

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 726 111**

51 Int. Cl.:

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

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **03.07.2013 PCT/EP2013/064030**  
 87 Fecha y número de publicación internacional: **16.01.2014 WO14009220**  
 96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **03.07.2013 E 13732978 (5)**  
 97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **13.02.2019 EP 2869940**

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:  
**01.10.2019**

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**

**Observaciones:**

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

ES 2 726 111 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 capas revestidas y resistencia al agua alta en un sistema de revestimiento de doble revestimiento de horneado único en el revestimiento para 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 del 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, de triple revestimiento de horneado único, por ejemplo). En estos sistemas de revestimiento, para el propósito de reducción de VOC (compuestos orgánicos volátiles) al mismo tiempo, para pinturas usadas en una capa de base y en una capa de revestimiento intermedio, se usa a menudo una pintura baja en VOC, por ejemplo, una pintura al agua.

- 15 Sin embargo, dado que las pinturas usadas en una capa de base y en una capa de revestimiento intermedio no han alcanzado el nivel de capas revestidas del tipo de reacción de dos componentes en términos de actuación 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 JP S61-161179A y JP H9-271714A, se describe un procedimiento donde 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 el revestimiento de base para endurecer.

- 25 El documento JP 2001-226626A 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.

- 30 A partir del documento US-A 5 626 917 se ha hecho conocido un procedimiento para el revestimiento de un revestimiento multicapa de doble revestimiento de horneado único (húmedo sobre húmedo). La segunda capa contiene un endurecedor que tiene un poliisocianato de baja viscosidad. Sin embargo, según la presente invención, la viscosidad del endurecedor no es necesariamente inferior a 1000 mPa·s y no debe satisfacer las otras dos condiciones enseñadas por esta técnica anterior en la relación del dímero y el trímero del isocianato. Según la  
35 presente invención, la interacción entre el revestimiento de base y el revestimiento transparente y la acción del endurecedor en el revestimiento transparente que penetra en el revestimiento de base se mejora sin aplicar las limitaciones de la técnica.

- A partir del documento WO1999/007765 A1, se ha hecho conocido un endurecedor de baja viscosidad (por ejemplo, que tiene una viscosidad de 509 mPa·s) que contiene, por ejemplo, trímeros y dímeros de HDI. Sin embargo, la  
40 presente invención enseña que las cantidades del dímero y el trímero no se satisfacen junto con una viscosidad inferior a 1000 mPa·s. El problema subyacente que ha de solucionar la presente invención fue, entre otros, hallar un endurecedor que tuviera una mejor interacción con el revestimiento de base. La solución a este problema se proporciona mediante la materia objeto reivindicada, en especial, la reivindicación 4: la baja viscosidad, el bajo contenido en dímero y el alto contenido en trímero en el endurecedor ni se ha sugerido ni es una solución obvia al  
45 problema.

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

- 50 En los procedimientos de los Documentos de Patentes 1 y 2, sin embargo, hay un caso en el que un compuesto de isocianato no penetra suficientemente para reticular un revestimiento de base y ha habido casos con problemas en adhesividad entre capas de películas revestidas, resistencia a disolventes y similares. En el procedimiento del Documento de Patente 3, dado que un dímero de 1,6-hexametilendiisocianato tiene una funcionalidad isocianato de 2, el grado de reticulación en la capa de película revestida es bajo y hay problemas tales como resistencia a disolventes, resistencia al clima inferiores y similares.

**[Medios para resolver los problemas]**

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 de la capa de abajo para reaccionar con un componente reactivo de isocianato en el revestimiento de base, así, se incrementa considerablemente la fuerza adhesiva entre la capa de revestimiento transparente y la capa de revestimiento de base y se completa la presente invención.

La realización de la presente invención es como sigue:

**[Párrafo 1]**

Un procedimiento de revestimiento, que es un sistema de doble revestimiento de horneado único, que incluye que sea aplicada una capa de pintura de revestimiento de base que incluye una resina que contiene hidrógeno activo, sin su endurecimiento por reticulación, subsiguientemente que sea aplicada una 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 (hidrógeno activo) y el endurecedor incluye un poliisocianato derivado de 1,6-hexametilendiisocianato y satisface todas las siguientes condiciones:

- 1) La cantidad de monómeros de diisocianato incluida en el poliisocianato en el endurecedor es del 1 % en peso o menos.
- 2) La viscosidad del endurecedor cuando no está diluido con disolvente orgánico alguno no es más de 1000 mPa.s/23 °C.
- 3) El contenido de trímero de 1,6-hexametilendiisocianato en el endurecedor no es menos del 60 % en peso.
- 4) El contenido de dímero de 1,6-hexametilendiisocianato en el endurecedor es menos del 10 % en peso.

**[Párrafo 2]**

El procedimiento del párrafo 1, en el que el endurecedor para la pintura de revestimiento transparente contiene no menos del 13 % en mol de anillo de iminooxadiazindiona de 1,6-hexametilendiisocianato.

**[Párrafo 3]**

El procedimiento del párrafo 1 o 2, caracterizado porque la pintura de base incluye una resina que contiene hidrógeno y un isocianato bloqueado.

**[Párrafo 4]**

Un endurecedor para una pintura de revestimiento transparente, según uno cualquiera de los párrafos 1 a 3.

**[Párrafo 5]**

Una película revestida multicapa que consiste en una capa de revestimiento de base y una capa de revestimiento transparente, que se obtiene por el procedimiento de uno cualquiera de los párrafos 1 a 3.

