

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 779 007**

51 Int. Cl.:

C09D 4/00	(2006.01)	C08G 18/08	(2006.01)
C09D 5/00	(2006.01)	C08F 283/00	(2006.01)
C08J 7/04	(2006.01)	C09D 151/08	(2006.01)
C08J 7/18	(2006.01)		
C09D 175/16	(2006.01)		
C08F 2/44	(2006.01)		
C08F 2/48	(2006.01)		
C08G 18/67	(2006.01)		
C08G 18/79	(2006.01)		
C08G 18/81	(2006.01)		

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **16.01.2017 PCT/EP2017/050772**
- 87 Fecha y número de publicación internacional: **27.07.2017 WO17125339**
- 96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **16.01.2017 E 17700809 (1)**
- 97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **01.01.2020 EP 3405528**

54 Título: **Agente de recubrimiento endurecible por radiación, procedimiento para producir revestimientos resistentes a los arañazos, empleo del agente de recubrimiento y sustrato recubierto con un agente de recubrimiento**

30 Prioridad:

21.01.2016 EP 16152256

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
13.08.2020

73 Titular/es:

**BASF COATINGS GMBH (100.0%)
Glasuritstrasse 1
48165 Münster, DE**

72 Inventor/es:

**KAUFFER, ISABELLE;
KLEIN, GUENTER;
MAYENFELS, PETER;
WENKING, ULRIKE y
LEITNER, THOMAS**

74 Agente/Representante:

CARVAJAL Y URQUIJO, Isabel

ES 2 779 007 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

Agente de recubrimiento endurecible por radiación, procedimiento para producir revestimientos resistentes a los arañazos, empleo del agente de recubrimiento y sustrato recubierto con un agente de recubrimiento

5 La presente invención se relaciona con un agente de recubrimiento endurecible por radiación, particularmente para producir un revestimiento resistente a los arañazos sobre superficies de policarbonato, conteniendo al menos un acrilato de uretano de un trímero de isocianurato del diisocianato de 1,6-hexametileno y mono-acrilato de butanodiol. La invención se relaciona también con un procedimiento para la producción de revestimientos resistentes a los arañazos sobre superficies de policarbonato, el empleo del agente de recubrimiento y un sustrato recubierto correspondientemente.

10 Se sabe que los vidrios o paneles de los faros de los vehículos han de tener un rendimiento óptico óptimo, una alta transparencia, una fácil deformabilidad para poder darles la forma deseada, buena robustez (resistencia) y un peso adecuado. Todas estas propiedades no pueden obtenerse con los vidrios o paneles tradicionales hechos de vidrio real. La tendencia actual es reemplazar las láminas de vidrio por láminas de materiales plásticos que son más livianos y más fáciles de deformar. Desde este punto de vista, un material óptimo es el policarbonato, que además
15 tiene propiedades ópticas que son las mismas o casi las mismas que las del vidrio real.

Sin embargo, se sabe que el policarbonato es un material particularmente blando y, por tanto, se raya fácilmente, lo que conduce a un deterioro de las propiedades ópticas del panel (del vidrio). Además, la exposición prolongada a la luz solar o a las influencias ambientales y/o a los agentes químicos pueden conducir al envejecimiento, lo que lo vuelve quebradizo y, sobre todo, sufre un amarilleamiento y, por lo tanto, una pérdida de transparencia del panel (del
20 vidrio).

Para resolver estos problemas, los paneles o cristales para faros, que estén hechos de policarbonato (u otros materiales plásticos similares), tienen que protegerse, al menos en su superficie externa, que está expuesta al medio ambiente durante el uso, aplicando lacas transparentes especiales.

25 Un agente de recubrimiento endurecible por radiación del tipo mencionado se conoce gracias a la DE 696 15 819 T2. Si bien el agente de recubrimiento conocido conlleva una buena protección de los paneles o vidrios de plástico para los faros de los vehículos contra arañazos e influencias meteorológicas, todavía es necesario mejorar aún más este paso. El agente de recubrimiento conocido tiene además la desventaja de que ha de aplicarse con un alto grosor de capa para alcanzar una protección suficiente. Así, el grosor de la película seca de las capas de laca producidas con el agente de recubrimiento conocido es de al menos 20 mm, de hecho, preferentemente de al menos
30 25 mm. Estos grosores de capa conducen a un alto consumo de material y hoy ya no son apropiados.

Es un objeto de la presente invención especificar un agente de recubrimiento curable por radiación que sea particularmente apropiado para recubrir superficies de policarbonato y que conduzca a capas de laca endurecidas con resistencia mejorada a los arañazos y a la intemperie con reducido grosor de película seca.

