigmento inorgánico y orgánico usado usualmente en el campo, una pintura metálica y pintura perlina usando polvo fino metálico tal como aluminio en forma de escamas y óxido de hierro micáceo.

- 5 En una resina para pintura de revestimiento de base acuosa, con el fin de promover endurecimiento de poliisocianato transferido a partir de un revestimiento transparente y endurecimiento de poliisocianato bloqueado mezclado en una pintura de base, se puede incluir un catalizador de endurecimiento usado en el campo, por ejemplo, un compuesto metálico orgánico, éster de fosfato ácido y compuesto de amina terciaria. Estos compuestos pueden incluir, por ejemplo, dilaurato de dibutilestaño, dilaurato de dioctilina, diacetato de dibutilestaño, tetrabutildiacetoxidiestannoxano, naftenato de plomo, naftenato de cobalto, 2-etilhexanoato de plomo, 2-etilhexanoato de hierro, fosfato de monobutilo, dibutoxiéster de ácido fosfórico y trietilendiamina.

- 15 Una resina usada en una pintura de revestimiento transparente comprende una resina que contiene hidrógeno activo reactivo de isocianato. Específicamente, se registra una resina que tiene un grupo hidroxilo o un grupo amino. Se puede usar una resina acrílica, una resina de poliéster, una resina alquídica, una resina de poliuretano y similares, conteniendo un hidrógeno activo usado en la técnica. El hidrógeno activo en una resina que contiene hidrógeno activa usada en la pintura de revestimiento transparente es preferentemente un grupo hidroxilo. En particular, es adecuada una resina acrílica que contiene grupos hidroxilo. Por ejemplo, se usa una con el contenido de hidrógeno activo del 0,01 al 2 % en peso, preferentemente del 0,02 al 1 % en peso, un índice de ácido de 0 a 60 mg de KOH/g, preferentemente de 0 a 40 mg KOH/g y un peso molecular promedio en número de 500 a 50.000 preferentemente 500 a 20.000. Por ejemplo, cuando una resina que contiene hidrógenos activos tiene un grupo hidroxilo, el contenido del grupo hidroxilo es 0,1 al 15 % en peso, preferentemente 0,2 al 10 % en peso.

- 25 En la pintura de revestimiento transparente, se puede añadir un catalizador de endurecimiento usado en el campo de la misma manera que la pintura de recubrimiento de base acuosa, por ejemplo, un compuesto de metal orgánico, un éster de fosfato ácido y un compuesto de amina terciaria. La pintura de revestimiento transparente puede incluir un disolvente orgánico. La cantidad de disolvente orgánico es del 95 % en peso o menos en base a la pintura de revestimiento transparente, por ejemplo, puede ser del 10 al 90 % en peso.

- 30 El procedimiento de revestimiento no está particularmente limitado, se pueden aplicar un sistema de atomización, de revestimiento por pincel, revestimiento por rodillo, revestimiento por cuchillas de racla y similares. Entre estos, en particular, un sistema atomizador tal como revestimiento por pulverizador de asistencia neumática, revestimiento por pulverizador sin aire y revestimiento por pulverizador electrostático es preferible. Con respecto al grosor de película seca, es preferible revestir tal como para que sea de 5 a 100 μm , preferentemente de 10 a 30 μm para una capa de revestimiento de base y de 5 a 200 μm , preferentemente 20 a 80 μm para una capa de revestimiento transparente.

Un sustrato para revestirse puede ser de diversos materiales, por ejemplo, metal y resina (por ejemplo plástico).

Ejemplos

- 35 A continuación, la presente invención se explica específicamente adicionalmente por los Ejemplos, pero la presente invención de ningún modo está restringida por los Ejemplos. La representación de “%” quiere decir “% en peso” a menos que se especifique de otro modo.

La evaluación se llevó a cabo de acuerdo con los siguientes criterios para cada característica.