**[Efecto de la invención]**

La fuerza adhesiva entre una capa de revestimiento de base y una capa de revestimiento transparente está considerablemente mejorada, obteniéndose de este modo propiedades físicas excelentes (por ejemplo, resistencia a disolvente, resistencia al agua y adhesividad excelentes). Se piensa como resultado que el poliisocianato en una capa transparente penetra bien y eficazmente en un revestimiento de base presente debajo para reaccionar con un componente reactivo de isocianato en el revestimiento de base.

**[Mejor modo para llevar a cabo la invención]**

En adelante, la presente invención se explicará en detalle.

El procedimiento de revestimiento en la presente invención es un procedimiento de revestimiento de un sistema de doble revestimiento de horneado único. En el procedimiento, se aplica una pintura de revestimiento de base que incluye una resina que contiene hidrógeno activo, para formar revestimiento de base, sin endurecer por reticulación el revestimiento de base, subsiguientemente se aplica una pintura de revestimiento transparente que incluye un endurecedor y una resina que contiene hidrógeno activo (pintura de poliuretano de tipo de reacción de dos componentes), sobre el revestimiento de base para formar el revestimiento transparente, después el revestimiento de base y el revestimiento transparente están endurecidos simultáneamente por revestimiento. Este procedimiento de revestimiento se llama algunas veces un sistema húmedo sobre húmedo. En algunos casos, el revestimiento transparente se extiende en forma de doble capa para ser un sistema de triple revestimiento de horneado único, o se extiende en múltiples capas más que eso, lo que también está incluido en el procedimiento de revestimiento de la presente invención.

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 volatilizar 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 con volatilidad alta y de aproximadamente 1 a 10 minutos (particularmente aproximadamente 3 minutos) a aproximadamente 50 a 100 °C para un disolvente con volatilidad baja, o para el caso que incluye agua.

5 La condición de calentamiento después de revestir el revestimiento transparente es generalmente de aproximadamente 80 a 180 °C durante aproximadamente 1 minuto hasta 3 horas (particularmente aproximadamente 10 a 60 minutos). En el caso de que la condición de calentamiento esté restringida, dado que el endurecedor para revestir una pintura transparente de la presente invención es reactivo a temperatura ambiente, ello se puede endurecer durante un largo tiempo a temperatura ambiente sin calentamiento.

10 La presente invención, en este procedimiento de revestimiento, se refiere a un endurecedor para un revestimiento transparente para formar una película de revestimiento multicapa de poliuretano y para la película revestida de la resina de poliuretano formada. Los autores de la presente invención estudiaron intensamente sobre endurecedores efectivos en este procedimiento de revestimiento. Como resultado, ellos han descubierto que usando selectivamente un poliisocianato específico como un endurecedor para un revestimiento transparente, el endurecedor penetra  
15 suficientemente en el revestimiento de base y se reticula adicionalmente, de acuerdo con ello, la película revestida multicapa de poliuretano obtenida puede formar propiedades físicas de película revestida incluyendo adhesividad excelente y completaron la presente invención.

La pintura de revestimiento de base incluye una resina que contiene hidrógeno activo. La pintura de revestimiento  
20 transparente (pintura de uretano de dos componentes) incluye un endurecedor y una resina que contiene hidrógeno activa.

Un endurecedor específico en el presente documento es un poliisocianato que satisface todas las siguientes condiciones. El endurecedor es uno que incluye un poliisocianato derivado de 1,6-hexametilendiisocianato (HDI) solo y que puede incluir un poliisocianato derivado de un diisocianato alifático y alicíclico distinto de HDI;

1) el endurecedor no incluye virtualmente monómero de diisocianato de HDI,

25 2) la viscosidad del endurecedor cuando no está diluido con disolvente orgánico alguno no es más de 1000 mPa·s/23 °C,

3) el contenido de trímero de HDI en el endurecedor no es menos del 60 % en peso y

4) el contenido de dímero de HDI en el endurecedor es menos del 10 % en peso.

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

El endurecedor es un poliisocianato derivado de diisocianato. El endurecedor está compuesto principalmente de poliisocianato derivado de monómero de HDI. El poliisocianato sintetizado a partir de HDI está al 60 % en peso o más en relación al endurecedor, preferentemente al 70 % en peso o más, más preferentemente al 90 % en peso o más, por ejemplo, al 95 % en peso o más. Un poliisocianato derivado de monómeros de diisocianato distintos de  
35 HDI (por ejemplo, monómeros de diisocianato alifáticos o alicíclicos tales como isoforondiisocianato, dicitohexilmetil-4,4'-diisocianato y norbornandiisocianato) se puede usar en un intervalo que satisface las condiciones del endurecedor de la presente invención.

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  
40 de hidrógeno activo, un terminador de reacción y similares que se conocen en la técnica para usarse para síntesis de poliisocianato y estos se pueden usar según se necesite.

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

45 Con el fin de usar el poliisocianato de la presente invención industrialmente, es preferible desde el punto de vista de los ambientes de trabajo no incluir virtualmente monómeros de diisocianato. La cantidad de monómeros de diisocianato incluidos en poliisocianato es el 1 % en peso o menos, preferentemente el 0,5 % en peso o menos y particularmente el 0,25 % o menos. Habitualmente, esta condición se satisface por un procedimiento para eliminar monómeros de diisocianato a presión reducida a partir de un producto en bruto obtenido después de la finalización  
50 de la reacción.