35 Este objeto se resuelve conforme a la invención con un agente de recubrimiento endurecible por radiación conteniendo al menos un acrilato de uretano elaborado a partir de un trímero de isocianurato del diisocianato de 1,6-hexametileno y mono-acrilato de butanodiol, donde el trímero de isocianurato tiene un contenido en NCO del 19,6 al 24,0% en peso y un peso equivalente de 175 a 214, el acrilato de uretano tiene una razón de pesos del trímero de isocianurato al mono-acrilato de butanodiol de 1,0:0,65 a 1,0:0,9, caracterizado porque el agente de recubrimiento contiene

- 40 i) del 45,0 al 59,0% en peso del al menos un acrilato de uretano,
- ii) del 25,0 al 37,0% en peso de al menos un monómero de acrilato de poliéster tetrafuncional,
- iii) del 8,0 al 12,0% en peso de al menos un éster de diacrilato de diol y/o de al menos un éster de mono-acrilato,
- iv) del 2,3 a 3,5% en peso de al menos un fotoiniciador,
- 45 v) del 2,1 al 3,1% en peso de al menos un absorbente de UV reactivo tipo acril-triazol,
- vi) del 1,5 a 2,0% en peso de al menos un absorbente de UV no reactivo,
- vii) del 0,7 a 1,0% en peso de al menos una amina estéricamente impedida y

viii) del 0,4 al 0,9% en peso de al menos un aditivo de flujo,

donde los rangos de porcentajes en peso se refieren a la suma de los contenidos en sólidos de dichos componentes i) a viii) y cuya suma es del 100% en peso.

5 De las reivindicaciones dependientes se derivan configuraciones ventajosas del agente de recubrimiento curable por radiación conforme a la invención.

El contenido en sólidos es la fracción no volátil de una sustancia o composición. El contenido en sólidos se determina según la DIN EN ISO 3251:2008, secando 3 g de la sustancia o composición durante 60 minutos a 60 °C. La fracción no volátil que queda después del secado se relaciona con el peso y da el contenido en sólidos de la sustancia o composición.

10 El contenido en grupos isocianato se determina según la DIN EN ISO 11909.

A menos que se indique aquí lo contrario, todas las indicaciones de normativa se refieren a la normativa actual en la fecha de presentación de la presente invención.

15 El agente de recubrimiento curable por radiación es preferentemente un agente de recubrimiento que se cura con radiación UV. El curado UV designa una reacción química inducida por rayos UV. La radiación UV es el nombre de aquella parte de la radiación electromagnética que cubre el rango de longitudes de onda de 100 a 400 nm.

El agente de recubrimiento conforme a la invención es además preferentemente un barniz transparente.

Acrilato de uretano

20 Los acrilatos de uretano pueden producirse generalmente por adición de acrilatos de hidroxialquilo, diisocianatos y polioles o por adición directa de acrilatos de hidroxialquilo a poliisocianatos. Permiten combinar el alto nivel de rendimiento y la multitud de posibles usos de los recubrimientos de poliuretano con la velocidad de endurecimiento y la eficiencia de la fotopolimerización. Los acrilatos de uretano se utilizan en recubrimientos de curado por radiación para aplicaciones industriales.

25 El agente de recubrimiento conforme a la invención contiene al menos un acrilato de uretano elaborado a partir de un trímero de isocianurato del diisocianato de 1,6-hexametileno y mono-acrilato de butanodiol, donde el trímero de isocianurato tiene un contenido en NCO del 19,6 al 24,0% en peso y un peso equivalente de 175 a 214, el acrilato de uretano tiene una razón en peso del trímero de isocianurato al mono-acrilato de butanodiol de 1:0,65 a 1:0,9.

30 En la DE 696 15 819 T2 se usa una resina base en la composición de revestimiento, que está hecha a partir de un trímero de isocianurato de diisocianato de 1,6-hexametileno y mono-acrilato de butanodiol. El compuesto de isocianato utilizado tiene un contenido en NCO del 11,0% en peso y un peso equivalente de 382. En el contexto de la presente invención, se descubrió que la resistencia al rayado y la resistencia a la intemperie de las películas de laca endurecidas resultantes pueden mejorarse mediante un poliisocianato con un mayor contenido en NCO y un menor peso equivalente y mediante una composición modificada de monómeros polimerizables y absorbedores de UV.

35 Es esencial para la invención que el agente de recubrimiento contenga del 45,0 al 59,0% en peso del acrilato de uretano hecho a partir de un trímero de isocianurato de diisocianato de 1,6-hexametileno y mono-acrilato de butanodiol relativo a la suma del contenido en sólidos de los componentes i) a viii). La composición de revestimiento contiene preferentemente del 45,0 al 55,0% en peso del correspondiente acrilato de uretano. Si el porcentaje en peso del acrilato de uretano estuviera por debajo del límite mencionado anteriormente, esto conllevaría una reactividad empeorada de los componentes durante el curado del agente de recubrimiento. Si el porcentaje en peso del acrilato de uretano fuera superior al 59,0% en peso, relativo a la suma del contenido en sólidos de los componentes i) a viii) mencionados, esto conduciría a una peor adhesión del recubrimiento resultante del agente de recubrimiento al sustrato al que se aplicó el agente de recubrimiento.

