

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 746 155**

51 Int. Cl.:

C09D 183/02 (2006.01)

C09D 167/02 (2006.01)

C09D 175/06 (2006.01)

C08L 67/02 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **24.08.2016 PCT/EP2016/069984**

87 Fecha y número de publicación internacional: **30.03.2017 WO17050511**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **24.08.2016 E 16757226 (2)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **17.07.2019 EP 3353251**

54 Título: **Composición termoendurecible, método de acabado con pintura y método para producir artículos pintados**

30 Prioridad:

25.09.2015 JP 2015188883

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

04.03.2020

73 Titular/es:

**AKZO NOBEL COATINGS INTERNATIONAL B.V.
(100.0%)**

**Velperweg 76
6824 BM Arnhem, NL**

72 Inventor/es:

**MIZUTANI, HIROKI;
TSUJITA, TAKAHIRO;
KOHASHI, TAICHIRO;
NISHIDA, NOBUHIRO y
MIYABE, KOJI**

74 Agente/Representante:

LEHMANN NOVO, María Isabel

ES 2 746 155 T3

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

DESCRIPCIÓN

Composición termoendurecible, método de acabado con pintura y método para producir artículos pintados

5 [Campo tecnológico]

La presente invención se refiere a una composición termoendurecible que es ideal para su uso para pinturas de acabado en diversos campos, especialmente en la producción de lámina de acero pintada, que no produce sustancias dañinas tales como formaldehído, tiene una excelente trabajabilidad y excelente resistencia a las manchas, a un método de acabado con pintura y a un método para producir artículos pintados con la misma. Además, la presente invención se refiere a un método de acabado con pintura con el que es posible un pintado continuo por medio de un recubridor de rodillos usado como método de producción ideal para la producción de grandes volúmenes de lámina de acero pintada, y a un método para producir artículos pintados con el mismo.

15 [Técnica anterior]

Dado que las superficies de lámina de acero pintada que se utiliza en componentes de construcción usados en exterior (por ejemplo, persianas, contraventanas, puertas, materiales de tejado y materiales de revestimiento), componentes de exterior (por ejemplo, unidades exteriores de aires acondicionados) y similares se manchan fácilmente por los efectos de la lluvia (lluvia ácida), el polvo y similares, se requiere una excelente resistencia a las manchas. Por tanto, con el fin de conferir resistencia a las manchas a una lámina de acero pintada, se han requerido composiciones termoendurecibles con las que sea posible obtener películas de pintura que no solo muestren resistencia a las manchas durante un corto periodo tras la aplicación, sino con las que también pueda esperarse una resistencia a las manchas durante periodos más largos. Además, para una lámina de acero pintada para uso en interior, se han requerido composiciones termoendurecibles con las que sea posible obtener películas de pintura que aúnen trabajabilidad y resistencia a las manchas, y que no produzcan sustancias dañinas tales como formaldehído, que se considera que provoca síndrome del edificio enfermo y similar.

Además, para una lámina de acero pintada, en términos de alta productividad, y en cuanto al coste de producción, el pintado en una línea de pintado usando un recubridor de rodillos es el método de pintado más común.

Como composición de pintura de este tipo con excelente resistencia a las manchas, en la referencia de patente 1 se propone una composición de pintura de acabado que en relación con un aglutinante de resina que contiene tanto (A) una resina formadora de película de pintura que contiene grupos hidroxilo específica como (B) un agente de reticulación de resina amínico, contiene (C) un organosilicato y/o producto de condensación del mismo, (D) un compuesto a base de ácido bórico, (E) sílice de partículas finas sin tratar con una absorbancia de aceite de 100-280 ml/100 g y (F) un pigmento de dióxido de titanio con un contenido de agua en base al peso seco de 20-30 ml/100 g, y puede formar películas de pintura con excelente resistencia a las manchas por el agua de lluvia y similares inicialmente y a lo largo del tiempo. Sin embargo, la composición de pintura de la referencia de patente 1 produce formaldehído, y su trabajabilidad también era inadecuada.

Además, en la referencia de patente 2, se propone una composición de pintura que contiene (A) al menos una resina específica seleccionada de resina de poliéster, resina de poliéster modificada con silicona y resina de poliol que contiene flúor, que contiene grupos hidroxilo y con un peso molecular promedio en número de 1.000-100.000, (B) al menos una seleccionada de un poliisocianato (bloqueado), resina de melamina, éster de 1,3,5-triazina-2,4,6-tris-carbamato y oligómeros de los mismos, (C) al menos un sol de ácido inorgánico seleccionado de un sol de óxido de aluminio, sol de óxido de silicio y similares, y (D) un compuesto de silicona obtenido mediante la polimerización por condensación de un (organo)silicato, un producto de condensación hidrolítico parcial del mismo y un agente de acoplamiento de silano, que tiene un aspecto externo excelente, una excelente resistencia inicial a las manchas, resistencia a las manchas a largo plazo, propiedades de eliminación de manchas y similares, y tiene propiedades de protección medioambiental elevadas y estabilidad. Sin embargo, hubo problemas con la composición de pintura de la referencia de patente 2, porque tiene el defecto de que si el pintado se realiza con un recubridor de rodillos que es el método de pintado más común para una lámina de acero pintada debido a su alta productividad, es imposible una producción estable debido a una disminución en el brillo y se producen disminuciones en la hidrofiliidad y resistencia a las manchas en un periodo corto, por tanto por motivos de productividad y coste del pintado no era útil en la práctica.

El documento WO 2012/002095 se refiere a composiciones para recubrir superficies de metal y da a conocer en el ejemplo 11 una composición que comprende un poliéster y un poliisocianato bloqueado. El documento WO 2013/093586 tiene una divulgación similar en el ejemplo 30.

[Referencias de la técnica anterior]

[Referencias de patente]

65 [Referencia de patente 1] Publicación japonesa de solicitud abierta a consulta por el público 2008-81719

[Referencia de patente 2] Publicación japonesa de solicitud abierta a consulta por el público 2002-309170

[Sumario de la invención]

5

[Problema que debe solucionarse mediante la invención]

10

Por consiguiente, la presente invención proporciona una composición termoendurecible con la que es posible obtener películas de pintura que no solo muestran resistencia a las manchas durante un corto periodo tras la aplicación, sino con las que también puede esperarse resistencia a las manchas durante periodos más largos, y que cumplen con las propiedades de película de pintura requeridas para una lámina de acero pintada tal como resistencia al agua y trabajabilidad con flexión, y que tienen calidades de seguridad y protección medioambiental elevadas. Además, es posible un pintado continuo con un recubridor de rodillos que se usa como método de producción ideal para la producción a gran escala de una lámina de acero pintada.

15

[Medios para solucionar el problema]

20

Los presentes inventores, como resultado de una investigación repetida y diligente para solucionar el problema mencionado anteriormente, han descubierto que combinando una resina de poliéster específica, un compuesto de isocianato alifático bloqueado, un catalizador de curado y un organosilicato puede solucionarse el problema mencionado anteriormente, y por tanto conseguirse la presente invención.

25

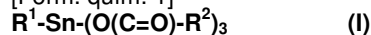
Es decir, la presente invención se refiere a una composición termoendurecible, que contiene, como componentes esenciales,

30

(A) una resina de poliéster con un peso molecular promedio en número de 1.000-10.000 y un índice de hidroxilo de 5-200 mg KOH/g y, (B) de 0,5 a 2,0 equivalentes, en relación con los grupos hidroxilo del componente (A) mencionado anteriormente, de un compuesto (B) que es un compuesto de poliisocianato alifático bloqueado que tiene reactividad con los grupos hidroxilo del componente (A), en el que los bloques son oxima de metiletilcetona (denominada a continuación oxima MEK) y/o ϵ -caprolactama, (C) del 0,05 al 5% en masa, en relación con la masa de sólidos de resina total del componente (A) y el componente (B), de un compuesto de organoestaño representado mediante la siguiente fórmula general (I)

35

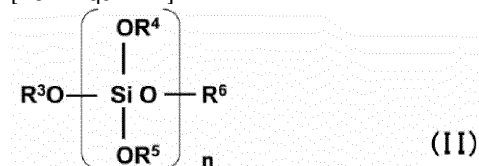
[Form. quím. 1]



40

(R¹ en la fórmula representa un grupo orgánico que tiene 1-24 carbonos, y está unido directamente al átomo de Sn a través de un átomo de C. R² representa un grupo orgánico que tiene 1-24 carbonos, y está unido directamente al átomo de C del (C=O) a través de un átomo de C), (D) del 0,5 al 50% en masa, en relación con la masa de sólidos de resina total del componente (A) y el componente (B), de un organosilicato representado mediante la siguiente fórmula general (II) y/o un producto de condensación del mismo

[Form. quím. 2]



45

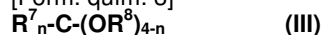
(R³, R⁴, R⁵ y R⁶ en la fórmula son cada uno un átomo de hidrógeno o grupo orgánico de 1-10 carbonos, y pueden ser iguales o diferentes. n es 1).

50

Además, la presente invención se refiere a una composición termoendurecible que, en la composición termoendurecible mencionada anteriormente, contiene además del 1 al 50% en masa, en relación con la masa de sólidos de resina total del componente (A) y el componente (B), de un compuesto (E) representado mediante la siguiente fórmula general (III).