El componente principal de poliisocianato usado en la presente invención es un trímero de HDI. Este trímero incluye una estructura de isocianurato de HDI, una estructura de iminooxadiazindiona de HDI, o ambas estructuras del mismo.

El trímero de HDI en la presente invención quiere decir un poliisocianato que tiene un grupo de isocianurato formado

trimerizando tres moléculas de HDI, o un grupo de estructura de iminooxadiazindiona que es una estructura isómera de un grupo de isocianurato. En la industria de revestimientos de poliuretano, como un componente de poliisocianato compuesto de HDI, se han utilizado ampliamente grupos de biuret y grupos alofanato que contienen poliisocianatos. Sin embargo, para formar estos grupos de biuret y grupos alofanato, están implicadas la eliminación de CO<sub>2</sub> y/o adición de alcoholes. Así, estos no se están refiriendo al trímero de HDI en la presente invención. La uretdiona es un dímero formado por adición de dos moléculas de HDI.

En la síntesis real de derivados de poliisocianato, se produce a menudo una composición del producto secundario molecular superior que excede de un trímero. Por ejemplo, se pueden encontrar un pentámero y un heptámero de HDI que tienen un grupo isocianurato. Estos tienen una estructura de isocianurato, pero estos no son por supuesto un trímero y no caen dentro de la categoría de trímero de HDI en la presente invención.

Como un procedimiento de producción de poliisocianato derivado de 1,6-hexametilendiisocianato (HDI) usado en la presente invención, se adopta cualquier procedimiento así como el procedimiento de producción produce un grupo de isocianurato y/o un grupo de iminooxadiazindiona usando HDI. Por ejemplo, se enumeran los procedimientos conocidos públicamente descritos en las Publicaciones de Patente Japonesa No Examinadas n.º: H11-152320, n.º: 2000-086640, en la traducción Japonesa de la Publicación de PCT n.º: 2004-534870 y en la Patente de los EE. UU. n.º: 2011/0281965.

Como un ejemplo específico del procedimiento de producción de poliisocianato, se enumera un procedimiento de producción (Publicación de Patente Japonesa No Examinada n.º: H11-152320) caracterizado por oligomerización en presencia de catalizador de oligomerización de polifluoruro 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 estructura de 1,2,3- y/o 1,2,4-triazolato.

Cuando la cantidad de trímero de HDI es del 60 % en peso o más en relación al endurecedor, la penetración de poliisocianato a partir de un revestimiento transparente a un revestimiento de base tiene lugar en forma suficiente y dado que la funcionalidad es 3, las propiedades físicas de la película revestida después del endurecimiento al calor llegan a ser suficientes.

Con respecto al endurecedor, es preferible que la cantidad de anillo de iminooxadiazindiona de HDI sea del 13 % en mol o más en relación al total del anillo de isocianurato y del anillo de iminooxadiazindiona, en particular el 25 % o más, por ejemplo del 30 al 80 % en mol. En la presente invención, se ha encontrado que en particular, la estructura de iminooxadiazindiona contribuye eficazmente a la bajada de viscosidad de endurecedor, a la mejora de penetrabilidad en la capa de abajo y a la mejora de propiedades físicas de película revestida.

El endurecedor necesita satisfacer las siguientes condiciones:

- el dímero de HDI en el endurecedor es menos del 10 % en peso y
- la viscosidad del endurecedor no es mayor de 1000 mPa·s/23 °C.

Cuando la cantidad de dímero de HDI excede del 10 % en peso en relación al endurecedor, dado que el dímero (uretdiona) es difuncional, la actuación de reticulación es pobre, son inferiores la resistencia al agua, la adhesividad entre capas y similares. En el caso de que la viscosidad exceda de 1000 mPa·s/23 °C, dado que la fracción de poliisocianato de transferencia en un revestimiento transparente llega a ser pequeña (se infiere que el poliisocianato con un peso molecular más alto evita la penetración dentro de la capa inferior), no se puede presentar actuación suficiente en resistencia al agua, adhesividad y similares.

Como un componente distinto de un trímero y de un dímero de HDI, existe el poliisocianato precedente que tiene un grupo de biuret o grupo de alofanato, así como para el poliisocianato con una estructura de biuret como un componente principal, la viscosidad llega a ser 1000 mPa·s/23 °C o más, la penetración dentro de la capa de abajo (revestimiento de base) llega a ser insuficiente. Como para el poliisocianato con una estructura de alofanato como un 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 y 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.

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

Por otro lado, diversas clases de 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. Diversas clases de poliisocianatos de tipo modificado se pueden mezclar para preparación de un endurecedor que satisface las condiciones de endurecedor de la presente invención.

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/átomo de hidrógeno activo) y en particular, un intervalo de 0,9 a 1,2 en proporción de NCO/H es preferible. Un intervalo de 1,0 a 1,2 en proporción molar de NCO/H es más preferible.

- 5 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, deteriorando de este modo resistencia al agua, adhesividad y similares. El poliisocianato de la presente invención es alto en funcionalidad y puede formar película revestida de alto rendimiento con una cantidad pequeña de penetración, así, no necesita proporción molar de NCO/H excesiva. Por otro lado, cuando la proporción molar es  
10 más de 2,0, tiene lugar un retardo de reactividad debido a un poliisocianato en exceso y además esto no es preferible económicamente. Pueden presentarse propiedades físicas suficientemente altas de película revestida por una proporción de NCO/H de 0,9 a 1,2.