Monómero de acrilato de poliéster tetrafuncional

45 El agente de recubrimiento conforme a la invención contiene del 25,0 al 37,0% en peso de al menos un monómero de acrilato de poliéster tetrafuncional, relativo a la suma de los contenidos en sólidos de los componentes i) a viii). El agente de recubrimiento contiene preferentemente del 27,0 al 37,0% en peso de al menos un monómero de acrilato de poliéster tetrafuncional, relativo a la suma de los contenidos en sólidos de los componentes i) a viii).

Si el porcentaje en peso del monómero de acrilato de poliéster tetrafuncional estuviera por debajo del límite mencionado anteriormente, esto conllevaría una adhesión empeorada del revestimiento producido a partir del agente de revestimiento al sustrato al que se ha aplicado el agente de revestimiento. Si el porcentaje en peso del monómero de acrilato de poliéster tetrafuncional estuviera por encima de los límites de porcentaje en peso mencionados anteriormente, esto conduciría a una peor resistencia al rayado del revestimiento resultante.

Con respecto al componente ii), es esencial para la invención que éste contenga cuatro unidades de ácido acrílico, es decir, sea tetrafuncional en relación a las unidades de ácido acrílico.

El monómero de acrilato de poliéster tetrafuncional tiene preferentemente como elemento estructural adicional átomos de oxígeno en forma de enlaces éter. De manera particularmente preferente, el monómero de acrilato de poliéster tetrafuncional tiene exactamente un enlace éter. La presencia particularmente preferente de un enlace de éter garantiza una resistencia mejorada a los productos químicos del revestimiento producido a partir del agente de recubrimiento. El monómero de acrilato de poliéster tetrafuncional es de manera muy particularmente preferente tetracrilato de di(trimetilolpropano).

Éster de diacrilato de diol/éster de mono-acrilato

Conforme a la invención, el agente de recubrimiento curable por radiación contiene como componente iii) del 8,0 al 12,0% en peso de al menos un éster de diacrilato de diol y/o de al menos un éster de mono-acrilato. De manera particularmente preferente, el agente de recubrimiento contiene del 9,0 al 10,0% en peso de al menos un éster de diacrilato de diol y/o de al menos un éster de mono-acrilato, relativo a la suma de los contenidos en sólidos de los componentes i) a viii). Por consiguiente, el agente de recubrimiento contiene en los porcentajes en peso mencionados anteriormente o bien al menos un éster de diacrilato de diol o al menos un éster de mono-acrilato o una mezcla de al menos un éster de diacrilato de diol y al menos un éster de mono-acrilato, donde se prefiere el uso de ésteres de diacrilato de diol.

Como éster de mono-acrilato se usan preferentemente acrilato formal de trimetilolpropano, mono-acrilato de butanodiol (4-HBA), acrilato de tetrahydrofurfurilo (THFA), acrilato de octil decilo (ODA) o acrilato de isodecilo (IDA). De manera particularmente preferente se usan mono-acrilato de butanodiol (4-HBA), acrilato de tetrahydrofurfurilo (THFA), acrilato de octil decilo (ODA) o acrilato de isodecilo (IDA).

Como éster de diacrilato de diol se utilizan preferentemente aquellos compuestos, que tengan en la cadena de carbono más larga de 2 a 12 átomos de carbono. Un éster de diacrilato de diol particularmente preferente es el diacrilato de 1,6-hexanodiol.

El uso de porcentaje en peso de ésteres de diacrilato de diol y/o ésteres de mono-acrilato en el agente de recubrimiento conforme a la invención controla la hinchazón del sustrato, particularmente del policarbonato, sobre el que se aplica el agente de recubrimiento, de forma que pueda formarse una llamada capa IPL (capa de interpenetración - Interpenetration Layer). De este modo se garantiza la adhesión del revestimiento al sustrato. La formación de esta llamada capa IPL se logra disolviendo la capa más superior del sustrato de policarbonato. Sin embargo, la disolución no debe ser tan fuerte que afecte a la transparencia del sustrato de policarbonato recubierto y, en consecuencia, se vuelva notable por la aparición de una fuerte neblina. Este "hinchamiento" conduce a una adhesión mejorada al aumentar las superficies de contacto entre el sustrato y el agente de recubrimiento. Además, la hinchazón no puede ser demasiado fuerte, ya que esto conllevaría una estabilidad a la intemperie empeorada. Por otro lado, si el "hinchamiento" fuera demasiado bajo, esto conduciría a una peor adhesión al sustrato.

Fotoiniciador

El agente de recubrimiento conforme a la invención contiene del 2,3 al 3,5% en peso de al menos un fotoiniciador, relativo a la suma de los contenidos en sólidos de los componentes i) a viii). Los fotoiniciadores sirven para iniciar la reacción de reticulación bajo la influencia de la radiación.