<Medida de contenido de trímero y dímero en derivado de HDI>

- 40 Se obtuvo por un porcentaje de área de descarga obtenido por medida por cromatografía de permeación de gel (GPC). El pico del peso molecular que corresponde a un trímero o dímero de HDI se define como trímero. Las condiciones de medida son como sigue:

- 45 Instrumento: HLC-8120GPC elaborado por Tosoh Corporation
 Columna: Shodex KF601, 602, 603 cada pieza
 Vehículo: Tetrahidrofurano
 Procedimiento de detección: Detector de índice de refracción diferencial
 Pretratamiento: El grupo NCO activo se desactivó por la reacción con metanol antes de la medida.
 Peso molecular: Reducción de propilenglicol (PPG)

<Medida de peso molecular de resina acrílica>

- 50 El peso molecular de resina acrílica se midió por el mismo procedimiento de GPC como se describe anteriormente salvo por el pretratamiento de grupo de NCO activo.

<Medida de viscosidad de endurecedor>

La viscosidad del endurecedor se midió de acuerdo con la norma DIN EN ISO 3219/A.3 a 23 °C.

<Evaluación sobre penetrabilidad de poliisocianato a partir de capa de revestimiento transparente hasta capa de revestimiento de base>

5 Un revestimiento de base y un revestimiento transparente se aplicaron secuencialmente sobre una placa de polipropileno para obtener una película revestida multicapa por un sistema de doble revestimiento de horneado único (véase el procedimiento descrito en el Ejemplo 1). La película revestida resultante se mantuvo a temperatura normal, después, se desprendió de la placa de polipropileno. En el plazo de una hora después del horneado, el espectro de absorción de infrarrojos (IR) de la película revestida del revestimiento de base sobre el lado de superficie de placa de polipropileno se midió en una altura de pico a las siguientes longitudes de onda y se calcularon proporciones de altura de picos de absorción de IR (%) de 2270 cm^{-1} a 2930 cm^{-1} y 700 cm^{-1} . Cuanto más altas son estas proporciones, más alta es la eficiencia de penetración de poliisocianato.

- Longitud de onda 2930 cm^{-1} (absorción de vibraciones en los enlaces de C–H)
- Longitud de onda 2270 cm^{-1} ((absorción de vibraciones en los enlaces del grupo isocianato –N=C=O)
- Longitud de onda 700 cm^{-1} (absorción de anillo aromático)

15 En la medida del espectro de absorción infrarroja (IR), se usó, como un instrumento, Nicolet 6700FT–IR elaborado por Thermo Fisher Scientific K. K.

Con respecto a la determinación, cuando la proporción de altura del pico (%) llega a ser no menos de 3 veces el ensayo en blanco en el que no está revestido ningún revestimiento transparente (penetrabilidad alta), ello se denota "o" y cuando es menos de tres veces el blanco (penetrabilidad baja), "x."

<Apariencia de película revestida (fase temprana)>

20 La apariencia de película revestida multicapa obtenida se midió usando un medidor de brillo (Microtrigloss, 4520) elaborado por BYK Gardner Corp. por valores de brillo a 20° y 60° en ángulo de reflexión. Adicionalmente, se evalúa por observación visual de acuerdo con los siguientes criterios.

o: La uniformidad es buena.

Δ: La uniformidad es intermedia entre "buena" y "mala".

25 x: La uniformidad es mala.

La resistencia al agua de película revestida multicapa se midió por apariencia, retención de brillo, adhesividad entre multicapas después de inmersión en agua y propiedad de falta de cohesión.

<Apariencia (resistencia en agua)>

30 Sobre una placa de polipropileno revestida por un cebador para polipropileno, se revistieron secuencialmente un revestimiento de base y un revestimiento transparente para obtener una película revestida multicapa por un sistema de doble revestimiento de horneado único (véase el procedimiento descrito en el Ejemplo 1). La placa de película revestida de polipropileno resultante se sumergió en agua cálida a 40 °C durante 240 horas y se recogió, se secó a temperatura ambiente durante 12 horas, después se evaluó la apariencia de la película revestida de multicapas por observación visual de acuerdo con los siguientes criterios.

35 o: No hay anomalía.

Δ: Se observan ampollas en general.

x: Se observan ampollas grandes en general, y/o la superficie entera no es tersa.