55

[Form. quím. 3]



(R⁷ en la fórmula es un átomo de hidrógeno o grupo orgánico de 1-10 carbonos, R⁸ es un grupo orgánico de 1-10 carbonos y, si hay una pluralidad de R⁷ y/o R⁸, estos pueden ser iguales o diferentes, y n es 1 o 2).

Además, la presente invención se refiere a un método de acabado con pintura de una lámina de metal, en el que cualquiera de las composiciones termoendurecibles mencionadas anteriormente se aplica sobre una lámina de metal y se cura térmicamente.

5 Además, la presente invención se refiere a un método de acabado con pintura de una lámina de metal, en el que se aplica una pintura de base sobre una lámina de metal y se cura térmicamente, una pintura intermedia se aplica según sea necesario encima de esa película de pintura de base y se cura térmicamente y, después de esto, cualquiera de las composiciones termoendurecibles mencionadas anteriormente se aplica como pintura de acabado encima de la película de pintura y se cura térmicamente.

10 Además, la presente invención se refiere a un método de acabado con pintura, en el que se usa un recubridor de rodillos como máquina de pintado.

15 Además, la presente invención se refiere a un método de acabado con pintura, en el que la lámina de metal mencionada anteriormente es cualquiera de: lámina de acero laminada en frío, lámina de acero recubierta con cinc, lámina de acero recubierta con aluminio-cinc, lámina de acero recubierta con cinc-magnesio, lámina de acero recubierta con aluminio-cinc-magnesio, lámina de acero inoxidable, lámina de aluminio o placa de aleación de aluminio.

20 Además, la presente invención se refiere a un método para producir artículos pintados, en el que se forman mediante el método de acabado con pintura mencionado anteriormente.

[Efecto de la invención]

25 Las composiciones termoendurecibles de la presente invención tienen propiedades de protección medioambiental y una seguridad excelentes; además, por medio de estas composiciones termoendurecibles pueden obtenerse películas de pintura que no solo muestran resistencia a las manchas un corto periodo tras la aplicación, sino con las que también puede esperarse una excelente resistencia a las manchas a lo largo de periodos prolongados, y que cumplen con las propiedades de película de pintura esenciales para una lámina de acero pintada tal como
30 resistencia al agua y trabajabilidad con flexión. Además es posible un pintado continuo en una línea de pintado usando un recubridor de rodillos, que es el método de pintado más común para una lámina de acero pintada debido a su alta seguridad y bajo coste de producción.

[Realizaciones de la invención]

35 La resina de poliéster usada como componente (A) en la composición termoendurecible de la presente invención puede obtenerse mediante métodos conocidos usando reacciones de esterificación con un ácido polibásico y un alcohol polihidroxiado como compuestos de partida.

40 Como ácido polibásico se usan normalmente ácidos carboxílicos polibásicos, pero pueden usarse simultáneamente ácidos alifáticos monobásicos según sea necesario. Como ácidos polibásicos se mencionan, por ejemplo, ácido ftálico, ácido isoftálico, ácido tereftálico, ácido tetrahidroftálico, ácido tetrahidroisoftálico, ácido hexahidroftálico, ácido hexahidrotereftálico, ácido trimelítico, ácido adípico, ácido sebácico, ácido succínico, ácido azelaico, ácido fumárico, ácido maleico, ácido itacónico, ácido piromelítico y anhídridos de los mismos y similares. Como ácidos alifáticos
45 monobásicos se mencionan, por ejemplo, ácido ricinoleico, ácido oleico, ácido linoleico, ácido palmítico, ácido esteárico y similares. Estos ácidos polibásicos y ácidos alifáticos monobásicos pueden usarse solos o pueden usarse como combinaciones de 2 o más.

50 Como alcoholes polihidroxiados se mencionan glicoles y alcoholes polihidroxiados trihidroxilados o superiores. Como glicoles se mencionan, por ejemplo, etilenglicol, propilenglicol, dietilenglicol, trietilenglicol, tetraetilenglicol, dipropilenglicol, polietilenglicol, polipropilenglicol, neopentilglicol, hexilenglicol, 1,3-butanodiol, 1,4-butanodiol, 1,5-pentanodiol, 1,6-hexanodiol, 2-butil-2-etil-1,3-propanodiol, metilpropanodiol, ciclohexanodimetanol, 3,3-dietil-1,5-pentanodiol y similares. Además, como alcoholes polihidroxiados trihidroxilados o superiores se mencionan, por ejemplo, glicerina, trimetiloletano, trimetilopropano, pentaeritritol, dipentaeritritol y similares. Estos alcoholes
55 polihidroxiados pueden usarse solos o pueden usarse como combinaciones de 2 o más.

El peso molecular promedio en número del componente (A), con respecto a la trabajabilidad con flexión y resistencia a las manchas, es preferiblemente de 1.000 a 10.000, más preferiblemente de 1.200 a 9.000, y de manera particularmente preferible de 1.500 a 6.000. En la presente invención, el peso molecular promedio en número es el
60 valor cuando el peso molecular promedio en número medido mediante cromatografía de permeación en gel (GPC) se calcula usando el peso molecular promedio en número de poliestireno como patrón. Este peso molecular promedio en número es específicamente, por ejemplo, 1.000, 1.500, 2.000, 2.500, 3.000, 3.500, 4.000, 4.500, 5.000, 5.500, 6.000, 6.500, 7.000, 7.500, 8.000, 8.500, 9.000, 9.500 o 10.000, y puede estar en el intervalo de entre cualquiera de dos de los valores numéricos indicados como ejemplos en este caso. Si el peso molecular promedio
65 en número del componente (A) es menor de 1.000, la trabajabilidad con flexión puede disminuir. Además, si es 10.000 o más, la resistencia a las manchas puede disminuir.

Para que la resistencia a las manchas aparezca un corto periodo tras el pintado, el índice de hidroxilo del componente (A) es preferiblemente de 5-200 mg KOH/g, más preferiblemente 10-190 mg KOH/g, y de manera particularmente preferible 14-180 mg KOH/g. Este índice de hidroxilo es específicamente, por ejemplo, 5, 10, 15, 20, 30, 40, 50, 60, 70, 80, 90, 100, 120, 130, 140, 150, 160, 170, 180, 190 o 200, y puede estar en el intervalo entre cualquiera de dos de los valores numéricos indicados como ejemplos en este caso. Si el índice de hidroxilo es menor de 5 mg KOH/g, la resistencia a las manchas puede disminuir. Además, si es 200 mg KOH/g o más, la trabajabilidad con flexión puede disminuir.

No hay una restricción particular en cuanto al índice de acidez del componente (A) y, por ejemplo, es preferible 2-50 mg KOH/g.

El componente (B) de la composición termoendurecible de la presente invención es un agente de reticulación que reacciona con grupos hidroxilo.

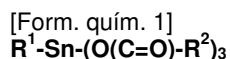
Como agentes de reticulación (B) que reaccionan con grupos hidroxilo, en términos de trabajabilidad con flexión, versatilidad, estabilidad de la composición de pintura y seguridad medioambiental, son particularmente preferibles compuestos de isocianato alifático bloqueados.

Como compuestos de poliisocianato bloqueados, se mencionan aquellos en los que los grupos isocianato del compuesto de poliisocianato están bloqueados, por ejemplo, con alcoholes tales como butanol, oximas tales como metiletilcetoxima, lactamas tales como ϵ -caprolactama, dicetonas tales como acetilacetona, cetoésteres tales como éster acetoacético, ésteres de dicarboxilato tales como malonato de dietilo, imidazoles tales como imidazol y 2-etilimidazol, pirazoles tales como 3-metilpirazol y dimetilpirazol, o fenoles tales como m-cresol, pero con el fin de mantener las funciones de estabilidad de brillo y resistencia a las manchas durante un pintado continuo con un recubridor de rodillos que son características de la presente invención, y también para garantizar la estabilidad de viscosidad de la pintura y para cumplir con el corto tiempo de cocción, son particularmente preferibles compuestos de poliisocianato bloqueados, bloqueados con metiletilcetoxima y ϵ -caprolactama.

Como compuestos de poliisocianato se mencionan, por ejemplo, compuestos de diisocianato alifáticos tales como diisocianato de hexametileno (HDI), diisocianato de trimetilhexametileno y diisocianato de ácido dimérico, y diisocianatos aromáticos tales como diisocianato de xilileno (XDI), diisocianato de 1,4-fenileno, diisocianato de toliileno (TDI) y diisocianato de 4,4-difenilmetano (MDI), y también diisocianatos alicíclicos tales como diisocianato de isofoforona (IPDI), XDI hidrogenado, TDI hidrogenado y MDI hidrogenado, y aductos, biurets e isocianuratos de los mismos, y similares, pero en cuanto al equilibrio entre la trabajabilidad y las propiedades de curado, y resistencia al clima, son particularmente preferibles los compuestos de diisocianato alifáticos y compuestos de diisocianato alicíclicos.