El al menos un fotoiniciador contiene ventajosamente un compuesto que contiene fósforo. Hay productos comerciales correspondientes disponibles comercialmente bajo el nombre de Irgacure. El fotoiniciador contiene de manera particularmente ventajosa una mezcla de al menos un compuesto que contenga fósforo y al menos una α -hidroxicetona aromática.

El uso preferente de dos fotoiniciadores diferentes tiene un efecto ventajoso sobre el endurecimiento del agente de recubrimiento, ya que permite el endurecimiento tanto en la superficie del agente de recubrimiento como en la cercanía de la superficie del sustrato.

Agente fotoprotector

5 El agente de recubrimiento conforme a la invención contiene diferentes agentes fotoprotectores, que contienen una combinación de al menos dos absorbentes de UV y al menos una amina impedida estéricamente como captador de radicales. El objeto del agente fotoprotector es evitar que se formen componentes intermedios químicamente reactivos, que puedan provocar la descomposición de la película de revestimiento reticulada. Los radicales libres procedentes de la división de los enlaces químicamente dentro de un recubrimiento, causados por la dañina radiación UV del ambiente, han de ser interceptados y desactivados de esta manera. Los radicales generados por la escisión de un enlace químico conducen a una reacción en cadena dentro del recubrimiento, lo que conduce a más escisiones de enlaces. En consecuencia, el uso de un agente fotoprotector es esencial para la invención a fin de garantizar una buena estabilidad a largo plazo del revestimiento elaborado a partir del agente de recubrimiento conforme a la invención.

Absorbente de UV

15 El agente de recubrimiento conforme a la invención contiene la combinación de un absorbente de UV reactivo tipo acriltriazol y de un absorbente de UV no reactivo. El término "reactivo" significa aquí, que el absorbente de UV reacciona, durante el curado por radiación, con los demás componentes curables por radiación y se polimeriza. Por el contrario, el absorbente de UV no reactivo no reacciona con otros componentes del agente de recubrimiento.

El agente de recubrimiento conforme a la invención contiene del 2,1 al 3,1% en peso de al menos un absorbente de UV reactivo tipo acriltriazol y 1,5 a 2,0% en peso de al menos un absorbente de UV no reactivo en cada caso, relativo a la suma de los contenidos en sólidos de los componentes i) a viii).

20 El absorbente de UV reactivo tipo acriltriazol es ventajosamente un acril fenil benzotriazol. Éste se integra químicamente en el recubrimiento resultante por la funcionalidad acrilato presente en la molécula durante la reacción de reticulación y, por lo tanto, se fija, de tal forma que se evite la migración. Hay productos comerciales disponibles con el nombre comercial Chisorb 593 de Double Bond Chemical.

El absorbente de UV no reactivo es ventajosamente un compuesto a base de una 1,3,5-triazina. Hay productos comerciales disponibles con el nombre comercial Tinuvin400 de BASF SE (anteriormente Ciba).

25 El uso conforme a la invención de una combinación de al menos un absorbente de UV reactivo tipo acriltriazol y de al menos un absorbente de UV no reactivo se asegura de que en el revestimiento elaborado a partir del agente de recubrimiento conforme a la invención la radiación del ambiente se convierta en la correspondiente energía de rotación y vibración de estas moléculas, de tal forma que se eviten daños de enlaces químicamente dentro de un revestimiento y, por tanto, pueda evitarse la escisión de enlaces.

30 Captador de radicales - amina estéricamente impedida

El agente de recubrimiento conforme a la invención contiene del 0,7 al 1,0% en peso de al menos una amina estéricamente impedida, relativo a la suma de los contenidos en sólidos de los componentes i) a viii), que actúan como captadores de radicales.

35 Como agente fotoprotector a base de aminas estéricamente impedidas se emplea ventajosamente un diéster del ácido sebáico. Hay productos comerciales adecuados disponibles con el nombre comercial Tinuvin123 de BASF SA (anteriormente Ciba).

Aditivos de flujo

El agente de recubrimiento conforme a la invención contiene del 0,4 al 0,9% en peso de al menos un aditivo de flujo, relativo a la suma de los contenidos en sólidos de los componentes i) a viii).

40 Como agente de flujo en el agente de recubrimiento conforme a la invención se usa preferiblemente un polímero modificado con polisiloxano con grupos terminales insaturados. Hay productos comerciales adecuados disponibles bajo la línea de productos EFKA de BASF.