<Retención del brillo (resistencia en agua)>

40 La apariencia de película revestida multicapa obtenida se midió usando un medidor de brillo (Microtrigloss, 4520) elaborado por BYK Gardner Corp. por valores de brillo a 20° y 60° en ángulo de reflexión. A partir de la proporción de estos valores y de los valores de brillo obtenidos por la evaluación de <apariciencia de película revestida>, se calculó la retención de brillo en los ángulos reflectantes respectivos y se evaluó de acuerdo con los siguientes criterios.

o: Retención del brillo del 90 % o más

45 Δ: Retención del brillo del 70 % o mayor y menor del 90 %

x: Retención del brillo de menos del 70 %

<Adhesividad entre multicapas después de inmersión en agua (resistencia en agua)>

50 La película revestida evaluada por el procedimiento descrito anteriormente se cortó con una navaja multiusos tal como para alcanzar el sustrato, se hicieron 100 cuadrículas de 2 mm × 2 mm y una cinta de celofán adhesiva se unió sobre la superficie revestida. Después de que la cinta se desprendiera rápidamente a 20 °C, la superficie se evaluó de acuerdo con los siguientes criterios.

o: Las cuadrículas de película revestida permanecen en 100 piezas.

Δ: Se desprenden 1 a 10 piezas de las cuadrículas de película revestida.

x: Se desprenden 11 o más piezas de las cuadrículas de película revestida.

<Propiedad de falta de cohesión (resistencia en agua)>

5 Con respecto a la muestra después de la evaluación anteriormente descrita de adhesividad entre multicapas después de inmersión en agua, el estado de falta de las rejillas de la película revestida se evaluó de acuerdo con los siguientes criterios.

o: No se observa ninguna falta en absoluto dentro de la película revestida de base.

x: Se observa claramente falta dentro de la película revestida de base.

Para Ejemplos y Ejemplos Comparativos, se preparó de antemano cada uno de los materiales siguientes.

10 Polioli acrílico A (para revestimiento de base)

Bayhydrol A2427 (elaborado por Bayer MaterialScience AG)

Grupo hidroxilo dispersable en agua que contiene polioli acrílico, contenido no volátil al 42 %, contenido en grupo hidroxilo al 2 % (en términos de contenido no volátil), viscosidad 100 mPa·s/23 °C, pH 8–9, temperatura de transición vítrea 87 °C, peso molecular Mw/Mn = 240.000/22.000

15 Escama de aluminio (para el revestimiento de base)

EMR D5660 (elaborado por Toyo Aluminum K.K.)

Espesante (para revestimiento de base)

Viscalex HV30 (elaborado por Ciba Speciality Chemicals Inc.)

Tensioactivo A (para revestimiento de base)

20 Una mezcla de tensioactivo BYK347 (elaborado por BYK Corp.) y tensioactivo Disperlon AQ320 (elaborado por Kusumoto Chemicals, Ltd.) por 1:1

Co-disolvente (para revestimiento de base)

Butilglicol

Agente neutralizante (para revestimiento base)

25 Dimetiletanolamina

Polioli acrílico B (para revestimiento transparente)

Desmophen A870 (elaborado por Bayer MaterialScience AG)

30 Solución de acetato de butilo con contenido no volátil del 70 %, contenido en grupo hidroxilo 2,95 % tal como está, temperatura de transición vítrea 27 °C, viscosidad 3.500 mPa·s/23 °C, índice de ácido 7,5 mgKOH/g y peso molecular Mw/Mn = 3.400/1.650

Tensioactivo B (para revestimiento transparente)

BYK331 siendo tensioactivo (elaborado por BYK Corp.)

Agente de nivelación (para revestimiento transparente)

Modaflow (elaborado por Monsanto Corporation)

35 Disolvente (para revestimiento transparente)

Solución de acetato de metoxipropilo/acetato de butilo = 1/1

Ejemplo de síntesis 1

Síntesis de derivado de HDI (P-1)

40 Un matraz de tres cuellos equipado con un dispositivo de agitación se cargó con nitrógeno, 200 g de HDI se pusieron en él y se mantuvo a 60 °C. A continuación, como un catalizador, se añadió gota a gota difluoruro de hidrógeno al 50 % en isopropanol/metanol (2:1) durante 4 horas hasta que el contenido en NCO de la mezcla de reacción de manera burda llegó a ser del 43 %. A partir de ahí, la reacción se detuvo añadiendo 103 mg de dibutil fosfato. a partir de esto, se retiró el monómero de HDI por destilación en capa fina a 130 °C/20 pascales (0,2 milibares), obteniendo por lo tanto un poliisocianato transparente e incoloro con los siguientes datos.