En las composiciones termoendurecibles de la presente invención, es necesario que la relación de mezclado del componente (A) y el componente (B) esté en el intervalo de 0,5-2,0 equivalentes de grupos isocianato bloqueados del componente (B) en relación con grupos hidroxilo del componente (A), más preferiblemente en el intervalo de 0,7-1,5 y lo más preferiblemente en el intervalo de 0,8-1,3. Esta cantidad de equivalentes es específicamente, por ejemplo, de 0,5, 0,6, 0,7, 0,8, 0,9, 1,0, 1,1, 1,2, 1,3, 1,4, 1,5, 1,6, 1,7, 1,8, 1,9 o 2,0, y puede estar en el intervalo entre cualquiera de dos de los valores numéricos indicados como ejemplos en este caso. Si dicha cantidad de equivalentes es menor de 0,5, dado que los grupos hidroxilo del componente (A) permanecen en exceso en la reacción de curado de la composición termoendurecible, la resistencia al agua de la película de pintura se ve perjudicada, lo que no es deseable. Por otro lado, si dicha cantidad de equivalentes supera los 2,0 equivalentes, dado que los grupos isocianato bloqueados y/o grupos isocianato disociados/reformados del componente (B) permanecen, también se ve perjudicada la resistencia al agua de la película de pintura, lo que no es deseable.

El componente (C) de la composición termoendurecible de la presente invención es un catalizador de la reacción de curado para la resina de poliéster que es el componente (A) y el compuesto de poliisocianato alifático bloqueado que es el componente (B). Como catalizadores de la reacción de curado se mencionan, por ejemplo, compuestos de metal tales como compuestos de estaño o compuestos de cinc o aminas, pero se usa de manera especialmente amplia compuestos de estaño. Como compuestos de estaño se mencionan, por ejemplo, haluros de estaño tales como cloruro de estaño o bromuro de estaño, o compuestos de organoestaño tales como octanoato de estaño, diacetato de dibutilestaño, dioctato de dibutilestaño, dilaurato de dibutilestaño, maleato de dibutilestaño, óxido de monobutilestaño u óxido de dibutilestaño, y similares, pero en términos de mantener las funciones de estabilidad de brillo y resistencia a las manchas durante un pintado continuo con un recubridor de rodillos que son características de la presente invención, es necesario en particular que el componente (C) de la presente invención sea un compuesto de organoestaño representado mediante la siguiente fórmula general (I).



(I)

(R¹ en la fórmula representa un grupo orgánico que tiene 1-24 carbonos, y está unido directamente al átomo de Sn a través de un átomo de C. R² representa un grupo orgánico que tiene 1-24 carbonos, y está unido directamente al átomo de C del (C=O) a través de un átomo de C).

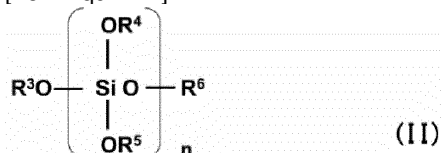
5 Como ejemplos de compuestos de organoestaño representados mediante la fórmula general (I) se mencionan trisacetato de monoetilestaño, trisbutirato de monoetilestaño, tris(2-etil-hexanoato) de monoetilestaño, trisoctoato de monoetilestaño, trislaurato de monoetilestaño, trisestearato de monoetilestaño, trisacetato de monobutilestaño, trisbutirato de monobutilestaño, tris(2-etilhexanoato) de monobutilestaño, trisoctoato de monobutilestaño, trislaurato de monobutilestaño, trisestearato de monobutilestaño, trisacetato de mono(2-etilhexil)estaño, trisbutirato de mono(2-etilhexil)estaño, tris(2-etil-hexanoato) de mono(2-etilhexil)estaño, trisoctoato de mono(2-etilhexil)estaño, trislaurato de mono(2-etilhexil)estaño, trisestearato de mono(2-etilhexil)estaño, trisacetato de mono(n-octil)estaño, trisbutirato de mono(n-octil)estaño, tris(2-etil-hexanoato) de mono(n-octil)estaño, trisoctoato de mono(n-octil)estaño, trislaurato de mono(n-octil)estaño, trisestearato de mono(n-octil)estaño, trisacetato de monolaurilestaño, trisbutirato de monolaurilestaño, tris(2-etilhexanoato) de monolaurilestaño, trisoctoato de monolaurilestaño, trislaurato de monolaurilestaño, trisestearato de monolaurilestaño y similares.

Los compuestos de organoestaño representados mediante la fórmula general (I) pueden usarse solos como catalizadores de la reacción de curado, o pueden usarse como combinaciones de 2 o más.

20 Cuando se usa un compuesto de organoestaño (C) como componente (C) de las composiciones termoendurecibles de la presente invención, el contenido del componente (C) es preferiblemente del 0,05-5% en masa en relación con la fracción de sólidos de resina total del componente (A) y el componente (B). Más preferiblemente, es del 0,07-4% en masa, y de manera particularmente preferible del 0,1-3% en masa. Este valor de % en masa es específicamente, por ejemplo, el 0,05, 0,06, 0,07, 0,08, 0,09, 0,10, 0,11, 0,15, 0,20, 0,25, 0,30, 0,35, 0,40, 0,45, 0,50, 0,55, 0,60, 0,65, 25 0,70, 0,75, 0,80, 0,85, 0,90, 0,95, 1,1, 1,2, 1,3, 1,4, 1,5, 1,6, 1,7, 1,8, 1,9, 2,0, 2,5, 3,0, 3,5, 4,0, 4,5 o 5, y puede estar en el intervalo entre cualquiera de dos de los valores numéricos indicados como ejemplos en este caso. Si el contenido del componente (C) es menor del 0,05% en masa en relación con la fracción de sólidos de resina total del componente (A) y el componente (B), la resistencia a las manchas puede disminuir. Además, si es mayor del 5% en masa, el mantenimiento de las propiedades de estabilidad de brillo y resistencia a las manchas durante un pintado 30 continuo con un recubridor de rodillos, que es una característica de la presente invención, puede disminuir.

El componente (D) de las composiciones termoendurecibles de la presente invención es un organosilicato representado mediante la siguiente fórmula general (II) y/o un producto de condensación del mismo.

35 [Form. quím. 2]



40 (R³, R⁴, R⁵ y R⁶ en la fórmula son cada uno un átomo de hidrógeno o grupo orgánico de 1-10 carbonos, y pueden ser iguales o diferentes. n es 1).

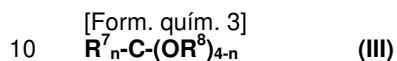
Como ejemplos de los organosilicatos representados mediante la fórmula general (II) anterior y/o productos de condensación de los mismos se mencionan, tetrametoxisilano, tetraetoxisilano, tetrapropoxisilano, tetraisopropoxisilano, tetrabutoxisilano, tetraisobutoxisilano y similares, y productos de condensación individuales o combinados o productos de condensación hidrolíticos parciales de los mismos y similares. Se mencionan estos 45 productos de condensación individuales o combinados y productos de condensación hidrolíticos parciales de dichos productos de condensación y similares.

Los productos de condensación o productos de hidrólisis de organosilicatos pueden producirse mediante métodos normales, pero como productos comerciales, por ejemplo, los silicatos MKC MS51, MS56, MS56S, MS57, 50 MS56SB5, MS58B15, MS58B30, ES40, EMS31 y BTS (todos nombres comerciales de Mitsubishi Chemical (Corp.)), silicato de metilo 51, silicato de etilo 40, silicato de etilo 40T, silicato de etilo 48 y EMS-485 (todos nombres comerciales de Colcoat (Corp.)) pueden usarse solos o en combinaciones de 2 o más. Como productos de condensación hidrolíticos parciales de organosilicato son preferibles los 2 a 20-meros. En las composiciones termoendurecibles de la presente invención, puede usarse 1 tipo del componente (D) organosilicato y/o producto de 55 condensación del mismo, o pueden usarse 2 o más en combinación.

El contenido del componente (D) de la composición termoendurecible de la presente invención es preferiblemente del 0,5-50% en masa en relación con la fracción de sólidos de resina total del componente (A) y el componente (B). Más preferiblemente, es del 0,7-20% en masa y de manera particularmente preferible del 1,0-10% en masa. Este 60 valor de % en masa es específicamente, por ejemplo, el 0,5, 0,6, 0,7, 0,8, 0,9, 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 15, 20, 25,

30, 35, 40, 45 o 50, y puede estar en el intervalo entre cualquiera de dos de los valores numéricos indicados como ejemplos en este caso. Si el contenido del componente (D) es menor del 0,5% en masa en relación con la fracción de sólidos de resina total del componente (A) y el componente (B), la resistencia a las manchas puede disminuir. Además, si es mayor del 50% en masa, la trabajabilidad con flexión puede disminuir.

5 Las composiciones termoendurecibles de la presente invención pueden contener un compuesto (E) representado mediante la siguiente fórmula general (III).



(R⁷ en la fórmula es un átomo de hidrógeno o grupo orgánico de 1-10 carbonos, R⁸ es un grupo orgánico de 1-10 carbonos y, si hay una pluralidad de R⁷ y/o R⁸, estos pueden ser iguales o diferentes, y n es 1 o 2).