45 El aditivo de flujo es responsable de lograr un buen estado de la laca de acabado, así como de un buen aspecto del revestimiento elaborado a partir del agente de recubrimiento conforme a la invención, particularmente en el caso de que el agente de recubrimiento conforme a la invención se utilice como barniz transparente. En general, los barnices transparentes muestran con grosor de capa suficientemente alto, generalmente a > 25 mm, una buena evolución, que generalmente se deteriora a grosores de capa reducidos. Como el agente de recubrimiento conforme a la invención se aplica preferentemente con grosores de capa bajos en el rango de 8 a 25 mm, el uso de un aditivo de flujo apropiado en el rango del 0,4 al 0,9% en peso de al menos un aditivo de flujo, relativo a la suma de los contenidos en sólidos de los componentes i) a viii) es esencial para la invención. Si se superara el rango de

porcentaje en peso mencionado anteriormente, se empeoraría la resistencia al rayado del revestimiento elaborado a partir del agente de recubrimiento.

Disolventes

5 El agente de recubrimiento conforme a la invención se ajusta preferentemente empleando disolventes orgánicos a la viscosidad deseada para la aplicación. el agente de recubrimiento contiene Ventajosamente del 27,0 al 70,0% en peso de disolvente orgánico, relativo al peso total del agente de recubrimiento.

10 Como disolventes orgánicos entran en consideración ventajosamente todos los disolventes orgánicos habituales y conocidos por el experto, que, por un lado, permitan una buena solubilidad de los componentes y, por otro lado, sean conocidos por lograr una buena estabilidad al almacenamiento y permitan un buen comportamiento de aplicación del agente de recubrimiento. Para este propósito son particularmente adecuados alcoholes como el i-propanol y el n-butanol, ésteres como el acetato de n-butilo y el acetato de 1-metoxipropilo y/o las cetonas como la metil etil cetona y la metil isobutil cetona. Al elegir el disolvente o la combinación de disolventes, debe tenerse en cuenta que estos se eligen de tal modo que el sustrato de policarbonato no se hinche tanto cuando se aplica el agente de recubrimiento que la transparencia del agente de recubrimiento se vea afectada negativamente, lo que se hace notable con un elevado Haze o dispersión de la luz. La elección del disolvente también puede influir en la adhesión al sustrato del revestimiento resultante a partir del agente de revestimiento. Sin embargo, se debe tener cuidado de asegurar que los disolventes se seleccionen de tal manera que se logre un buen efecto adherente mediante el hinchamiento del sustrato, pero sin causar una matidez del agente de recubrimiento endurecido.

20 El ajuste porcentual variable en peso del contenido de disolvente, relativo al peso total del agente de recubrimiento, permite variar ventajosamente el contenido en sólidos del agente de recubrimiento de tal manera que el agente de recubrimiento conforme a la invención se pueda aplicar a un sustrato tanto como recubrimiento por flujo como recubrimiento por pulverización. Para usar en el ámbito de recubrimiento de flujo es ventajoso un contenido en sólidos del 27,0 al 50,0% en peso relativo al peso total del agente de recubrimiento. En el ámbito del revestimiento por pulverización es ventajoso un contenido en sólidos del 60,0 al 70,0% en peso relativo al peso total del agente de recubrimiento. Generalmente pueden lograrse para el agente de recubrimiento conforme a la invención también contenidos en sólidos aún mayores que los mencionados anteriormente, relativo al peso total del agente de recubrimiento. En estos casos, sin embargo, se debe tener cuidado de asegurarse de que el reducido contenido en disolvente, relativo al peso total del agente de recubrimiento, no genere ninguna desventaja respecto al estado de la laca de acabado y el flujo.

30 La invención se relaciona también con un procedimiento para la producción de revestimientos resistentes a los arañazos sobre superficies de policarbonato mediante i) aplicación de un agente de recubrimiento conforme a la invención sobre una superficie de policarbonato y ii) endurecimiento del agente de recubrimiento con radiación UV.

35 Ventajosamente se aplica el revestimiento resistente a los arañazos con grosores de película seca de 8 a 25 mm, de manera particularmente preferente con grosores de película seca de 10 a 20 mm. la determinación del grosor de película seca de un revestimiento de barniz transparente se lleva a cabo con un interferómetro de luz blanca. La determinación del grosor de película seca de un revestimiento, que no sea ningún recubrimiento de barniz transparente, se realiza por medio de preparación de la sección transversal y posterior examen microscópico de estas secciones transversales.

40 La invención se refiere además al uso de un agente de recubrimiento conforme a la invención para producir un revestimiento para proteger las superficies de los faros del vehiculo contra arañazos e influencias meteorológicas.

Finalmente, la invención también se refiere a un sustrato que está recubierto con un agente de recubrimiento endurecido conforme a la invención. El sustrato es preferiblemente un sustrato hecho de policarbonato.

A continuación se explica la invención con más detalle en base a ejemplos de ejecución y ejemplos comparativos.