Contenido no volátil: 100 % (no conteniendo nada de disolvente)

Contenido en NCO: 23,4 %

Viscosidad: 680 mPa·s/23 °C

Contenido en trímero: 68 % en peso

5 Contenido en monómero de HDI: 0,2 % en peso

Ejemplo de síntesis 2

Síntesis de derivado de HDI (P-2)

10 Un matraz de tres cuellos equipado con un dispositivo de agitación se cargó con nitrógeno, 1000 g de HDI se pusieron en él y se mantuvo a 60 °C. A esto, se añadieron 10 g de 1,3-butanodiol como un co-catalizador y 3 g de tri-n-butilfosfina como un catalizador. A continuación, esta mezcla se mantuvo a 60 °C y la reacción se llevó a cabo durante 4 horas para obtener una mezcla de reacción en bruto con un contenido de NCO del 40 %. La reacción se detuvo añadiendo p-toluenosulfonato de metilo de 2,8 g. Después de que la mezcla se sometiera a destilación en capa fina a 130 °C y a presión a 15 pascales (0,15 mbar), se obtuvo un poliisocianato transparente e incoloro con los siguientes datos.

15 Contenido no volátil: 100 % (no conteniendo nada de disolvente)

Contenido en NCO: 21,8 %

Viscosidad: 200 mPa·s/23 °C

Contenido en trímero: 24 % en peso

Contenido en dímero 38 % en peso

20 Contenido en monómero de HDI: 0,2 % en peso

Ejemplo de síntesis 3

Síntesis de endurecedor (H-1)

25 Un matraz de tres cuellos equipado con un dispositivo de agitación se cargó con nitrógeno y a una mezcla de 800 g de derivado de HDI (P-1) obtenido en Ejemplo de síntesis 1 con 200 g de derivado de HDI (P-2) obtenido en Ejemplo de síntesis 2, se añadieron 10 g de ácido 3-ciclohexilaminopropano sulfónico y 6 g de dimetilciclohexilamina y la reacción se llevó a cabo sometida a corriente de nitrógeno a 80 °C durante 10 horas. Después de enfriar a temperatura ambiente, se obtuvo un poliisocianato transparente e incoloro con los siguientes datos.

Contenido no volátil: 100 % (no conteniendo nada de disolvente)

Contenido en NCO: 22,6 %

30 Viscosidad: 650 mPa·s/23 °C

Contenido en trímero: 59 % en peso (en derivado de HDI)

Contenido en monómero de HDI: 0,2 % en peso

Ejemplo de síntesis 4

Síntesis de endurecedor (H-2)

35 Un matraz de tres cuellos equipado con un dispositivo de agitación se cargó con nitrógeno y a una mezcla de 400 g de grupo isocianurato conteniendo poliisocianato producido a partir de diisocianato de hexametileno, que tiene un contenido de isocianato del 21,7 % y una viscosidad de 3.000 mPa·s (23 °C) con 600 g de derivado de HDI (P-1) obtenido en Ejemplo de síntesis 1, se le añadieron 30 g de ácido 3-ciclohexilaminopropano sulfónico y 18 g de dimetilciclohexilamina y la reacción se llevó a cabo sometida a corriente de nitrógeno a 80 °C durante 10 horas. Después de enfriar a temperatura ambiente, se obtuvo un poliisocianato transparente e incoloro con los siguientes datos.

