

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 785 643**

51 Int. Cl.:

B05D 7/00	(2006.01)	C08G 18/24	(2006.01)
C08G 18/08	(2006.01)		
C08G 18/62	(2006.01)		
C08G 18/66	(2006.01)		
C08G 18/70	(2006.01)		
C08G 18/75	(2006.01)		
C08G 18/79	(2006.01)		
C08G 18/34	(2006.01)		
C08G 18/42	(2006.01)		
C08G 18/80	(2006.01)		

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **14.03.2017 PCT/EP2017/055938**
- 87 Fecha y número de publicación internacional: **28.09.2017 WO17162475**
- 96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **14.03.2017 E 17712433 (6)**
- 97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **26.02.2020 EP 3433026**

54 Título: **Método de formación de una película de revestimiento multicapa**

30 Prioridad:

22.03.2016 JP 2016057368

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

07.10.2020

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**KURASHINA, TORU y
SHINMURA, KAZUHIKO**

74 Agente/Representante:

CARVAJAL Y URQUIJO, Isabel

ES 2 785 643 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

Método de formación de una película de revestimiento multicapa

[Campo técnico]

5 Esta invención se refiere a un método de formación de una película de revestimiento multicapa usando una nueva composición de material de revestimiento basado en agua fácilmente disponible en diversos campos, particularmente en el campo del revestimiento automotriz.

[Técnica anterior]

10 En general, los métodos para formar películas de revestimiento multicapa en carrocerías de automóviles se llevan a cabo formando una película de electrodeposición sobre un objeto a revestir, curando esta película mediante calentamiento y formando después una película de revestimiento multicapa que comprende una película de revestimiento intermedia, una película de revestimiento base y una película de revestimiento transparente. Recientemente, los materiales de revestimiento basados en agua se han venido usando como materiales de revestimiento intermedios y materiales de revestimiento base para reducir las cantidades de componentes orgánicos volátiles (COV) usados y tener en cuenta el impacto sobre el medio ambiente.

15 Adicionalmente, debido a las demandas de reducción del consumo de energía en los últimos años, las películas de revestimiento base y las películas de revestimiento transparente se forman en películas de revestimiento intermedio precalentadas formadas en película de electrodeposición sin curar la película de revestimiento intermedia por calentamiento, y estas tres películas se curan simultáneamente por calentamiento. Este es el llamado método de 3 capas 1 horneado (3C1B, del inglés "3 coat 1 bake") y es un método que se ha utilizado como método para formar películas de revestimiento multicapa. Por ejemplo, la patente N° JP5734920 (bibliografía de patente 1), desvela un método para formar una película de revestimiento multicapa usando una composición de revestimiento transparente que contiene una emulsión de tipo núcleo/cubierta compuesta por una porción de núcleo de resina acrílica y una porción de cubierta de resina de poliuretano y que comprende un poliisocianato, una resina acrílica que contiene un grupo hidroxilo y una composición de revestimiento basado en agua que comprende un poliisocianato y/o una policarbodiimida como agente de curado. Cuando se usa este método de formar una película de revestimiento multicapa, permite una disminución de la temperatura de calentamiento para el curado por calentamiento de la película de revestimiento y puede lograrse un ahorro de energía adicional. Sin embargo, puede requerirse una imprimación para asegurar la adhesión al material plástico cuando se aplica a materiales plásticos. Se han estudiado métodos para revestir el mismo revestimiento sobre materiales de placa de acero y plástico desde el punto de vista del ahorro de energía. Por ejemplo, la publicación de patente japonesa abierta a inspección pública n. ° 2011-131135 (bibliografía de patentes 2), desvela un método de formación de película de revestimiento multicapa que usa una mezcla de monómeros que contiene un monómero reticulante y un material de revestimiento basado en agua que comprende una emulsión de resina acrílica obtenida por polimerización en emulsión, una resina acrílica soluble en agua, una resina de melamina y propilenglicol mono alquil éter. Sin embargo, puede no ser posible asegurar una adhesión suficiente a los materiales plásticos cuando se les aplica si no se aplica una imprimación por adelantado.