Ejemplo de producción 1: Producción de acrilato de uretano 1 según la DE 696 15 819 T2 (comparativo)

45 La resina base se prepara mezclando los siguientes componentes en las proporciones establecidas (expresadas en gramos):

DESMODUR 2010 (BAYER)	44,7
mono-acrilato de butanodiol	15,3

TMP-Formal (LAROMER 8887)	38,4
dilaurato de dibutilestaño	0,152
acetato de etilo	1,368

Ejemplo de producción 2: Producción del acrilato de uretano 2 (conforme a la invención)

5 Se rellenan 170,70 g del trímero de isocianato (Desmodur N3300, compañía Bayer) en un matraz de tres cuellos de 1000 ml. El aparato está equipado con un agitador de cuchillas KPG, un embudo de goteo y una pieza de alimentación de gas para introducir aire pobre.

El isocianato se diluye con 83,05 g del diluyente reactivo tetracrilato de di-TMP (Ebecryl 140 de Allnex). Además, el modelo se estabiliza con 0,4 g de hidroquinona (de MitsuiChemicals) y posteriormente se calienta la disolución a 40°C.

10 Tan pronto se alcanza la temperatura de reacción, se añade gota a gota una mezcla de 133,75 g de mono-acrilato de butanodiol (de BASF SE), 0,05 g de Coscat 83 (de Erbslöh), 49,25 g de diacrilato de hexanodiol (Laromer HDDA de BASF SE), 61 05 g de tetracrilato de di-TMP (Ebecryl 140 de Allnex) y 1,75 g de metoxi-propanol (Solvenon PM de BASF SE). Durante el tiempo de adición (aprox. 4 horas) la temperatura de reacción no puede superar los 60 ° C.

Una vez finalizada la adición, se mantiene la mezcla de reacción a 60°C y se determina cada hora el contenido en NCO.

15 Después de alcanzar el contenido en NCO del 0%, se enfría la mezcla producto a 50 ° C y se filtra.

El Coscat 83 es un compuesto de órgano-bismuto que se utiliza como catalizador para la formación de uretano.

Empleando ambos acrilatos de uretano antes descritos se elaboraron agentes de recubrimiento curables por radiación. Aquí se utilizaron las siguientes materias primas:

HOSTAVIN TB-02	mezcla de un absorbente de UV tipo triazina con un agente fotoprotector acilado a base de una amina estéricamente impedida
Irgacure TPO-L	fotoiniciador fosfinato de etil fenil(2,4,6-trimetilbenzoilo)
Irgacure 184	fotoiniciador (1-hidroxi-ciclohexil-fenilcetona)
Irgacure 819	Fotoiniciador (óxido de bis (2,4,6-trimetilbenzoil) fenil fosfina)
EFKA-3883	Aditivo de flujo (polímero modificado con polisiloxano)
EFKA-3888	Aditivo de flujo (poliisocianato modificado con polisiloxano)
SARBOX SB400	Aditivo de pintura (oligómero de metacrilato que contiene ácido carboxílico y anhídrido carboxílico)
CHISORB 593	Absorbente de UV (2- (2'-hidroxi-5'-metacrililoxietilfenil) -2H-benzotriazol)
TINUVIN 400	Absorbente de UV (hidroxifenil triazina)
TINUVIN 123 (sebacato de bis (octil oxi tetrametil piperidilo))	Amina estéricamente impedida (HALS) basada en una funcionalidad amino-éter (NOR-HALS)

20 Según la siguiente Tabla 1 se prepararon agentes de recubrimiento conformes a la invención y no conformes a la invención. Las cifras en la Tabla 1 significan partes en peso.

ES 2 779 007 T3

Tabla 1

Laca nº	1	2	3	4	5	6
Acrilato de uretano 1	65,789			64,641	65,789	
Acrilato de uretano 1 sin Laromer 8887						
Acrilato de uretano 2		65,789				63,842
Acrilato de uretano 2 sin Ebecryl 140 y sin diacrilato de hexanodiol; con Laromer 8887			39,474			
acrilato formal de trimetilolpropano (producto comercial: Laromer 8887)			26,316			
tetracrilato de diTMP						
diacrilato de hexanodiol						
HOSTAVIN TB-02 líquido	1,754	1,754	1,754		1,754	
Formiato de orto-metil-benzoilo, producto comercial: Vicure 55 (fotoiniciador)	1,140	1,140	1,140	1,120	1,140	
Ingacure TPO-L	0,614	0,614	0,614	0,003	0,614	
IRGACURE 184						1,596
IRGACURE 819, 100%						0,511
EFKA-3883, 70%BA/IB	0,877	0,877	0,877	0,862	0,877	0,758
EFKA-3888, 44%BA	0,877	0,877	0,877	0,862	0,877	
SARBOX SB 400, 70%PM	2,632	2,632	2,632	2,586	2,632	

ES 2 779 007 T3

METILAL TECN	26,316	26,316	26,316	25,856		29,846
CHISORB 593				1,724		1,724
TINUVIN 400				1,164		1,149
TINUVIN 123				0,582		0,575
ACETATO DE BUTILO 98-100%					26,316	
	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00

Tabla 1 (continuación)