Contenido no volátil: 100 % (no conteniendo nada de disolvente)

Contenido en NCO: 21,2%

Viscosidad: 3.500 mPa·s/23 °C

45 Contenido en trímero: 58 % en peso (en derivado de HDI)

Contenido en monómero de HDI: 0,2 % en peso

Ejemplo de síntesis 5

Síntesis de endurecedor (H-3)

50 Un matraz de tres cuellos equipado con un dispositivo de agitación se cargó con nitrógeno y a poliisocianato que contiene 1.000 g de grupo isocianurato producido a partir de diisocianato de hexametileno, que tiene un contenido de isocianato de 21,7 % y una viscosidad de 3.000 mPa·s (23 °C), en lugar de un compuesto de fórmula (I), se añadieron 145 g de metoxipolietilenglicol que tiene un peso molecular promedio de 350 a temperatura ambiente

mientras se agitó. A continuación, esta mezcla se calentó a 100 °C durante 3 horas. Después de enfriar a temperatura ambiente, se obtuvo una mezcla de poliisocianato prácticamente transparente e incolora. El contenido de isocianato fue del 17,3 % y la viscosidad fue 3.050 mPa·s (23 °C). A 700 g del poliisocianato resultante, se añadieron 300 g de derivado de HDI (P-2) y se agitaron sometidos a corriente de nitrógeno a 40 °C durante 1 hora. Después de enfriar a temperatura ambiente, se obtuvo un poliisocianato transparente e incoloro con los siguientes datos.

Contenido no volátil: 100 % (no conteniendo nada de disolvente)

Contenido en NCO: 19,0%

Viscosidad: 800 mPa·s/23 °C

Contenido en trímero: 43 % en peso (en derivado de HDI)

Contenido en monómero de HDI: 0,2 % en peso

Las características de cada endurecedor tal como contenido en grupo NCO, viscosidad y composición se muestran en la Tabla 1.

Ejemplo 1

Se preparó composición de revestimiento de base BC-1 (contenido no volátil de aproximadamente el 22 %, tiempo de descarga en Ford cup n.º: 4 de 50 a 60 segundos) mostrada en la Tabla 1. Esto se revistió con pulverizador en una placa de polipropileno para que el grosor sea 15 a 20 micrómetros, después de estar a temperatura ambiente durante 3 minutos, esto se secó adicionalmente a 80 °C durante 3 minutos para obtener película revestida de revestimiento base. A continuación, se preparó la composición de revestimiento transparente CC-1 mostrada en la Tabla 4. Para esto, se mezcló endurecedor A para que la proporción molar de NCO/OH sea 1,0, obteniéndose una pintura con un contenido no volátil de aproximadamente el 50 % y tiempo de descarga en Ford cup n.º: 4 de 18 a 22 segundos. Esta pintura se revistió por pulverización sobre la película revestida de revestimiento base anteriormente descrita para que el grosor de película seca sea de aproximadamente 40 micrómetros. Después de dejarse a temperatura ambiente durante 3 minutos, esto se sometió a horneado a 100 °C durante 20 minutos. Después de enfriar hasta temperatura ambiente, la película revestida se desprendió de la placa de polipropileno.

La proporción de penetración de grupo isocianato de película revestida de revestimiento de base sobre el lado de superficie de placa de polipropileno se midió por el espectro de absorción infrarroja anteriormente descrito (de ahora en adelante, abreviado como IR) y se midió el grado de penetración de poliisocianato a partir del revestimiento transparente al revestimiento de base.

Como una prueba en blanco, la película revestida obtenida formando una película revestida de un revestimiento de base sola y secándola se sometió a la misma operación para medir la proporción de absorción de IR.

Se preparó un cebador para polipropileno mezclando una resina poliolefínica clorada comercialmente disponible con una resina de poliuretano acuosa (Dispercoll U54 elaborada por Bayer MaterialScience AG). Esto se revistió sobre una placa de polipropileno, después de dejarse a temperatura ambiente durante 3 minutos, se secó a 80 °C durante 3 minutos. A partir de ahí, por el procedimiento mostrado anteriormente, se revistieron secuencialmente un revestimiento de base y un revestimiento transparente y se sometieron a horneado, obteniéndose de este modo una película revestida objetivo. La película revestida se evaluó por apariencia, retención de brillo, adhesividad entre multicapas después de inmersión en agua y propiedad de falta de cohesión.

Ejemplos 1 a 3 y Ejemplos Comparativos 1 a 4

Se llevaron a cabo experimentos de acuerdo con el Ejemplo 1 cambiando las cargas de cada componente como se muestra en la composición de revestimiento de base, en la composición de revestimiento transparente, en la cantidad de uso de endurecedor y en la proporción molar de NCO/OH de las Tablas 2 a 3.