15 Como ejemplos de compuestos (E) representados mediante la fórmula general (III) se mencionan 2,2-dimetoxipropano, 2,2-dietoxipropano, 3,3-dimetoxihexano, 2,2-dibutoxipropano, ortoformiato de trimetilo, ortoformiato de trietilo, ortoformiato de tri(n-propilo), ortoacetatos de trialquilo tales como ortoacetato de trimetilo, ortoacetato de trietilo y ortoacetato de tributilo, ortobutiratos de trialquilo tales como ortobutirato de trimetilo y ortobutirato de trietilo, ortopropionatos de trialquilo tales como ortopropionato de trimetilo y ortopropionato de trietilo, ortovaleratos de trialquilo tales como ortovalerato de trimetilo y ortovalerato de trietilo, y similares.

20 El contenido del componente (E) de la composición termoendurecible de la presente invención es preferiblemente del 0,5-50% en masa en relación con la fracción de sólidos de resina total del componente (A) y el componente (B). Más preferiblemente, es del 0,5-20% en masa, y de manera particularmente preferible del 0,5-10% en masa. Este valor de % en masa es específicamente, por ejemplo, el 0,5, 0,6, 0,7, 0,8, 0,9, 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 15, 20, 25, 30, 35, 40, 45 o 50, y puede estar en el intervalo entre cualquiera de dos de los valores numéricos indicados como ejemplos en este caso. Si el contenido del componente (E) es menor del 0,5% en masa en relación con la fracción de sólidos de resina total del componente (A) y el componente (B), la estabilidad de brillo y resistencia a las manchas funciones durante un pintado continuo con un recubridor de rodillos que son una característica de la presente invención puede disminuir. Además, si es mayor del 50% en masa, la viscosidad de la pintura disminuye, y la trabajabilidad de pintado puede disminuir.

35 Además de los componentes mencionados anteriormente, según sea necesario, diversos otros componentes conocidos usados normalmente en el campo de los recubrimientos pueden incorporarse a las composiciones termoendurecibles de la presente invención. Específicamente se mencionan, por ejemplo, diversos modificadores de la superficie tales como agentes de nivelado y agentes desespumantes, diversos aditivos tales como dispersantes, agentes antideposición, absorbedores de ultravioleta, fotoestabilizadores y agentes antirrayado, diversos pigmentos tales como pigmentos de color y pigmentos extendedores, abrillantadores, disolventes orgánicos y similares.

40 Las composiciones termoendurecibles de la presente invención pueden ser composiciones termoendurecibles a base de disolventes orgánicos o composiciones termoendurecibles acuosas, pero son preferibles las composiciones termoendurecibles a base de disolventes orgánicos. Como disolventes orgánicos se mencionan, por ejemplo, uno o mezclas de 2 o más disolventes de éster tales como acetato de n-butilo, acetato de isobutilo, acetato de n-pentilo y acetato de 3-metoxibutilo, disolventes de cetona tales como metilisobutilcetona, ciclohexanona e isoforona, disolventes aromáticos tales como Solvesso 100 y Solvesso 150 (los anteriores son marcas comerciales de Exxon-Mobil Chemical Corp.), disolventes alcohólicos tales como butanol y butil Cellosolve, y similares.

50 Como métodos de pintado ideales que usan la composición termoendurecible de la presente invención se mencionan métodos en los que, tras ajustar la composición termoendurecible a la viscosidad deseada según sea necesario mediante calentamiento o añadiendo un disolvente orgánico o diluyente reactivo, se aplican usando una máquina de pintura usada comúnmente tal como una máquina de pintura del tipo pulverización de aire, pulverización de aire electrostática, recubridor de rodillos, recubridor de flujo o inmersión, o usando una brocha de pintura, recubridor de barra, aplicador o similar, de modo que el grosor de la película de pintura tras el secado es habitualmente de 0,5-300 μm, con curado durante de 5 segundos a 24 horas, habitualmente a una temperatura de 50-300°C, y similares, pero son particularmente adecuados los métodos en los que se aplica usando un recubridor de rodillos y se cura en condiciones de secado de 10-70 segundos con una temperatura de lámina alcanzada máxima de 210-250°C.

60 Además, las láminas de metal pueden acabarse con pintura usando las composiciones termoendurecibles de la presente invención. Como métodos de acabado con pintura de una lámina de metal se menciona un método de acabado de lámina de metal, por ejemplo, en el que una pintura de base se aplica sobre una lámina de metal y se cura térmicamente, una pintura intermedia se aplica según sea necesario encima de esa película de pintura de base y se cura térmicamente y, después de esto, cualquiera de las composiciones termoendurecibles mencionadas anteriormente se aplica como una pintura de acabado encima de la película de pintura y se cura térmicamente.

65

En el presente documento, "curado" significa curado mediante secado o curado por medio de un agente de curado. Además, pueden incorporarse 0-300 partes en masa de pigmento por 100 partes en masa de resina total del componente (A) y el componente (B) a las pinturas de acabado hechas a partir de las composiciones termoendurecibles de la presente invención. La cantidad de pigmento incorporada es de manera particularmente preferible de 0-100 partes en masa. Además, si se incorpora pigmento, se incorporan preferiblemente al menos 0,1 partes en masa. Como pigmentos pueden usarse diversos pigmentos tales como pigmentos orgánicos y pigmentos inorgánicos y, por ejemplo, se usan pigmentos metálicos tales como aluminio, cobre, latón, bronce o acero inoxidable, cada óxido de hierro tratado superficialmente o micáceo, polvo de copos metálicos o copo de mica recubierto con óxido de titanio u óxido de hierro. Además, aparte de estos se mencionan pigmentos inorgánicos tales como dióxido de titanio, óxido de hierro, óxido de hierro amarillo o negro de carbón, pigmentos orgánicos tales como pigmentos de azul de ftalocianina, verde de ftalocianina y rojo de quinacridona, pigmentos extendedores tales como sulfato de bario precipitado, arcilla, sílice y talco, y similares.

Como pintura de base y pintura intermedia pueden usarse las pinturas usadas como pinturas de base y pinturas intermedias normales. Como ejemplos específicos preferibles de pinturas de base y pinturas intermedias se mencionan pinturas epoxi, pinturas de poliéster y pinturas de poliesteruretano y, como productos comerciales se mencionan Precolor Primer HP32 e Precolor Primer CF703 que son pinturas epoxi, Precolor Primer FX31 que es una pintura de poliéster, COILTEC U HP300 que es una pintura de poliesteruretano (todos nombres comerciales de BASF Japan (Corp.)) y similares. En cuanto al método de pintura de base, intermedia y de acabado, este puede realizarse mediante diversos métodos de pintado, pero son preferibles los métodos de pintado por medio de un recubridor de rodillos, recubridor de flujo o pulverización o similares. Entre estos, en términos de productividad y coste, el método de pintado por medio del recubridor de rodillos, con el que es posible un pintado continuo de alta velocidad en una línea de pintado, es el más ideal como método de pintado de lámina pintada.

Si la pintura de acabado se aplica con un recubridor de rodillos, pueden considerarse el modo natural y el modo inverso, pero es preferible el modo inverso por la uniformidad superficial de la pintura.

Las películas de pintura aplicadas con la pintura de base, pintura intermedia y pintura de acabado se cura en cada caso en el orden de aplicación, y este curado puede realizarse habitualmente en las condiciones de curado de 100-300°C durante de 5 segundos a 5 minutos y, por ejemplo, en el campo del pintado de recubrimiento previo en el que la aplicación es mediante recubrimiento en bobinas o similar, el curado se efectúa normalmente con las condiciones de curado de 15-120 segundos con una temperatura de componente alcanzada máxima de 120-260°C. El grosor de película de pintura de base es preferiblemente de 0,5-60 µm, el grosor de película de pintura intermedia es preferiblemente de 0,5-60 µm y el grosor de película de pintura de acabado es preferiblemente de 0,5-100 µm.

Como lámina de metal pueden usarse diversas láminas de metal y se mencionan, por ejemplo, lámina de acero laminada en frío, lámina de acero recubierta tal como lámina de acero recubierta con cinc, lámina de acero recubierta con aluminio-cinc, lámina de acero recubierta con cinc-magnesio, lámina de acero recubierta con aluminio-cinc-magnesio, lámina de acero galvanizada por inmersión en caliente (no aleada)/lámina de hierro galvanizada, lámina de acero galvanizada por inmersión en caliente (aleada), lámina de acero recubierta con aleación de cinc-aluminio por inmersión en caliente, lámina de acero inoxidable, lámina de aluminio o lámina de aleación de aluminio.

Cuando se aplica pintura de base sobre una lámina de metal, se realiza preferiblemente un pretratamiento de pintura de la superficie de la lámina de metal. Como este pretratamiento de pintura puede usarse cualquier tratamiento de conversión química usado para el pretratamiento de metal de recubrimiento previo y se mencionan, por ejemplo, tratamiento de conversión química de cromato, tratamiento de conversión química de fosfato, tratamiento de película de óxido complejo y similares.

[Ejemplos prácticos]

A continuación se explica la presente invención en más detalle presentando ejemplos prácticos, pero la presente invención no está limitada a los mismos. Además, a menos que se establezca específicamente, las partes, el % y la relación en estos ejemplos representan respectivamente partes en masa, % en masa y relación de masa.