- 15 La resina usada en una pintura de revestimiento comprende una resina que contiene hidrógeno activo reactivo con isocianato. Específicamente, se registra una resina que tiene un grupo hidroxilo o un grupo carboxilo. Se puede usar una resina acrílica, una resina de poliéster, una resina alquídica, una resina de poliuretano y similares que tienen hidrógeno activo que se usa en la técnica. En particular, desde el punto de vista de la reducción de VOC, es adecuada una resina acrílica que contiene grupo hidroxilo dispersable en agua. Por ejemplo, el contenido de hidrógeno activo es preferentemente 0,01 al 2 % en peso. En la presente Descripción, "contenido de hidrógeno  
20 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 preferentemente 2.000 a 300.000.

- 25 La combinación de estas resinas y 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 estas resinas que contienen hidrógeno activo y una resina de melamina es preferentemente 100:3 a 100:60 en la proporción en peso de contenidos no volátiles.

- 30 Como una pintura de base, se usa una resina que contiene hidrógeno activo sola, o una pintura de un componente en uso concomitante con un poliisocianato bloqueado, según se necesite. Como los poliisocianatos bloqueados, hay poliisocianatos que tienen uno cualquiera de grupos de biuret, isocianurato, uretano, uretdiona y alofanato obtenidos a partir de 1,6-hexametilendiisocianato y/o isoforondiisocianato que están bloqueados con agentes bloqueantes bien conocidos tales como oximas, lactamas, metileno activo, compuestos pirazoles, por ejemplo, pueden bloquearse con compuestos tales como 2-butanona oxima, acetoacetato de etilo, malonato de dietilo y dimetilpirazol. Estos poliisocianatos bloqueados se pueden seleccionar arbitrariamente de acuerdo con las condiciones de  
horneado.

- 35 En el caso de usar un poliisocianato bloqueado, la proporción de resina que contiene hidrógeno activo y de poliisocianato bloqueado es preferentemente no más de 0,8 en una proporción molar de NCO/H efectiva. Como una pintura de revestimiento de base, se puede usar una pintura de color sólido usando un pigmento inorgánico y orgánico usado usualmente en el campo y también un pigmento metálico y un pigmento perlino usando polvo fino metálico tal como aluminio en forma de escamas y óxido de hierro micáceo.

- 40 Como una resina para pintura de revestimiento de base, 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 usar un catalizador de endurecimiento usado en el campo, por ejemplo, un compuesto metálico orgánico, éster de fosfato ácido y compuesto de amina terciaria. Como estos compuestos, se pueden usar, por ejemplo, dilaurato de dibutilestaño, dilaurato de dioctilina, diacetato de dibutilestaño,  
45 tetrabutildiacetoxidiestannoxano, naftenato de plomo, naftenato de cobalto, 2-etilhexanoato de plomo, 2-etilhexanoato de hierro, fosfato de monobutilo, dibutoxiéster de ácido fosfórico, trietilendiamina y similares.

- Una resina usada en una pintura de revestimiento transparente que contiene hidrógeno activo de reactivo de isocianato. Específicamente, se registra una resina que tiene un grupo hidroxilo o un grupo carboxilo. Se puede usar una resina acrílica, una resina de poliéster, una resina alquídica, una resina de poliuretano y similares conteniendo  
50 hidrógeno activo usado en la técnica. El hidrógeno activo en una resina que contiene hidrógeno activo usada en una 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, 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  
55 hidrógeno activo tiene un grupo hidroxilo, el contenido del grupo hidroxilo es 0,1 al 15 % en peso y preferentemente 0,2 al 10 % en peso.

Se puede añadir un catalizador de endurecimiento usado en el campo de la misma manera que una pintura de base, por ejemplo, un compuesto de metal orgánico, un éster de fosfato ácido y un compuesto de amina terciaria.

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

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

### Ejemplos

10 A continuación, la presente invención se explicará más específicamente mediante Ejemplos, pero la presente invención no está restringida de ningún modo por los Ejemplos. La representación de “%” quiere decir “% en peso” si no se especifica otra cosa.

El procedimiento de evaluación se llevó a cabo de acuerdo con los siguientes criterios para evaluar cada característica.

#### <Medida de contenido de trímero y dímero de HDI en poliisocianato>

15 Se obtuvo por 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 o dímero. Las condiciones de medida son como sigue:

Aparato de medida: HLC-8120GPC (fabricado por Tosoh Corporation)

Columna: Shodex KF601, 602, 603 cada pieza

20 Vehículo: Tetrahidrofurano

Procedimiento de detección: Refractómetro diferencial

Pretratamiento: El grupo NCO activo se desactivó por la reacción con metanol antes de la medida.

Peso molecular: Reducción de PPG (polipropilenglicol)

#### <Medida de peso molecular de resina acrílica>

25 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.

#### <Determinación cuantitativa de anillo de isocianurato y de anillo de iminoxadiazindiona en poliisocianato>

30 Se llevó a cabo la determinación cuantitativa por espectroscopía de RMN (RMN de  $^{13}\text{C}$ ), observando una región absorbente específica para la estructura de anillo. Como un aparato de medida, se usó DPX400 elaborado por Bruker Corp. Ello se hizo a una frecuencia de 100 MHz usando una muestra de aproximadamente el 50 % en  $\text{CDCl}_3$  seco. Como una referencia de frecuencia, se usaron 77,0 ppm de disolvente ( $\text{CDCl}_3$ ). Los datos de cambio químico en un compuesto objetivo se citan a partir de documentos (véanse documento Die Angewandte Makromolekulare Chemie 1986, 141, 173-183 y documentos citados allí), o se obtienen por la medida de sustancias modelo. El resultado se expresa como la proporción molar (% en mol) de anillo de isocianurato y anillo de iminoxadiazindiona.