Laca nº	7	8	9	10	11	12
Acrilato de uretano 1		67,568	63,842			
Acrilato de uretano 1 sin Laromer 8887						39,474
Acrilato de uretano 2	63,842			64,975	62,252	
Acrilato de uretano 2 sin Ebecryl 140 y sin diacrilato de hexanodiol; con Laromer 8887						
acrilato formal de trimetilolpropano (producto comercial: Laromer 8887)						
tetracrilato de diTMP						19,737
diacrilato de hexanodiol						6,579
HOSTAVIN TB-02 líquido		1,802		1,733		1,754
Formiato de orto-metil-benzoilo, producto comercial: Vicure 55 (fotoiniciador)		1,171				1,140
Ingacure TPO-L		0,631				0,614

ES 2 779 007 T3

IRGACURE 184	1,596		1,596	1,624	1,556	
IRGACURE 819, 100%	0,511		0,511	0,520	0,498	
EFKA-3883, 70%BA/IB	0,758	0,901	0,758	0,772	0,739	0,877
EFKA-3888, 44%BA		0,901				0,877
SARBOX SB 400, 70%PM					2,490	2,632
METILAL TECN		27,027				26,316
CHISORB 593	1,724		1,724		1,681	
TINUVIN 400	1,149		1,149		1,121	
TINUVIN 123	0,575		0,575		0,560	
ACETATO DE BUTILO 98-100%	29,846		29,846	30,376	29,109	
	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00

Los agentes de recubrimiento 1 a 12 se aplicaron y curaron de la siguiente manera:

- 5 La aplicación por pulverización se llevó a cabo con una pistola aerográfica por gravedad (por ejemplo, una pistola de pulverización por gravedad DeVilbiss tipo GTI) con una boquilla de 1,5 mm con una presión de aire comprimido de 3 bar. El grosor de capa requerido se aplicó en dos pasadas de pulverización.

Ventilación: 1 minuto a 23 ° C, 5 minutos a 80 - 90 ° C en un horno de aire forzado, luego 30 segundos de enfriamiento.

Curado por radiación UV: 2.5 - 3.5 J/cm² (dosis medida con IL390 de International Light)

- 10 El grosor de capa alcanzado del revestimiento producido a partir del agente de recubrimiento (grosor de película seca) fue de 11-18 mm; el grosor de la llamada "capa IPL" ("capa de interpenetración") fue de 3-5 mm.

Las mediciones del grosor de la capa se llevaron a cabo con un interferómetro de luz blanca (por ejemplo, de Fuchs con el nombre "FTM-Lite UVNIR - dispositivo de medición del grosor de capa"). El valor de turbidez determinado después de la aplicación de las muestras debe ser <1%.

- 15 La medición de la turbidez se realizó con el aparato de medición "Haze-Gard Plus" de BYK-Gardner. Este aparato de medición es un instrumento estandarizado para medir la transparencia según la norma ASTM D1003-13. El aparato sirve para determinar la calidad óptica de los revestimientos transparentes. Con este aparato de medición se miden la turbidez inicial y la turbidez después de realizar pruebas de rayado (Test de Taber Abraser – o Test Taber de abrasión-).

La resistencia al rayado de las capas de laca endurecida se probó de la siguiente manera:

- 20 La resistencia al rayado se comprobó utilizando el aparato de ensayo Abraser tipo 5155 de Taber Industries. Las pruebas de rayado se llevaron a cabo y ensayaron según la norma ASTM ASTM-D1044-13 (Método de ensayo estándar para la resistencia de los plásticos transparentes a la abrasión superficial, estándar de ASTM International, 01/09/2013). La evaluación se realizó según la norma ASTM ASTM-D1003-13 (Método de ensayo estándar para la turbidez y la transmisión luminosa de los plásticos transparentes).

Tabla 2

Taber abraser (ASTM D 1044)	1	2	3	4	5	6
Grosor en μm	14-16	14-15	14-16	13-14	15-16	13-14
Haze antes del test (%)	0,53 \pm 0,16	0,27 \pm 0,00	0,29 \pm 0,06	1,56 \pm 0,16	0,49 \pm 0,05	0,45 \pm 0,06
Piedra de revestimiento ST – 11, CS 10F, 300T	20,3 \pm 0,46	8,91 \pm 0,16	16,4 \pm 0,82	24,1 \pm 2,57	19,2 \pm 1,32	12,2 \pm 0,88
Δ haze	19,8	8,64	16,1	22,5	18,7	11,7

Taber abraser (ASTM D 1044)	7	8	9	10	11	12
Grosor en μm	14-16	14-16	14-16	14-16	15-16	15-17
Haze antes del test (%)	0,31 \pm 0,04	0,45 \pm 0,08	2,94 \pm 0,36	0,39 \pm 0,04	0,31 \pm 0,09	0,56 \pm 0,03
Piedra de revestimiento ST – 11, CS 10F, 300T	13,3 \pm 0,39	18,1 \pm 0,70	20,7 \pm 1,21	12,6 \pm 0,37	13,6 \pm 0,71	35,3 \pm 2,50
Δ HAZE	13,0	17,7	17,8	12,2	13,3	34,7

Evaluación

Existe una buena resistencia al rayado de los revestimientos en los soportes de las lámparas de policarbonato cuando muestran un valor de turbidez $\Delta 15 \leq 15$ (después de 300 revoluciones en el test Taber Abraser) al realizar la prueba Taber - Abraser. Los sistemas altamente resistentes a los arañazos muestran un valor de turbidez Δ inferior a 10 (después de 300 revoluciones en la prueba Taber-Abraser).