Ejemplo de producción:

Producción de disoluciones de resina de poliéster PE-1 a 13

Los monómeros mostrados en la tabla 1 se introdujeron en un matraz equipado con termómetro, tubo Dean-Stark, condensador de reflujo, tubo de entrada de nitrógeno y agitador, y se calentaron gradualmente hasta 240°C con agitación, entonces se introdujo el disolvente de reflujo (xileno) y se realizó una polimerización de deshidratación por reacción de condensación. Cuando el índice de acidez alcanzó los valores mostrados en la tabla 1, se diluyó la mezcla hasta un contenido de sólidos del 50% mediante la adición de un disolvente mixto (disolvente aromático "Solvesso 100" Exxon-Mobil Chemical Corp./ciclohexanona = 50/50 (relación de masa). Como resultado se

obtuvieron disoluciones de resina de poliéster que contenían grupos hidroxilo PE-1 a 13, en las que el contenido de sólidos tenía los valores específicos mostrados en la tabla 1.

[Tabla 1]

Tabla 1 Ejemplos de producción de resina de poliéster		Disoluciones de resina de poliéster													
		PE-1	PE-2	PE-3	PE-4	PE-5	PE-6	PE-7	PE-8	PE-9	PE-10	PE-11	PE-12	PE-13	
Monómeros (partes en masa)	Ácido carboxílico polibásico	ácido isoftálico	22,5	22,5	22,5	22,5	22,5	22,5	24,5	23,5	22,5	22,5	26,5	22,5	
		anhídrido ftálico	14,8	14,8	14,8	14,8	14,8	14,8	18,8	16,8	14,8	14,8	20,8	14,8	
		ácido adipico	19,43	18,66	18,88	19,3	19,43	19,97	19,45	16,58	18,22	17,41	16,56	14,01	15,53
	Alcohol polihidroxiado	neopentilglicol	23,6	32,3	29,8	21,6	20,2	41,5	19,5	34,1	30,5	13,8	10,2	35,5	6,3
		1,6-hexanodiol	8,5	8,5	8,5	8,5	8,5	1,1	8,5	5,5	5,5	8,5	4,4	2,5	1,1
		trimetilolpropano	11,17	3,24	5,52	13,3	14,57	0,13	15,25	0,52	5,48	22,99	31,54	0,69	39,77
Índice de acidez		10	10	10	3	3	43	2	25	18	5	5	37	3	
Porcentaje de sólidos (%)		50%	50%	50%	50%	50%	50%	50%	50%	50%	50%	50%	50%	50%	
Propiedades de los sólidos		3.000	1.500	1.750	5.500	8.000	800	11.000	3.000	3.000	3.000	3.000	3.000	3.000	
peso molecular promedio en número (Mn)															
índice de hidroxilo (mg KOH)		80	80	80	80	80	80	80	15	45	140	180	4	220	

Producción de composiciones termoendurecibles PA-1 a PA-42

5 Entre los componentes establecidos en la tabla 2, se mezclaron dióxido de titanio y el componente (A), se introdujeron en un molino anular y se dispersaron hasta que el tamaño de partícula de dióxido de titanio alcanzó 10 μm o menos. Después de esto, se añadieron cada uno de los demás componentes establecidos en la tabla 2 y se mezclaron, y se obtuvieron las composiciones termoendurecibles PA-1 a PA-42. Las composiciones termoendurecibles PA-1 a PA-42 obtenidas se sometieron a un ajuste de viscosidad a Ford Cup n.º 4 durante 80 ± 10 segundos por medio del disolvente mixto (disolvente aromático "Solvesso 100" Exxon-Mobil Chemical Corp.)/ciclohexanona = 50/50 (relación de masa).

[Tabla 2A]

Tabla 2A Ejemplos de producción de composición termoendurecible		Composición termoendurecible																
		PA-1	PA-2	PA-3	PA-4	PA-5	PA-6	PA-7	PA-8	PA-9	PA-10	PA-11	PA-12	PA-13	PA-14	PA-15	PA-16	PA-17
Dióxido de titanio		100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0
A: resina de poliéster (conversión en contenido de sólidos)		71,2	79,1	77,1	62,2	52,2	89,2	45,4	70,0	66,7	71,2	67,5	70,2	71,2	67,5	70,2	70,2	71,2
B: isocianato bloqueado (conversión en contenido de sólidos)		28,8			37,8		10,8				28,8			28,8				28,8
			20,9			47,8		54,6				32,5			32,5			
				22,9									29,8			29,8		
									30,0									
										33,3								
C: compuesto de organoestaño		0,5					0,5				0,1							
			0,5		0,5	0,5		0,5	0,5	0,5		0,2			0,03	6,0		
				0,5									2,0					
																	0,5	
D: organosilicato		5,0			5,0			5,0			5,0			5,0			5,0	
			5,0			5,0			5,0			5,0			5,0			5,0
				5,0			5,0			5,0			5,0			5,0		
E: compuesto (E)																		
				5,0					5,0			5,0			5,0			
					5,0					5,0								
Equivalentes del componente (B) en relación con grupos hidroxilo del componente (A)		1	0,55	0,7	1,5	1,9	0,3	2,5	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
Contenido de sólidos de resina total X del componente (A) y el componente (B)		100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0
% en masa del componente (C) en relación con el contenido total X		0,50	0,50	0,50	0,50	0,50	0,50	0,50	0,50	0,50	0,10	0,20	2,00	3,00	0,03	6,00	0,50	0,50
% en masa del componente (D) en relación con el contenido total X		5,0	5,0	5,0	5,0	5,0	5,0	5,0	5,0	5,0	5,0	5,0	5,0	5,0	5,0	5,0	5,0	5,0
% en masa del componente (E) en relación con el contenido total X		5,0	5,0	5,0	5,0	5,0	5,0	5,0	5,0	5,0	5,0	5,0	5,0	5,0	5,0	5,0	5,0	5,0

Tabla 2B Ejemplos de producción de composición termoendurecible	Composición termoendurecible													
	PA-18	PA-19	PA-20	PA-21	PA-22	PA-23	PA-24	PA-25	PA-26	PA-27	PA-28	PA-29	PA-30	
Dióxido de titanio	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0
PE-1														
A: resina de poliéster (conversión en contenido de sólidos)	67,5	70,2	71,2	67,5	71,2	70,2	71,2	67,5	71,2	70,3	71,2	67,5	70,2	
B-1			28,8		28,8		28,8		28,8		28,8			
B-2	32,5			32,5				32,5				32,5		
B-3		29,8				29,8							29,8	
B-4														
B-5														
C-1	0,5			0,5				0,5				0,5		
C-2		0,5				0,5			0,5				0,5	
C-3			0,5		0,5		0,5							
C-4														
C-5														
D-1		3,0				0,4								5,0
D-2			10,0				55,0		5,0		5,0			
D-3	1,0			20,0				5,0				5,0		
E-1			5,0		5,0					0,3				
E-2	5,0			5,0								10,0		
E-3		5,0				5,0					0,5			20,0
Equivalentes del componente (B) en relación con grupos hidroxilo del componente (A)	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
Contenido de sólidos de resina total X del componente (A) y el componente (B)	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0
% en masa del componente (C) en relación con el contenido total X	0,50	0,50	0,50	0,50	0,50	0,50	0,50	0,50	0,50	0,50	0,50	0,50	0,50	0,50

Tabla 2B Ejemplos de producción de composición termoendurecible		Composición termoendurecible												
		PA-18	PA-19	PA-20	PA-21	PA-22	PA-23	PA-24	PA-25	PA-26	PA-27	PA-28	PA-29	PA-30
% en masa del componente (D) en relación con el contenido total X	1,0	3,0	10,0	20,0	0,0	0,4	55,0	5,0	5,0	5,0	5,0	5,0	5,0	5,0
% en masa del componente (E) en relación con el contenido total X	5,0	5,0	5,0	5,0	5,0	5,0	5,0	0,0	0,3	0,5	2,0	10,0	20,0	

Tabla 2C Ejemplos de producción de composición termoendurecible	Composición termoendurecible													
	PA-31	PA-32	PA-33	PA-34	PA-35	PA-36	PA-37	PA-38	PA-39	PA-40	PA-41	PA-42	PE-13	PE-43,1
Dióxido de titanio	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0
A: resina de poliéster (conversión en contenido de sólidos)	PE-2	PE-3	PE-4	PE-5	PE-6	PE-7	PE-8	PE-9	PE-10	PE-11	PE-12	PE-13	PE-13	PE-13
	70,3	71,2	67,5	70,3	71,2	67,5	92,7	81,4	54,2	51,2	98,0	43,1		
B-1		28,8			28,8			18,6			2,0			
B-2			32,5			32,5			45,8					56,9
B-3	29,7			29,7			7,3			48,8				
B-4														
B-5														
C-1	0,5			0,5			0,5			0,5				
C-2		0,5			0,5			0,5			0,5			
C-3			0,5			0,5			0,5			0,5		
C-4														
C-5														
D-1	5,0			5,0			5,0			5,0				
D-2		5,0			5,0			5,0			5,0			
D-3			5,0			5,0			5,0			5,0		
E-1		5,0			5,0			5,0						
E-2			5,0			5,0			5,0					
E-3	5,0			5,0			5,0							5,0
Equivalentes del componente (B) en relación con grupos hidroxilo del componente (A)	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
Contenido de sólidos de resina total X del componente (A) y el componente (B)	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0
% en masa del componente (C) en relación con el contenido total X	0,50	0,50	0,50	0,50	0,50	0,50	0,50	0,50	0,50	0,50	0,50	0,50	0,50	0,50

Tabla 2C Ejemplos de producción de composición termoendurecible		Composición termoendurecible											
		PA-31	PA-32	PA-33	PA-34	PA-35	PA-36	PA-37	PA-38	PA-39	PA-40	PA-41	PA-42
% en masa del componente (D) en relación con el contenido total X	5,0	5,0	5,0	5,0	5,0	5,0	5,0	5,0	5,0	5,0	5,0	5,0	5,0
% en masa del componente (E) en relación con el contenido total X	5,0	5,0	5,0	5,0	5,0	5,0	5,0	5,0	5,0	5,0	5,0	5,0	5,0

ES 2 746 155 T3

En este caso, los diversos componentes usados en la tabla 2 son tal como sigue.