35

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

40 Una pintura de revestimiento transparente está revestida sobre el revestimiento de base que está aplicado en una placa de polipropileno. Esto se somete a horneado con calor, la película de revestimiento resultante se mantiene a temperatura normal, después se desprende de la placa de polipropileno. En el plazo de una hora después del horneado con calor, 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 de las siguientes longitudes de onda y se calcularon proporciones de altura de picos de absorción de IR (%) respectivas de 2270  $\text{cm}^{-1}$  en relación a 2930  $\text{cm}^{-1}$  y 700  $\text{cm}^{-1}$ . Cuanto más altas son estas proporciones, más alta se muestra la eficiencia de penetración de poliisocianato.

45

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

- Longitud de onda  $700\text{ cm}^{-1}$  (absorción de anillo aromático)

En la medida del espectro de absorción de infrarrojos (IR), un aparato de medida usado fue Nicolet 6700FT-IR elaborado por Thermo Fisher Scientific Inc.

- 5 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 estaba revestido ningún revestimiento transparente (penetrabilidad alta), ello se denota "o", cuando es menos de tres veces el blanco (penetrabilidad baja), "x."

#### <Apariencia de película revestida>

La apariencia de película revestida obtenida se evaluó a simple vista de acuerdo con los siguientes criterios.

- o: la uniformidad es buena.
- 10  $\Delta$ : la uniformidad es intermedia entre "buena" y "mala".
- x: la uniformidad es mala.

#### <Adhesividad de resistencia al agua entre capas>

- 15 Una placa de película revestida de polipropileno (véase el Ejemplo 1) obtenida revistiendo el cebador por polipropileno después se sometió a horneado con calor de revestimiento transparente en agua cálida de  $40\text{ }^{\circ}\text{C}$  durante 240 horas y se recogió, se secó a temperatura ambiente durante 12 horas. La película de revestimiento se cortó con una navaja multiusos tal como para alcanzar la superficie de sustrato y se hicieron 100 cuadrículas de  $2\text{ mm} \times 2\text{ mm}$  de tamaño y una cinta de celofán adhesiva se unió en la superficie revestida, después la cinta se desprendió rápidamente a  $20\text{ }^{\circ}\text{C}$ , la superficie revestida se evaluó por los siguientes criterios.

- o: las cuadrículas de película revestida siguen siendo 100.
- 20  $\Delta$ : 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>

- 25 Con respecto a la muestra después de la evaluación anteriormente descrita de adhesividad entre capas de resistencia al 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.

#### **Poliol acrílico A (para revestimiento de base)**

- 30 Bayhydrol A2427 (elaborado por Bayer MaterialScience AG)

Grupo hidroxilo del tipo de dispersión en agua que contiene poliol acrílico, contenido no volátil al 42 %, contenido en grupo hidroxilo al 2 % (en términos de contenido no volátil), viscosidad  $100\text{ mPa}\cdot\text{s}/23\text{ }^{\circ}\text{C}$ , pH 8–9, temperatura de transición vítrea  $87\text{ }^{\circ}\text{C}$ , peso molecular  $M_w/M_n = 240000/22000$

#### **Resina de melamina (para revestimiento de base)**

- 35 Cymel 327 (elaborado por Cytec Industries, Inc.), resina de melamina eterificada con metilo.

#### **Isocianato A bloqueado (para revestimiento de base)**

Desmodur BL3475 (elaborado por Bayer MaterialScience AG)

- 40 El isocianato bloqueado obtenido por poliisocianato compuesto de HDI e IPDI (isoforondiisocianato) con un compuesto de metileno activo, solución de disolvente de nafta/acetato de butilo con contenido no volátil del 75 %, velocidad de isocianato bloqueado al 8,2 %, viscosidad  $1000\text{ mPa}\cdot\text{s}/23\text{ }^{\circ}\text{C}$

#### **Escama de aluminio (para el revestimiento de base)**

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

**Modificador de viscosidad (para revestimiento de base)**

Viscalex HV30 (elaborado por Ciba Speciality Chemicals Inc.)

**Tensioactivo A (para revestimiento de base)**

5 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)**

Dimetiletanolamina

10 **Poliol acrílico B (para revestimiento transparente)**

Desmophen A870 (elaborado por Bayer MaterialScience AG)

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 3500 mPa·s/23 °C, índice de ácido 7,5 mg KOH/g, peso molecular Mw/Mn = 3400/1650

15 **Tensioactivo B (para revestimiento transparente)**

BYK331 siendo tensioactivo (elaborado por BYK Corp.)

**Agente de nivelación (para revestimiento transparente)**

Modaflow (elaborado por Monsanto Corporation)

**Disolvente (para revestimiento transparente)**

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

**Ejemplo de formación 1**

**Síntesis de endurecedor A:**

25 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 solución 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 con los siguientes datos.

30 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

Contenido en dímero: 4,0 % en peso

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

35 Proporción molar de anillo de isocianurato y de anillo de iminoxadiazindiona: 55:45

**Ejemplo de formación 2**

**Síntesis de endurecedor B:**

**A. Preparación de solución de catalizador**

40 Se añadió 2-etilhexanol de 600 g a 100 g de solución al 40 % de hidróxido de N,N,N-trimetil-N-bencil-amonio en metanol y se agitó. A continuación, el metanol se retiró a presión reducida de un aspirador con grifo a 30–40 °C mientras que la solución se agitó suficientemente. A esta solución concentrada, se añadió 2-etilhexanol ajustando la concentración de catalizador a aproximadamente el 0,5 %.