Los resultados se mostraron por proporción de absorción de IR, evaluación de penetrabilidad, apariencia de película revestida, retención de brillo, adhesividad entre multicapas después de inmersión en agua y propiedad de falta de cohesión en Tabla 4.

[Tabla 1]

Endurecedor	H-1	H-2	H-3	P-2
Compuesto (I)	Ácido ciclohexilaminopropanosulfónico	Ácido ciclohexilaminopropanosulfónico	Ninguno	Ninguno
Poli(alcoxilquilenglicol)	Ninguno	Ninguno	Poli(metoxietilenglicol)	Ninguno

(continuación)

Endurecedor	H-1	H-2	H-3	P-2
Contenido en grupo NCO (%)	22,5	21,2	19,0	21,8
Viscosidad (mPa·s/23 °C)	650	3.500	800	200
Contenido en trímero en derivado de HDI (%)	59	58	43	24
Contenido en HDI monómero (%)	0,2	0,2	0,2	0,2

[Tabla 2]

Composición de revestimiento de base (partes en peso)	BC-1
Poliol acrílico A	32,0
Escama de aluminio	5,7
Espesante	3,5
Tensioactivo A	0,9
Co-disolvente	7,4
Agente neutralizante	0,6
Agua sometida a intercambio iónico	47,4

5

[Tabla 3]

Composición de revestimiento transparente (partes en peso)	CC-1
Poliol acrílico B	55,0
Tensioactivo B	0,55
Agente de nivelación	0,55
Disolvente	38,6

[Tabla 4]

	Ejemplo 1	Ejemplo 2	Ejemplo 3	Ejemplo comparativo 1	Ejemplo comparativo 2	Ejemplo comparativo 3	Ejemplo comparativo 4
Endurecedor	H-1	H-1	H-1	H-1	H-2	H-3	P-2
Revestimiento de base	BC-1	BC-1	BC-1	BC-1	BC-1	BC-1	BC-1
Revestimiento transparente	CC-1	CC-1	CC-1	CC-1	CC-1	CC-1	CC-1
Proporción molar de NCO/OH de revestimiento transparente	1,0	1,2	1,5	0,7	1,0	1,0	1,0
Proporción de absorción de IR (%) a 2270 cm ⁻¹ /2930 cm ⁻¹	47	-	-	-	10	7	49
Proporción de absorción de IR (%) a 2270 cm ⁻¹ /700 cm ⁻¹	32	-	-	-	7	6	61
Evaluación de penetrabilidad	o	-	-	-	x	x	o
Fase temprana	o	o	o	o	o	o	o
Apariencia por observación visual	o	o	o	o	o	o	o
Valor de brillo a 20°	89	89	87	91	93	87	92
Valor de brillo a 60°	100	95	97	98	99	99	99
Apariencia por observación visual	o	o	o	Δ	o	Δ	Δ
Retención de brillo a 20° (%)	100	98	97	85	99	100	57
Evaluación en retención de brillo a 20°	o	o	o	Δ	o	o	x
Retención de brillo a 60° (%)	100	99	97	92	99	98	85
Evaluación en retención de brillo a 60°	o	o	o	o	o	o	Δ
Adhesividad entre multicapas después de inmersión en agua	o	o	o	o	o	o	o
Propiedad de falta de cohesión	o	o	o	o	o	o	o

5 A partir de los resultados descritos anteriormente, se sabe que los Ejemplos 1 a 3 muestran velocidad de absorción IR a una proporción molar de NCO/OH: 1,0 y resistencia al agua excelente en una proporción molar de NCO/OH de 0,9 a 1,5. En particular, los resultados muestran que, en el caso de usar un endurecedor que incluya un producto de reacción de ácido 3-ciclohexilaminopropano sulfónico y que tenga una viscosidad de no más de 1.000 mPa-s/23 °C, hay un efecto grande en mejorar la penetrabilidad de la película revestida.