Componente (B)

5 B-1: Desmodur BL3175 Sumika Bayer Uretane Corp., isocianato bloqueado con MEK oxima, monómero tipo HDI, contenido de sólidos del 75%, equivalentes de NCO 378

B-2: Desmodur BL4265 Sumika Bayer Uretane Corp., isocianato bloqueado con MEK oxima, monómero tipo IPDI, contenido de sólidos del 65%, equivalentes de NCO 519

10 B-3: Desmodur BL3272 Sumika Bayer Uretane Corp., isocianato bloqueado con ϵ -caprolactama, monómero tipo HDI, contenido de sólidos del 72%, equivalentes de NCO 412

15 B-4: Desmodur BL3575/1 Sumika Bayer Uretane Corp., isocianato bloqueado con dimetilpirazol, monómero tipo HDI, contenido de sólidos del 75%, equivalentes de NCO 400

B-5: Producto n.º 7951 Baxenden Co, isocianato bloqueado con dimetilpirazol, monómero tipo IPDI, contenido de sólidos del 65%, equivalentes de NCO 539

20 Componente (C)

C-1: tris(2-etilhexanoato) de monoetilestano

25 C-2: tris(2-etilhexanoato) de monoetilestano

C-3: trislaurato de monoetilestano

C-4: dilaurato de dibutilestano

30 C-5: dilaurato de dioctilestano

Componente (D)

35 D-1: Silicato MKC MS56 Mitsubishi Chemical Corp.

D-2: Silicato MKC MS58B30 Mitsubishi Chemical Corp.

D-3: EMS-485 Colcoat Corp.

40 Componente (E)

E-1: ortoacetato de trimetilo

45 E-2: ortoformiato de trietilo

E-3: ortopropionato de trietilo

Preparación de piezas de prueba

50 Las piezas de prueba se prepararon según los métodos (1) a (3) a continuación, por medio de los métodos de 2 recubrimientos 2 cocciones o de 3 recubrimientos 3 cocciones.

(1) Pintura de base

55 (1-1) Pintura de recubrimiento de base de tipo resina epoxi

Se aplicó una pintura de base de resina epoxi (nombre comercial "Precolor Primer HP32", BASF Japan (Corp.)) sobre una lámina de acero recubierta con aleación de aluminio/cinc tratada por conversión química de 0,35 mm de grosor (55% de Al) con un recubridor de barra para dar un grosor de película seca de 5 μm , y se formó la película de pintura de base cocinando en un secador de aire caliente durante 40 segundos con una temperatura de lámina alcanzada máxima de 210°C.

60 (1-2) Pintado de recubrimiento de base de tipo de poliesteruretano

65 Se aplicó una pintura de base de poliesteruretano (nombre comercial "COILTEC U HP300", BASF Japan (Corp.)) sobre el mismo material que en (1-1) con un recubridor de barra para dar un grosor de película seca de 25 μm , y se

formó la película de pintura de base cociendo en un secador de aire caliente durante 40 segundos con una temperatura de lámina alcanzada máxima de 230°C.

(2) Pintado de recubrimiento intermedio

5 En los ejemplos prácticos 4 y 5 se aplicó la composición termoendurecible PA-22 como recubrimiento intermedio sobre la lámina pintada con recubrimiento de base pintada previamente mediante el método de (1-2), para dar un grosor de película seca de 5 µm, y se formó la pintura intermedia film cociendo en un secador de aire caliente durante 40 segundos con una temperatura de lámina alcanzada máxima de 230°C.

10 (3) Producción de lámina pintada con recubrimiento de acabado

Las composiciones termoendurecibles PA-1 a 42 se cargaron en recubridores de rodillos de prueba, y mientras que hacía rotar de manera continua el rodillo recogedor y el rodillo aplicador en las condiciones en la tabla 3, en las 3 condiciones directamente después de la carga, 2 horas después y 4 horas después, se realizó el pintado intermitentemente sobre la lámina pintada con recubrimiento de base de (1), o la lámina pintada con recubrimiento intermedio de (2), y se obtuvieron piezas de prueba formando películas de acabado cociendo en un secador de aire caliente durante 40 segundos con una temperatura de lámina alcanzada máxima de 230°C.

20 Tabla 3

Condiciones de funcionamiento de máquina de pintura de recubridor de rodillos

[Tabla 3]

Tabla 3	Velocidad circ. de rodillo recogedor (m/min)	Velocidad circ. de rodillo aplicador (m/min)	Velocidad circ. de rodillo de apoyo (m/min)
Inactivado	20	20	--
Pintando	50	80	65

25 [circ. = circunferencial]

Las siguientes evaluaciones de rendimiento de película de pintura se realizaron en las 3 láminas pintadas con recubrimiento de acabado en cada ejemplo práctico y ejemplo comparativo, y los resultados se muestran en la tabla 4. Son preferibles aquellas láminas pintadas que muestran un rendimiento normal no solo directamente después del pintado, sino también tras 2 horas y 4 horas.

(i) Brillo especular de 60 grados y % de retención de brillo

35 El brillo especular de las láminas pintadas se midió directamente después, tras 2 horas y tras 4 horas, el % de retención de brillo de las láminas pintadas 2 horas y 4 horas tras el pintado se calculó mediante la siguiente ecuación (Núm.1) y se evaluó mediante los siguientes criterios.

[Núm. 1]

40 Retención de brillo (%) = (brillo especular de 60º de la lámina pintada objetivo) / (brillo especular de 60º de la lámina pintada directamente después del pintado) x 100

⊙ : el 90% o más

○ : del 80% a menos del 90%

X : menos del 80%

45 (ii) Trabajabilidad con flexión (1)

A temperatura ambiente de 20°C, se flexionó una pieza de prueba recubierta cortada a una anchura de 5 cm alrededor de una barra cilíndrica de 10 mm Φ con el lado recubierto dirigido al exterior para formar una forma en U. Se insertaron 6 láminas recubiertas que tienen el mismo grosor que el de la pieza de prueba en el interior de la forma en U, y se presionaron de modo que la pieza de prueba se flexionó hasta 180 grados. Para su evaluación, se examinaron las puntas con una lupa de 10 aumentos y se evaluaron mediante los siguientes criterios.

⊙: sin agrietamiento

○ : menos del 20% de agrietamiento

Δ : el 20-50% de agrietamiento

55 X : más del 50% de agrietamiento

(iii) Trabajabilidad con flexión (2)

60 A una temperatura ambiente de 20°C, se flexionó la pieza de prueba hasta 180 grados mediante el mismo método que la trabajabilidad con flexión (1) con la excepción de que solo se insertaron 2 láminas recubiertas en la forma en

U. Para su evaluación, después de esto se pelaron con cinta adhesiva de celofán y se evaluaron mediante los siguientes criterios.

- ⊙ : sin pelado
- : menos del 20% de pelado
- Δ : el 20-50% de pelado
- X : más del 50% de pelado

- 5
- (iv) Trabajabilidad con flexión (3)
- 10 A una temperatura ambiente de 20°C, piezas de prueba sumergidas previamente en agua en ebullición durante 2 horas y cortadas entonces a una anchura de 5 cm se flexionaron hasta 180 grados mediante el mismo método que la trabajabilidad con flexión (1) con la excepción de que solo se insertaron 2 láminas recubiertas en la forma en U. Para su evaluación, después de esto se pelaron con cinta adhesiva de celofán y se evaluaron mediante los siguientes criterios.

- 15
- ⊙ : sin pelado
 - : menos del 20% de pelado
 - Δ : el 20-50% de pelado
 - X : más del 50% de pelado

- 20 (v) Hidrofilicidad, resistencia a las manchas de carbón

Cada pieza de prueba se sumergió durante 12 horas en agua destilada a temperatura ambiente, entonces se realizaron las siguientes pruebas.

- 25 (v-a) Hidrofilicidad

El ángulo de contacto de agua destilada con 2 μl de volumen de gota de líquido se midió con un medido de ángulo de contacto Kyowa Interface Science Corp. de tipo DM-501.