**B. Síntesis a partir de HDI**

45 Un matraz de tres cuellos equipado con un dispositivo de agitación se cargó con nitrógeno, 3200 g de HDI se pusieron en él y se mantuvo a 60 °C. A continuación, la solución de catalizador anteriormente descrita de 32 g se

añadió gota a gota durante 30 minutos. A continuación, la agitación se continuó durante 2 horas manteniendo la temperatura a 60 a 65 °C. El contenido de NCO de un producto en bruto en este momento fue del 43,8 %. Después, la reacción se detuvo añadiendo 0,32 g de solución al 25 % de fosfato de dibutilo en HDI. Después de que el líquido se enfrió a temperatura ambiente, el HDI no reaccionado se eliminó por destilación en capa fina a 130 °C/20 pascales (0,2 milibares), obteniéndose de este modo un poliisocianato con los siguientes datos.

5  
10  
Contenido no volátil: 100 % (no conteniendo nada de disolvente)  
Contenido de grupo NCO: 23,0%  
Viscosidad: 1200 mPa·s/23 °C  
Contenido en monómero de HDI: 0,2 % en peso  
Contenido en trímero: 67 % en peso  
Contenido en dímero: 0,5 % en peso  
Proporción molar de anillo de isocianurato y de anillo de iminooxadiazindiona: 95:5

### Ejemplo de formación 3

#### Síntesis de endurecedor C:

15 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, sufrió reacción 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 a ella. Esto se sometió a destilación en capa fina a 130 °C y a una presión de 15 pascales (0,15 mbar), obteniéndose de este modo un poliisocianato con los siguientes datos.

20  
25  
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  
Contenido en monómero de HDI: 0,2 % en peso  
Proporción molar de anillo de isocianurato y de anillo de iminooxadiazindiona: 70:30

### Ejemplo de formación 4

Los endurecedores D a H se prepararon como sigue.

30 Preparación de endurecedor D: endurecedor A y endurecedor C se mezclaron en proporción de peso de 85:15.  
Preparación de endurecedor E: endurecedor A y endurecedor C se mezclaron en proporción de peso de 75:25.  
Preparación de endurecedor F: endurecedor A y endurecedor B se mezclaron en proporción de peso de 50:50.  
Preparación de endurecedor G: endurecedor A y endurecedor B se mezclaron en proporción de peso de 25:75.  
Preparación de endurecedor H: endurecedor A y endurecedor B se mezclaron en proporción de peso de 15:85.

### Ejemplo de formación 5

#### Síntesis de endurecedor I (poliisocianato de tipo modificado por alofanato de HDI):

Un matraz de tres cuellos equipado con un dispositivo de agitación se cargó con nitrógeno, 302 g de HDI se pusieron en él y se mantuvo a 60 °C. Para esto, se añadieron 13,3 g de 1-butanol y se agitaron a 60 °C durante 1 hora.

40 A continuación, la temperatura de una mezcla de reacción en bruto se elevó a 90 °C, a la mezcla de reacción de 90 °C, se añadieron 0,214 g de solución al 4,4 % de hidróxido de N,N,N-trimetil-N-bencil-amonio en 2-butanol. Cuando la mezcla de reacción alcanzó contenido de NCO del 35 %, la reacción se detuvo añadiendo di(2-etilhexil)fosfato de 0,21 g. El monómero no reaccionado se retiró por destilación en capa fina a 130 °C y a una presión de 15 pascales (0,15 mbar), obteniéndose por lo tanto un poliisocianato con los siguientes datos.

45  
Contenido no volátil: 100 % (no conteniendo nada de disolvente)  
Contenido en NCO: 20,0%  
Viscosidad: 500 mPa·s/23 °C  
Contenido en monómero de HDI: 0,2 % en peso

### Ejemplo de formación 6

50 Endurecedor J (poliisocianato de tipo modificado con biuret HDI)

Desmodur N3200 elaborado por Bayer MaterialScience AG  
 Contenido no volátil: 100 % (no conteniendo nada de disolvente)  
 Contenido de grupo NCO: 23,0%  
 Viscosidad: 2500 mPa·s/23 °C  
 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 las Tablas 1, 2.

**Ejemplo 1**

Se preparó composición de revestimiento de base BC-1 (contenido no volátil de aproximadamente el 22 %, viscosidad de Ford cup n.º: 4 de 50 a 60 segundos) mostrada en la Tabla 3. Esto se revistió con pulverizador en una placa de polipropileno para que el grosor sea 15 a 20 micrómetros, después de ello se dejó reposar a temperatura ambiente durante 3 minutos, esto se secó adicionalmente a 80 °C durante 3 minutos para obtener película revestida del revestimiento de base. A continuación, se preparó la composición de revestimiento transparente CC-1 (CC-1 y endurecedor de cantidad predeterminada se mezclaron para proporcionar contenido no volátil de aproximadamente el 50 % y viscosidad de Ford cup n.º: 4 de 18 a 22 segundos) mostrada en la Tabla 4. Para esto, el endurecedor A se mezcló para que la proporción molar de NCO/OH sea 0,9 y la mezcla se revistió con pulverizador en la película revestida del revestimiento de base obtenido anteriormente para que el grosor de película seca sea aproximadamente 40 micrómetros. Después de dejarse reposar 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 NCO de la película revestida de revestimiento de base sobre el lado de superficie de placa de polipropileno se midió por el procedimiento de espectro de infrarrojos anteriormente descrito (abreviado de ahora en adelante como IR) y se midió el grado de penetrabilidad de poliisocianato desde el revestimiento transparente hasta el revestimiento de base.