10 En contraste con esto, en el Ejemplo Comparativo 1, dado que la proporción molar de NCO/OH es menos de 0,9, la resistencia al agua (apariencia por observación visual y retención de brillo) es baja. En el Ejemplo Comparativo 2, dado que la viscosidad excede de 1.000 mPa-s/23 °C, la penetrabilidad es baja. En el Ejemplo Comparativo 3, aunque la viscosidad no es más de 1.000 mPa-s/23 °C, debido a que se modifica con poli(alcoxietilenglicol) no con 3-ciclohexilaminopropano sulfónico, la penetrabilidad y la resistencia al agua (apariencia por observación visual) son bajas. En el Ejemplo comparativo 4, la penetrabilidad es alta debido a que la viscosidad no es más de 1.000 mPa-s/23 °C, pero dado que el endurecedor no incluye un producto de reacción de un compuesto que tiene tanto un hidrógeno activo como un grupo hidrófilo, la resistencia al agua (apariencia por observación visual y retención de brillo) es baja.

15 **[Aplicabilidad industrial]**

20 La presente invención se puede usar en un procedimiento de revestimiento llamado un sistema húmedo sobre húmedo, o en un sistema de doble revestimiento de horneado único en un campo de revestimiento para placas de acero y plásticos de automóviles, electrodomésticos y similares, ayuda al procedimiento de revestimiento, ahorro de energía y reducción de compuestos orgánicos volátiles (VOC). En particular, cuando se aplica a un revestimiento de base acuosa, dado que se usa un poliisocianato específico en una capa de revestimiento transparente, ello penetra eficientemente en una capa de revestimiento transparente de la capa de abajo y reacciona con un componente reactivo a isocianato en la capa de revestimiento de base acuosa, la fuerza de adhesión entre las dos capas se mejora considerablemente por lo tanto y se pueden obtener excelentes propiedades físicas de película revestida.

25

REIVINDICACIONES

1. Un procedimiento de revestimiento, que es un sistema de doble revestimiento de horneado único que comprende que sea aplicada una capa de pintura de revestimiento de base acuosa, sin su endurecimiento por reticulación, subsiguientemente sea aplicada una capa de pintura de revestimiento transparente que incluye un endurecedor y una resina que contiene hidrógeno activo sobre el revestimiento de base, después el revestimiento de base y el revestimiento transparente se endurecen simultáneamente por reticulación, **caracterizado porque** la pintura de revestimiento transparente es una pintura de poliuretano de dos componentes con una proporción molar de 0,9 a 2,0 en NCO/H, que satisface que
- 5 (1) el endurecedor incluye un producto de reacción de
- 10 (i) un derivado de 1,6-hexametilendiisocianato que incluye un trímero, en el que la cantidad de monómeros de diisocianato incluida en el derivado de 1,6-hexametilendiisocianato es del 1 % en peso o menos, y
(ii) un compuesto representado por la Fórmula (I) que tiene tanto un hidrógeno activo como un grupo hidrófilo, que es un grupo sulfo
- Fórmula (I) X-R-SO₃H
- 15 mientras que, en la Fórmula (I), X es un grupo amino, grupo alquilamino, grupo cicloalquilamino o grupo hidroxilo
y R es un grupo hidrocarburo alifático y/o alicíclico,
y el grupo sulfo se neutraliza con una amina terciaria,
- y
- 20 (2) la viscosidad del endurecedor, cuando no está diluido con disolvente orgánico alguno, no es más de 1.000 mPa·s/23 °C.
2. El procedimiento de revestimiento de la reivindicación 1, en el que el compuesto representado por la Fórmula (I) es ácido 2-(ciclohexilamino)-etanosulfónico y/o ácido 3-(ciclohexilamino)-propanosulfónico.
3. El procedimiento de revestimiento de una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 2, **caracterizado porque** la pintura de revestimiento de base acuosa es una pintura acuosa de tipo horneado que contiene un hidrógeno activo.
- 25 4. El procedimiento de revestimiento de una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, en el que la cantidad de trímeros de 1,6-hexametilendiisocianato en el derivado de 1,6-hexametilendiisocianato es del 55 % en peso o más.
5. Una película revestida multicapa compuesta de la capa de revestimiento de base y de la capa de revestimiento transparente, que se obtiene por el procedimiento de una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4.