- 30
- ⊙ : ángulo de contacto = menos de 40°
 - : ángulo de contacto = 40-50°
 - X : ángulo de contacto = más de 50°

- (v-b) Resistencia a las manchas de carbón

- 35 Se aplicó una mezcla de agua destilada:negro de carbón FW200 (Orion Engineered Carbons (Corp.))= 90/10 (relación de masa) sobre las láminas, entonces, tras el secado durante 2 horas a 40°C, se lavaron en un sentido 30 veces con una esponja con estropajo de lavado de vajillas bajo agua corriente. El cambio de color (ΔE) antes y después de la prueba se midió y se evaluó mediante los siguientes criterios:

- 40
- ⊙ : ΔE = menos de 2,0
 - : ΔE = de 2,0 a 5,0
 - X : ΔE = más de 5,0

- (vi) Resistencia a las manchas de lluvia

- 45 En una plataforma de modelado de fachadas de casas fija en BASF Japan (Corp.) Totsuka Works, se pusieron piezas de prueba (100 mm x 200 mm x 0,35 mm) de modo que la superficie de pintura estuviese orientada hacia el norte, se realizó una prueba de exposición y se obtuvieron piezas de prueba expuestas durante 6 meses.

- 50 El estado de la superficie de pintura de cada pieza de prueba se observó visualmente y se evaluó según los siguientes criterios:

- ⊙ : no se observaron rastros de manchas de lluvia
- : se observaron rastros de manchas de lluvia en una medida leve
- X : se observaron rastros de manchas de lluvia

[Tabla 4A]

Tabla 4A		Ejemplo práctico																			
Recubrimiento de base	tipo	HP300	HP300	HP300	HP300	HP300	HP300	HP300	HP300	HP300	HP300	HP300	HP300	HP300	HP300	HP300	HP300				
	grosor (µm)	5	25	25	25	25	25	25	25	25	25	25	25	25	25	25	25	25			
Recubrimiento intermedio	tipo																				
	grosor (µm)				PA-22	5															
Recubrimiento de acabado	tipo	PA-1	PA-1	PA-2	PA-1	PA-2	PA-1	PA-2	PA-3	PA-4	PA-5	PA-10	PA-11	PA-12	PA-13	PA-18	PA-19	PA-20	PA-21		
	grosor (µm)	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	
<Rendimiento de recubrimiento>																					
Directamente después	trabajabilidad con flexión (1)	○	⊙	○	⊙	○	⊙	○	⊙	○	⊙	○	⊙	○	⊙	○	⊙	○	⊙	○	⊙
	trabajabilidad con flexión (2)	⊙	⊙	⊙	⊙	⊙	⊙	⊙	⊙	⊙	⊙	⊙	⊙	⊙	⊙	⊙	⊙	⊙	⊙	⊙	⊙
	trabajabilidad con flexión (3)	⊙	⊙	⊙	⊙	⊙	⊙	⊙	⊙	⊙	⊙	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
	hidrofilicidad	⊙	⊙	⊙	⊙	⊙	⊙	⊙	⊙	⊙	⊙	⊙	⊙	⊙	⊙	⊙	⊙	⊙	⊙	⊙	⊙
	manchas de carbón	⊙	⊙	⊙	⊙	⊙	⊙	⊙	⊙	⊙	⊙	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
	resistencia a las manchas de lluvia	⊙	⊙	⊙	⊙	⊙	⊙	⊙	⊙	⊙	⊙	⊙	⊙	⊙	⊙	⊙	⊙	⊙	⊙	⊙	⊙
Tras 2 h	% de retención de brillo	⊙	⊙	⊙	⊙	⊙	⊙	⊙	⊙	⊙	⊙	⊙	⊙	⊙	⊙	⊙	⊙	⊙	⊙	⊙	⊙
	trabajabilidad con flexión (1)	○	⊙	○	⊙	○	⊙	○	⊙	○	⊙	○	⊙	○	⊙	○	⊙	○	⊙	○	⊙
	trabajabilidad con flexión (2)	⊙	⊙	⊙	⊙	⊙	⊙	⊙	⊙	⊙	⊙	⊙	⊙	⊙	⊙	⊙	⊙	⊙	⊙	⊙	⊙
	trabajabilidad con flexión (3)	⊙	⊙	⊙	⊙	⊙	⊙	⊙	⊙	⊙	⊙	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
	hidrofilicidad	⊙	⊙	⊙	⊙	⊙	⊙	⊙	⊙	⊙	⊙	⊙	⊙	⊙	⊙	⊙	⊙	⊙	⊙	⊙	⊙
	manchas de carbón	⊙	⊙	⊙	⊙	⊙	⊙	⊙	⊙	⊙	⊙	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
resistencia a las manchas de lluvia	⊙	⊙	⊙	⊙	⊙	⊙	⊙	⊙	⊙	⊙	⊙	⊙	⊙	⊙	⊙	⊙	⊙	⊙	⊙	⊙	

Tabla 4A		Ejemplo práctico															
		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16
Tras 4 h	% de retención de brillo	☉	☉	☉	☉	☉	☉	☉	☉	☉	☉	☉	☉	☉	☉	☉	☉
	trabajabilidad con flexión (1)	○	☉	○	☉	○	☉	☉	○	☉	☉	☉	☉	○	☉	☉	○
	trabajabilidad con flexión (2)	☉	☉	☉	☉	☉	☉	☉	☉	☉	☉	☉	☉	☉	☉	☉	☉
	trabajabilidad con flexión (3)	☉	☉	☉	☉	☉	☉	☉	☉	☉	☉	☉	☉	☉	☉	☉	☉
	hidrofilicidad	☉	☉	☉	☉	☉	☉	☉	☉	☉	☉	☉	☉	☉	☉	☉	☉
	manchas de carbón	☉	☉	☉	☉	☉	☉	☉	☉	☉	☉	☉	☉	☉	☉	☉	☉
resistencia a las manchas de lluvia	☉	☉	☉	☉	☉	☉	☉	☉	☉	☉	☉	☉	☉	☉	☉	☉	

Tabla 4B		Ejemplo práctico													
		17	18	19	20	21	22	23	24	25	26	27	28	29	30
Recubrimiento de base	tipo	HP300	HP32	HP32	HP300	HP300	HP32	HP32	HP300	HP300	HP32	HP32	HP32	HP300	HP300
	grosor (µm)	25	5	5	25	25	5	5	25	25	5	5	5	25	25
Recubrimiento de acabado	tipo	PA-25	PA-26	PA-27	PA-28	PA-29	PA-30	PA-31	PA-32	PA-33	PA-34	PA-37	PA-38	PA-39	PA-40
	grosor (µm)	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20
<Rendimiento de recubrimiento>															
Directamente después	trabajabilidad con flexión (1)	o	o	o	o	o	o	o	o	o	o	o	o	o	o
	trabajabilidad con flexión (2)	o	o	o	o	o	o	o	o	o	o	o	o	o	o
	trabajabilidad con flexión (3)	o	o	o	o	o	o	o	o	o	o	o	o	o	o
	hidrofilicidad	o	o	o	o	o	o	o	o	o	o	o	o	o	o
	manchas de carbón	o	o	o	o	o	o	o	o	o	o	o	o	o	o
	resistencia a las manchas de lluvia	o	o	o	o	o	o	o	o	o	o	o	o	o	o
	% de retención de brillo	o	o	o	o	o	o	o	o	o	o	o	o	o	o
	trabajabilidad con flexión (1)	o	o	o	o	o	o	o	o	o	o	o	o	o	o
	trabajabilidad con flexión (2)	o	o	o	o	o	o	o	o	o	o	o	o	o	o
	trabajabilidad con flexión (3)	o	o	o	o	o	o	o	o	o	o	o	o	o	o
Tras 2 h	hidrofilicidad	o	o	o	o	o	o	o	o	o	o	o	o	o	o
	manchas de carbón	o	o	o	o	o	o	o	o	o	o	o	o	o	o
	resistencia a las manchas de lluvia	o	o	o	o	o	o	o	o	o	o	o	o	o	o
	% de retención de brillo	o	o	o	o	o	o	o	o	o	o	o	o	o	o
	trabajabilidad con flexión (1)	o	o	o	o	o	o	o	o	o	o	o	o	o	o
	trabajabilidad con flexión (2)	o	o	o	o	o	o	o	o	o	o	o	o	o	o
	trabajabilidad con flexión (3)	o	o	o	o	o	o	o	o	o	o	o	o	o	o
	hidrofilicidad	o	o	o	o	o	o	o	o	o	o	o	o	o	o
	manchas de carbón	o	o	o	o	o	o	o	o	o	o	o	o	o	o
	resistencia a las manchas de lluvia	o	o	o	o	o	o	o	o	o	o	o	o	o	o
Tras 4 h	hidrofilicidad	o	o	o	o	o	o	o	o	o	o	o	o	o	o
	manchas de carbón	x	x	o	o	o	o	o	o	o	o	o	o	o	o
	resistencia a las manchas de lluvia	o	o	o	o	o	o	o	o	o	o	o	o	o	o
	% de retención de brillo	o	o	o	o	o	o	o	o	o	o	o	o	o	o
	trabajabilidad con flexión (1)	o	o	o	o	o	o	o	o	o	o	o	o	o	o
	trabajabilidad con flexión (2)	o	o	o	o	o	o	o	o	o	o	o	o	o	o
	trabajabilidad con flexión (3)	o	o	o	o	o	o	o	o	o	o	o	o	o	o
	hidrofilicidad	o	o	o	o	o	o	o	o	o	o	o	o	o	o
	manchas de carbón	x	x	o	o	o	o	o	o	o	o	o	o	o	o
	resistencia a las manchas de lluvia	o	o	o	o	o	o	o	o	o	o	o	o	o	o