Como una prueba en blanco, la película revestida obtenida formando y secando un revestimiento de base solo 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, se dejó reposar aún a temperatura ambiente durante 3 minutos y 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 una película revestida objetivo. Esta película revestida se evaluó por apariencia, adhesividad entre capas resistentes al agua y propiedad de falta de cohesión.

**Ejemplos 2 a 10 y Ejemplos Comparativos 1 a 6**

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 cantidad de uso de endurecedor y en la proporción molar de NCO/OH de las Tablas 5, 6 y 7.

Los resultados se muestran por proporción de absorción de IR, evaluación de penetrabilidad, apariencia de película revestida, adhesividad entre capas de resistencia al agua de las Tablas 5, 6 y 7.

[Tabla 1]

Endurecedor	A	B	C	D	E
Contenido en grupo NCO (%)	23,4	23,0	21,8	23,2	23,0
Viscosidad (mPa·s/23°C)	680	1200	200	580	530
Contenido en monómero HDI (%)	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2
Contenido en trímero (%)	68	67	24	61	57
Contenido en dímero (%)	4,0	0,5	38	9,1	12,5
% en mol de grupo iminoxadiazindiona *	45	5	30	43	41

\* Proporción molar en % de grupo iminoxadiazindiona frente al total de grupo isocianurato y grupo iminoxadiazindiona

[Tabla 2]

Endurecedor	F	G	H	I (Modificado por alofanato)	J (Modificado por biuret)
Contenido en grupo NCO (%)	23,2	23,1	23,1	20,0	23,0
Viscosidad (mPa·s/23° C)	870	960	1050	450	2500

(continuación)

Endurecedor	F	G	H	I (Modificado por alofanato)	J (Modificado por biuret)
Contenido en monómero de HDI (%)	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2
Contenido en trímero (%)	68	67	67	-	-
Contenido en dímero (%)	2,3	1,4	1,0	-	-
% en mol de grupo iminooxadiazindiona*	25	15	11	-	-
* Proporción molar en % de grupo iminooxadiazindiona frente al total de grupo isocianurato y grupo iminooxadiazindiona - : No medido o no evaluado					

[Tabla 3]

Composición de revestimiento de base (partes en peso)	BC-1	BC-2
Poliol acrílico A	32,0	32,0
Resina de melamina	2,5	0,0
Isocianato A bloqueado	0,0	4,8*
Escama de aluminio	5,7	5,7
Modificador de viscosidad	3,5	3,5
Tensioactivo A	0,9	0,9
Co-disolvente	7,4	7,4
Agente neutralizante	0,6	0,6
Agua pura	47,4	45,1
* Proporción molar de NCO/OH de poliol acrílico A e isocianato A bloqueado es 0,6.		

[Tabla 4]

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 5]

	Ejemplo 1	Ejemplo 2	Ejemplo 3	Ejemplo comparativo 1	Ejemplo comparativo 2	Ejemplo comparativo 4
Endurecedor	A	A	A	B	C	D
Composición de revestimiento de base	BC-1	BC-1	BC-1	BC-1	BC-1	BC-1
Composición de revestimiento transparente	CC-1	CC-1	CC-1	CC-1	CC-1	CC-1
Cantidad de uso de endurecedor*	15,3	17,0	20,4	17,4	18,7	17,6
Proporción molar de NCO/OH de composición de revestimiento transparente	0,9	1,0	1,2	1,0	1,0	1,0
Proporción de absorción de IR (%) 2270 cm <sup>-1</sup> /2930 cm <sup>-1</sup>	30	38	41	10	49	42
Proporción de absorción de IR (%) 2270 cm <sup>-1</sup> /700 cm <sup>-1</sup>	35	40	41	9	61	47
	Ejemplo 1	Ejemplo 2	Ejemplo 3	Ejemplo comparativo 1	Ejemplo comparativo 2	Ejemplo comparativo 4
Evaluación de penetrabilidad	o	o	o	x	o	o

(continuación)

	Ejemplo 1	Ejemplo 2	Ejemplo 3	Ejemplo comparativo 1	Ejemplo comparativo 2	Ejemplo comparativo 4
Endurecedor	A	A	A	B	C	D
Apariencia de película revestida	○	○	○	○	Δ	○
Adhesividad de resistencia al agua entre capas	○	○	○	×	×	○
Propiedad de falta de cohesión	○	○	○	×	×	○

\* : Cantidad de uso de endurecedor relativa a 94,7 partes de composición de revestimiento transparente CC-1

[Tabla 6]

	Ejemplo 5	Ejemplo comparativo 3	Ejemplo 6	Ejemplo 7	Ejemplo 8	Ejemplo comparativo 4
Endurecedor	D	E	F	G	G	H
Composición de revestimiento de base	BC-1	BC-1	BC-1	BC-1	BC-1	BC-1
Composición de revestimiento transparente	CC-1	CC-1	CC-1	CC-1	CC-1	CC-1
Cantidad de uso de endurecedor*	21,1	17,7	17,6	17,7	21,2	17,7
Proporción molar de NCO/OH de composición de revestimiento transparente	1,2	1,0	1,0	1,0	1,2	1,0
Proporción de absorción de IR (%) 2270 cm <sup>-1</sup> /2930 cm <sup>-1</sup>	-	42	-	24	-	16
Proporción de absorción de IR (%) 2270 cm <sup>-1</sup> /700 cm <sup>-1</sup>	-	50	-	27	-	17
Evaluación de penetrabilidad	-	○	-	○	-	×
Apariencia de película revestida	○	○	○	○	○	○
Adhesividad de resistencia a agua entre capas	○	×	○	○	○	×
Propiedad de falta de cohesión	○	×	○	○	○	×