40 Además, en general, los automóviles son golpeados con fuerza por pequeñas piedras y similares mientras están en movimiento y existe la posibilidad de que el revestimiento se desprenda localmente. En la película de revestimiento sobre placa de acero, la resistencia al astillado contra el desprendimiento debido al impacto con piedras tan pequeñas es importante y, en particular, se requiere que la película de revestimiento tenga una excelente resistencia al astillado a bajas temperaturas. Por ejemplo, el documento WO2011/010538 (bibliografía de patentes 3) describe un método para formar una película de revestimiento multicapa usando una emulsión de resina de uretano que tiene un valor ácido específico y un peso molecular promedio en peso producido con un componente de poliisocianato y un componente de poliol como materias primas y una composición de imprimación a base de agua que comprende un oligómero que tiene un peso molecular promedio en número específico y una tolerancia al agua de 10 o más. Sin embargo, cuando el método de formar una película de revestimiento multicapa usando esta composición de imprimación basada en agua se aplica a material plástico, puede no lograrse una adhesión suficiente al material plástico.

50 Sin embargo, en relación con un método para formar una película de revestimiento, por ejemplo, la publicación de patente japonesa abierta a inspección pública N.° 2009-39668 y el miembro de la familia US 2009/041943 A1 (bibliografía de patentes 4) desvela un método para formar una película de revestimiento brillante caracterizada por usar una composición de revestimiento de imprimación basado en agua que contiene una resina de poliolefina no clorada basada en agua, una resina de poliuretano basada en agua, una resina epoxi basada en agua, una resina de partículas acrílicas internamente reticuladas y un agente emulsionante. Sin embargo, cuando esta composición de revestimiento de imprimación basado en agua se aplica a una placa de acero para automóviles revestida por electrodeposición, puede que no sea posible lograr una calidad suficiente para una rigurosa resistencia al astillado a bajas temperaturas.

5 La publicación de patente japonesa abierta a inspección pública N.º 2011-132324 (bibliografía de patentes 5) desvela una composición de imprimación acuosa adecuada para revestir material plástico, particularmente el material de poliolefina. La composición de imprimación acuosa incluye (A) una dispersión acuosa de una resina de poliolefina no clorada modificada con ácido carboxílico insaturado y/o anhídrido de ácido que tiene un punto de fusión de 60-100 °C y un peso molecular promedio en peso de 50.000-250.000, (B) una dispersión acuosa de una resina de poliuretano que no contiene grupo hidroxilo, (C) carbono eléctricamente conductor y (D) un dispersante de pigmento específico.

10 Los materiales de revestimiento de plástico basados en agua que tienen una buena adhesión y resistencia al agua también se describen en la publicación de patente japonesa abierta a inspección pública N.º H11-228654 (bibliografía de patentes 6). Estos materiales de revestimiento contienen una emulsión acuosa de un polímero a base de poliuretano que se obtiene haciendo reaccionar (A) un poliol seleccionado de un poliéter poliol y un policarbonato poliol con (B) un extensor de cadena, (C) un compuesto que tiene un grupo carboxilo y un grupo hidrógeno activo, (D) un poliisocianato orgánico y (E) un agente neutralizante y que tiene una temperatura de transición vítrea de -71 °C y una tasa de alargamiento de más del 500 %.

15 La publicación de patente japonesa abierta al público N.º 2011-219619 (bibliografía de patentes 7) desvela una composición de imprimación para un artículo óptico, particularmente lentes de plástico que tienen un alto índice de refracción, que comprende una resina de uretano que tiene un esqueleto originado del policarbonato y una tasa de alargamiento de ≥ 200 % y ≤ 1.000 %, un polietilenglicol que tiene un peso molecular de 100 a 4.000, una micropartícula de óxido inorgánico, agua y un disolvente orgánico hidrosoluble.