5

REIVINDICACIONES

- 5 1. Agente de recubrimiento endurecible por radiación, particularmente para producir un revestimiento resistente a los arañazos sobre superficies de policarbonato, conteniendo al menos un acrilato de uretano elaborado a partir de un trímero de isocianurato del diiosocinato de 1,6-hexametileno y mono-acrilato de butanodiol, donde el trímero de isocianurato tiene un contenido en NCO del 19,6 al 24,0% en peso y un peso equivalente de 175 a 214, el acrilato de uretano tiene una razón de pesos del trímero de isocianurato al mono-acrilato de butanodiol de 1,0:0,65 a 1,0:0,9, caracterizado porque el agente de recubrimiento contiene
- i) del 45,0 al 59,0% en peso del al menos un acrilato de uretano,
 - ii) del 25,0 al 37,0% en peso de al menos un monómero de acrilato de poliéster tetrafuncional,
 - 10 iii) del 8,0 al 12,0% en peso de al menos un éster de diacrilato de diol y/o de al menos un éster de mono-acrilato
 - iv) del 2,3 al 3,5% en peso de al menos un fotoiniciador
 - v) del 2,1 al 3,1% en peso de al menos un absorbente de UV reactivo de tipo acriltriazol
 - vi) del 1,5 al 2,0% en peso de al menos un absorbente de UV no reactivo
 - 15 vii) del 0,7 al 1,0% en peso de al menos una amina estéricamente impedida,
 - viii) del 0,4 al 0,9% en peso de al menos un aditivo de flujo
- donde los rangos porcentuales en peso se refieren a la suma de los contenidos en sólidos de los componentes i) a viii) mencionados y su suma asciende al 100% en peso.
- 20 2. Agente de recubrimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque el agente de recubrimiento contiene del 45,0 al 55,0% en peso del acrilato de uretano relativo a la suma de los contenidos en sólidos de los componentes i) a viii).
3. Agente de recubrimiento según la reivindicación 1 ó 2, caracterizado porque el monómero de acrilato de poliéster tetrafuncional tiene un enlace éter.
- 25 4. Agente de recubrimiento según una de las reivindicaciones 1 a 3, caracterizado porque el componente iii) es un éster de diacrilato de diol.
5. Agente de recubrimiento según la reivindicación 4, caracterizado porque el éster de diacrilato de diol contiene en la cadena de carbono más larga de 2 a 12 átomos de carbono.
6. Agente de recubrimiento según una de las reivindicaciones 1 a 5, caracterizado porque el fotoiniciador contiene al menos un compuesto conteniendo fósforo.
- 30 7. Agente de recubrimiento según la reivindicación 6, caracterizado porque el fotoiniciador contiene una mezcla de al menos un compuesto conteniendo fósforo y de al menos una α -hidroxicetona aromática.
8. Agente de recubrimiento según una de las reivindicaciones 1 a 7, caracterizado porque el absorbente de UV reactivo de tipo acriltriazol es un acril fenil venzo triazol.
- 35 9. Agente de recubrimiento según una de las reivindicaciones 1 a 8, caracterizado porque la amina estéricamente impedida es un diéster del ácido sebácico.
10. Agente de recubrimiento según una de las reivindicaciones 1 a 9, caracterizado porque el agente de recubrimiento puede endurecerse con radiación UV.
11. Agente de recubrimiento según una de las reivindicaciones 1 a 10, caracterizado porque el agente de recubrimiento es un barniz transparente.
- 40 12. Procedimiento para producir revestimiento resistente a los arañazos sobre superficies de policarbonato mediante

i) aplicación de un agente de recubrimiento según una de las reivindicaciones 1 a 11 sobre una superficie de policarbonato y

ii) endurecimiento del agente de recubrimiento con radiación UV.

5 13. Procedimiento según la reivindicación 12, caracterizado porque el revestimiento resistente a los arañazos tiene un grosor de película seca de 8 a 25 mm.

14. Empleo de un agente de recubrimiento según una de las reivindicaciones 1 a 11 para producir un revestimiento para proteger las superficies de los faros del vehículo contra arañazos e influencias meteorológicas.

15. Sustrato recubierto con un agente de recubrimiento endurecido según una de las reivindicaciones 1 a 11.