\* : Cantidad de uso de endurecedor relativa a 94,7 partes de composición de revestimiento transparente CC-1  
- : No medido o no evaluado

[Tabla 7]

	Ejemplo comparativo 5	Ejemplo comparativo 6	Ejemplo 9	Ejemplo 10	Blanco
Endurecedor	I	J	A	D	-
Composición de revestimiento de base	BC-1	BC-1	BC-2	BC-2	BC-1
Composición de revestimiento transparente	CC-1	CC-1	CC-1	CC-1	-
Cantidad de uso de endurecedor*	20,4	17,7	17,0	17,6	-
Proporción molar de NCO/OH de composición de revestimiento transparente	1,0	1,0	1,0	1,0	-

(continuación)

	Ejemplo comparativo 5	Ejemplo comparativo 6	Ejemplo 9	Ejemplo 10	Blanco
Proporción de absorción de IR (%) 2270 cm <sup>-1</sup> /2930 cm <sup>-1</sup>	3	7	40	43	7
Proporción de absorción de IR (%) 2270 cm <sup>-1</sup> /700 cm <sup>-1</sup>	3	8	44	44	6
Evaluación de penetrabilidad	x	x	o	o	-
Apariencia de película revestida	Δ	o	o	o	-
Adhesividad de resistencia al agua entre capas	x	x	o	o	-
Propiedad de falta de cohesión	x	x	o	o	-
* : Cantidad de uso de endurecedor relativa a 94,7 partes de composición de revestimiento transparente CC-1 - : No medido o no evaluado					

5 A partir de los resultados descritos anteriormente, se sabe que los Ejemplos 1 a 8 muestran proporción de absorción de IR alta, adhesividad excelente entre capas de resistencia al agua y propiedad de falta de cohesión por encima de la proporción molar de NCO/OH de 0,9 a 1,2. En particular, en el caso de usar un endurecedor que contenga no menos del 13 % molar de grupo iminooxadiazindiona, se ha mostrado que hay un efecto grande para bajar la viscosidad de endurecedor y mejorar la penetrabilidad para la película revestida. En los Ejemplos 9, 10, en la composición en la que un isocianato bloqueado se usa en un revestimiento de base, se ha garantizado el mostrar una actuación excelente de la película revestida.

10 En contraste con esto, en los Ejemplos comparativos 1, 4, dado que la viscosidad excede de 1000 mPa·s/23 °C y que el poliisocianato que tiene un grupo iminooxadiazindiona en trímero es menos del 13 % molar, la penetrabilidad es baja y no se obtiene suficiente adhesividad entre capas de resistencia al agua. En los Ejemplos comparativos 2, 3, aunque la penetrabilidad es alta, el trímero de endurecedor es menos del 60 % y el dímero está contenido superando el 10 %, así, no se obtiene suficiente adhesividad entre capas de resistencia al agua. En los Ejemplos comparativos 5, 6, el tipo modificado de poliisocianato es un endurecedor diferente de aquel de la presente invención y en ambos, la penetrabilidad es baja y no se obtiene suficiente adhesividad entre capas de resistencia al agua.

**[Aplicabilidad industrial]**

20 La presente invención se puede usar en un procedimiento de revestimiento llamado un sistema mojado sobre mojado, o en 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 del compuesto orgánico volátil (VOC). Dado que se usa un poliisocianato específico en una capa de pintura de revestimiento transparente, ello penetra eficientemente en una capa de pintura de revestimiento de base de la capa de abajo, reacciona con un componente reactivo de isocianato en la capa de pintura de revestimiento de base, así, la fuerza adhesiva entre dos capas se incrementa considerablemente y se pueden formar propiedades físicas excelentes de película de revestimiento.

**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 que incluye una resina que contiene hidrógeno activo, 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 (hidrógeno activo) y el endurecedor es uno que incluye un poliisocianato derivado de 1,6-hexametilendiisocianato, que satisface todas las siguientes condiciones:
- 5
- 10        1) la cantidad de monómeros de diisocianato incluida en el poliisocianato en el endurecedor es del 1 % en peso o menos,  
          2) la viscosidad del endurecedor cuando no está diluido con disolvente orgánico alguno no es más de 1000 mPa·s/23 °C,  
          3) el contenido de trímero de 1,6-hexametilendiisocianato en el endurecedor no es menos del 60 % en peso y  
15        4) el contenido de dímero de 1,6-hexametilendiisocianato en el endurecedor es menos del 10 % en peso.
2. El procedimiento de la reivindicación 1, en el que el endurecedor para la pintura de revestimiento transparente contiene no menos del 13 % en mol de anillo de iminooxadiazindiona de 1,6-hexametilendiisocianato.
3. El procedimiento de la reivindicación 1 o 2, **caracterizado porque** la pintura de base incluye una resina que contiene hidrógeno activo y un isocianato bloqueado.
- 20        4. Un endurecedor para una pintura de revestimiento transparente, según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3.
5. Una película revestida multicapa que consiste en una capa de revestimiento de base y una capa de revestimiento transparente, que se obtiene por el procedimiento de una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3.