Tabla 4B		Ejemplo práctico													
		17	18	19	20	21	22	23	24	25	26	27	28	29	30
resistencia a las manchas de lluvia		x	o	⊙	⊙	⊙	⊙	⊙	⊙	⊙	⊙	⊙	⊙	⊙	⊙

Tabla 4C		Ejemplo comparativo															
		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	
Recubrimiento de base	tipo	HP32	HP300	HP32	HP300	HP32	HP300	HP32	HP300	HP32	HP300	HP32	HP300	HP32	HP300	HP32	HP300
	grosor (µm)	5	25	5	25	25	25	5	5	5	25	25	25	25	5	5	25
Recubrimiento de acabado	tipo	PA-6	PA-7	PA-8	PA-9	PA-14	PA-15	PA-16	PA-17	PA-22	PA-23	PA-24	PA-35	PA-36	PA-41	PA-42	
	grosor (µm)	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20
<Rendimiento de recubrimiento>																	
Directamente después	trabajabilidad con flexión (1)	⊙	x	⊙	⊙	⊙	⊙	⊙	⊙	⊙	⊙	x	Δ	⊙	⊙	Δ	Δ
	trabajabilidad con flexión (2)	⊙	x	⊙	⊙	⊙	⊙	⊙	⊙	⊙	⊙	x	Δ	⊙	⊙	Δ	Δ
	trabajabilidad con flexión (3)	x	x	⊙	⊙	Δ	⊙	⊙	⊙	⊙	⊙	x	x	Δ	Δ	x	x
	hidrofilicidad	⊙	⊙	⊙	⊙	⊙	⊙	⊙	⊙	x	⊙	⊙	⊙	⊙	⊙	⊙	⊙
	manchas de carbón	⊙	⊙	⊙	⊙	x	⊙	⊙	⊙	⊙	⊙	⊙	⊙	x	x	⊙	⊙
	resistencia a las manchas de lluvia	⊙	⊙	⊙	⊙	⊙	⊙	⊙	⊙	⊙	x	⊙	⊙	⊙	x	⊙	⊙
Tras 2 h	% de retención de brillo	⊙	⊙	x	⊙	⊙	⊙	x	⊙	⊙	⊙	⊙	⊙	⊙	⊙	⊙	⊙
	trabajabilidad con flexión (1)	⊙	x	⊙	⊙	⊙	⊙	⊙	⊙	⊙	⊙	x	Δ	⊙	⊙	Δ	Δ
	trabajabilidad con flexión (2)	⊙	x	⊙	⊙	⊙	⊙	⊙	⊙	⊙	⊙	x	Δ	⊙	⊙	Δ	Δ
	trabajabilidad con flexión (3)	x	x	⊙	⊙	Δ	⊙	⊙	⊙	⊙	⊙	x	x	Δ	Δ	x	x
	hidrofilicidad	⊙	⊙	x	x	⊙	⊙	x	x	x	⊙	⊙	⊙	⊙	⊙	⊙	⊙
	manchas de carbón	x	⊙	x	x	x	x	x	x	x	x	x	⊙	x	x	x	⊙
Tras 4 h	resistencia a las manchas de lluvia	x	⊙	x	x	x	x	x	x	x	x	⊙	⊙	x	x	⊙	⊙
	% de retención de brillo	⊙	⊙	x	x	⊙	x	x	x	⊙	x	⊙	⊙	⊙	⊙	⊙	⊙
	trabajabilidad con flexión (1)	⊙	x	⊙	⊙	⊙	⊙	⊙	⊙	⊙	⊙	x	Δ	⊙	⊙	Δ	Δ
	trabajabilidad con flexión (2)	⊙	x	⊙	⊙	⊙	⊙	⊙	⊙	⊙	⊙	x	Δ	⊙	⊙	Δ	Δ
	trabajabilidad con flexión (3)	x	x	⊙	⊙	Δ	⊙	⊙	⊙	⊙	⊙	x	x	Δ	Δ	x	x
	hidrofilicidad	x	x	x	x	⊙	⊙	x	x	x	x	x	⊙	⊙	⊙	⊙	⊙

Tabla 4C		Ejemplo comparativo														
		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15
	hidrofilicidad	⊕	⊕	x	x	x	x	x	x	x	x	⊕	⊕	⊕	⊕	⊕
	manchas de carbón	x	○	x	x	x	x	x	x	x	x	⊕	⊕	x	x	⊕
	resistencia a las manchas de lluvia	x	○	x	x	x	x	x	x	x	x	⊕	⊕	x	x	⊕

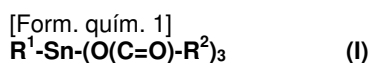
REIVINDICACIONES

1.- Una composición termoendurecible, que contiene, como componentes esenciales,

5 (A) una resina de poliéster con un peso molecular promedio en número de 1.000-10.000 determinado mediante cromatografía de permeación en gel usando el peso molecular promedio en número de poliestireno como patrón y un índice de hidroxilo de 5-200 mg KOH/g y,

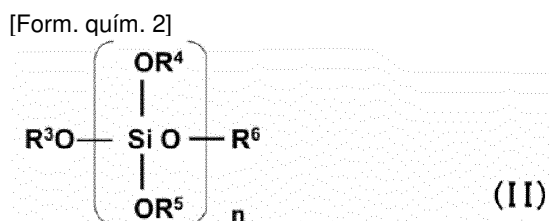
10 (B) un compuesto de poliisocianato alifático bloqueado que tiene reactividad con los grupos hidroxilo del componente (A), en el que los bloques son oxima de metiletilcetona y/o ε-caprolactama, y la relación de mezclado está en el intervalo de 0,5-2,0 equivalentes de grupos isocianato bloqueados del componente (B) en relación con grupos hidroxilo del componente (A),

15 (C) del 0,05 al 5% en masa, en relación con la masa de sólidos de resina total del componente (A) y el componente (B), de un compuesto de organoestaño representado mediante la siguiente fórmula general (I)



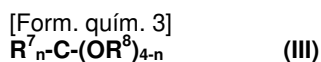
20 (R¹ en la fórmula representa un grupo orgánico que tiene 1-24 carbonos, y está unido directamente al átomo de Sn a través de un átomo de C. R² representa un grupo orgánico que tiene 1-24 carbonos, y está unido directamente al átomo de C del (C=O) a través de un átomo de C),

25 (D) del 0,5 al 50% en masa, en relación con la masa de sólidos de resina total del componente (A) y el componente (B), de un organosilicato representado mediante la siguiente fórmula general (II) y/o un producto de condensación del mismo



30 (R³, R⁴, R⁵ y R⁶ en la fórmula son cada uno un átomo de hidrógeno o grupo orgánico de 1-10 carbonos, y R⁴ y R⁵ pueden ser iguales o diferentes, n es 1).

35 2.- La composición termoendurecible según la reivindicación 1, la cual contiene además del 0,5 al 50% en masa, en relación con la masa de sólidos de resina total del componente (A) y el componente (B), de un compuesto (E) representado mediante la siguiente fórmula general (III)



40 (R⁷ en la fórmula es un átomo de hidrógeno o grupo orgánico de 1-10 carbonos, R⁸ es un grupo orgánico de 1-10 carbonos y, si hay una pluralidad de R⁸, estos pueden ser iguales o diferentes, y n es 1 o 2).

45 3.- El método de acabado con pintura de una lámina de metal, en el que cualquiera de las composiciones termoendurecibles según las reivindicaciones 1-2 se aplica sobre una lámina de metal y se cura térmicamente.

50 4.- El método de acabado con pintura de una lámina de metal, en el que una pintura de base se aplica sobre una lámina de metal y se cura térmicamente, una pintura intermedia se aplica según sea necesario encima de esa película de pintura de base y se cura térmicamente y, después de esto, cualquiera de las composiciones termoendurecibles según las reivindicaciones 1-2 se aplica como pintura de acabado encima de la película de pintura y se cura térmicamente.

55 5.- El método de acabado con pintura según cualquiera de las reivindicaciones 3-4, en el que se usa un recubridor de rodillos como máquina de pintado.

6.- El método de acabado con pintura según cualquiera de las reivindicaciones 3-5, en el que la lámina de metal mencionada anteriormente es cualquiera de: lámina de acero laminada en frío, lámina de acero recubierta con cinc, lámina de acero recubierta con aluminio-cinc, lámina de acero recubierta con cinc-magnesio, lámina de acero

recubierta con aluminio-cinc-magnesio, lámina de acero inoxidable, lámina de aluminio o placa de aleación de aluminio.

- 5 7.- Un método para producir artículos pintados, que comprende una etapa en la que el acabado con pintura de una lámina de metal mencionada anteriormente realiza mediante el método de acabado con pintura según cualquiera de las reivindicaciones 3-6.