[Bibliografía de la técnica anterior]

20 **[Bibliografía de patentes]**

[Bibliografía de patentes 1] Patente N.º JP5734920B
 [Bibliografía de patentes 2] Publicación de patente japonesa abierta al público JP2011-131135
 [Bibliografía de patentes 3] WO2011/010538
 25 [Bibliografía de patentes 4] Publicación de patente japonesa abierta al público JP2009-39668, miembro de la familia de EE.UU. US 2009/041943 A1
 [Bibliografía de patentes 5] Publicación de patente japonesa abierta al público JP2011-132324
 [Bibliografía de patentes 6] Publicación de patente japonesa abierta al público JPH11-228654
 [Bibliografía de patentes 7] Publicación de patente japonesa abierta al público JP2011-219619

[Sumario de la invención]

30 **[Problemas a resolver por la invención]**

Un objeto de la invención es proporcionar un método para formar una película de revestimiento multicapa sobre objetos de metal y plástico a revestir, en donde aplicando húmedo sobre húmedo la misma 1ª composición de revestimiento colorante basado en agua específica, una 2ª composición de revestimiento colorante basado en agua y una composición de revestimiento transparente en este orden, es posible obtener una película de revestimiento que tenga una excelente apariencia de película de revestimiento, adherencia a los materiales y resistencia al astillado incluso sin realizar un calentamiento preliminar, después de aplicar la misma composición específica de revestimiento de imprimación basado en agua y después de formar un revestimiento de imprimación basado en agua.

[Medios para resolver el problema]

40 Como resultado de una investigación diligente sobre cómo resolver los problemas anteriormente mencionados, los inventores descubrieron que al usar una resina de poliolefina basada en agua que tiene un punto de fusión y un peso molecular específicos, una resina de poliuretano basada en agua que tiene una temperatura de transición vítrea y una tasa de alargamiento específicas y una composición de revestimiento de imprimación basado en agua que comprende carbono conductor y un agente de curado y, como resinas base, una 1ª composición de revestimiento colorante basado en agua y una 2ª composición de revestimiento colorante basado en agua que contiene una emulsión de tipo núcleo/cubierta compuesta por una porción de núcleo acrílico y una porción de cubierta de poliuretano, y una composición de revestimiento transparente que tiene un punto de transición vítrea y una tasa de alargamiento específicos y que contiene una resina acrílica que contiene un grupo hidroxilo específico y poliisocianato, fue posible resolver los problemas anteriores y han completado la presente invención.

50 Esto es, la invención se refiere a un método para formar una película de revestimiento multicapa que comprende una etapa de revestimiento, sobre un objeto a revestir, una composición de revestimiento de imprimación basado en agua, una etapa de revestimiento húmedo sobre húmedo una 1ª composición de revestimiento colorante basado en agua, una etapa de revestimiento húmedo sobre húmedo una 2ª composición de revestimiento colorante basado en agua, una etapa de revestimiento de una composición de revestimiento transparente y una etapa de endurecimiento

5 simultáneo de la película de revestimiento multicapa formada, en donde la composición de revestimiento de imprimación basado en agua contiene (A) una resina de poliolefina basada en agua con un punto de fusión de 60-100 °C y un peso molecular promedio en peso en el intervalo de 50.000-250.000, (B) una resina de poliuretano basada en agua que tiene una temperatura de transición vítrea (Tg) de -100 a -70 °C y una tasa de alargamiento del 500 % o más, (C) un agente de curado y (D) carbono conductor, la 1ª composición de revestimiento colorante basado en agua y la 2ª composición de revestimiento colorante basado en agua cada una, como resinas base, comprende una emulsión de tipo núcleo/cubierta que contiene una porción de cubierta de resina acrílica y una porción de cubierta de resina de poliuretano.

10 Adicionalmente, la invención se refiere a un método para formar una película de revestimiento multicapa que tiene una relación de masa del componente (A) de composición de revestimiento de imprimación basado en agua y componente (B) de 20/80-80/20 como contenido sólido de resina, una relación de masa del componente (C) y [componente (A) + componente (B)] de 1/100-30/100 como contenido sólido y, además, una relación de masa del componente (D) y [componente (A) + componente (B) + componente (C)] de 2/98-20/80 como contenido sólido.

15 La invención se refiere a un método para formar una película de revestimiento multicapa, en donde el componente (B) de composición de revestimiento de imprimación basado en agua es una resina de poliuretano basada en agua de tipo dispersión coloidal o de tipo emulsión.

20 Por otra parte, la invención se refiere a un método para formar una película de revestimiento multicapa, en donde las resinas base de la 1ª composición de revestimiento colorante basado en agua y la 2ª composición de revestimiento colorante basado en agua tienen una relación de masa de 20/80-80/20 en la porción de núcleo y la porción de cubierta en la emulsión de tipo núcleo/cubierta mencionada anteriormente, la resina acrílica de la porción de núcleo tiene un valor de grupo hidroxilo de 10-85 mg de KOH/g y un valor de ácido de 0-30 mg de KOH/g, la resina acrílica de la porción de cubierta tiene un valor de grupo hidroxilo de 20-80 mg de KOH y un valor ácido de 10-60 mg de KOH y la relación de masa de unidades constituyentes basadas en ácidos dibásicos y/o alcoholes dihidroxilados que tienen de 10 a 60 átomos de carbono en la resina de poliuretano de porción de cubierta anteriormente mencionada es de 10 a 25 50 partes en masa con respecto a 100 partes en masa del contenido de resina sólida de la resina de poliuretano anteriormente mencionada.

30 Además, esta invención se refiere a un método para formar una película de revestimiento multicapa, en donde la 1ª composición de revestimiento colorante basado en agua y la 2ª composición de revestimiento colorante basado en agua se caracterizan por tener una relación en masa de la emulsión de tipo núcleo/cubierta mencionada anteriormente de 5-80 partes en masa con respecto a 100 partes en masa para el contenido sólido de resina en la resina base.

Además, esta invención se refiere a un método para formar una película de revestimiento multicapa, en donde la 1ª composición de revestimiento colorante basado en agua contiene un compuesto de poliisocianato y/o una policarbodiimida como agente de curado.

[Efectos de la invención]

35 Mediante el uso del método de formación de una película de revestimiento multicapa de la invención, pueden obtenerse películas de revestimiento con excelente apariencia, resistencia al astillado y adhesión al objeto a revestir incluso sin precalentar los objetos de material de plástico y placa de acero a revestir.

[Mejor modo de llevar a cabo la invención]

Composición de revestimiento de imprimación basado en agua

40 La composición de revestimiento de imprimación basado en agua de la invención está compuesta por (A) una resina de poliolefina basada en agua, (B) una resina de poliuretano basada en agua, (C) un agente de curado y (D) carbono conductor como los componentes principales.

Resina (A) de poliolefina basada en agua

45 El componente (A) de la invención es una resina de poliolefina libre de cloro y la resina de poliolefina libre de cloro es una que se ha modificado con un ácido carboxílico insaturado y/o un anhídrido de ácido.

50 La resina de poliolefina libre de cloro puede ser una resina de polietileno, una resina de polipropileno o una resina de polibuteno y similares pero se prefiere una resina de polipropileno. La resina de polipropileno puede ser una resina de homopolímero de propileno o una resina de copolímero de polipropileno y otra α -olefina y similares. La resina de copolímero de polipropileno y otra α -olefina puede ser una resina de copolímero de etileno-propileno, una resina de copolímero de propileno-buteno, una resina de copolímero de etileno-propileno-buteno o una resina de copolímero de propileno-hexeno y similares. Entre estas, se prefiere más una resina de polímero de propileno que contiene propileno

al 50 % en moles o más y se prefiere particularmente una resina de polímero de propileno que contiene propileno al 60 % en moles o más.

5 Los ácidos carboxílicos insaturados o los anhídridos de ácido usados para la modificación incluyen preferentemente ácidos carboxílicos α,β -insaturados y/o anhídridos de ácido, algunos ejemplos específicos incluyen ácido maleico o un anhídrido de ácido del mismo, ácido itacónico o un anhídrido de ácido del mismo y ácido citracónico o un anhídrido de ácido del mismo, o 1 o más de estos pueden usarse adecuadamente. La cantidad de modificación por ácidos carboxílicos insaturados y/o anhídrido de ácido es preferentemente de 0,05-0,8 mmol, más preferentemente de 0,07-0,5 mmol, y en particular preferentemente de 0,1-0,35 mmol por 1 g de resina de poliolefina libre de cloro. Esta cantidad de modificación (relación de adición) puede medirse usando análisis de espectro infrarrojo comparando la intensidad de absorción de los grupos carbonilo con una curva de calibración preparada sobre la base de la cantidad de modificación (relación de adición) en muestras conocidas. Cuando la cantidad de modificación es inferior a 0,05 mmol, la emulsificación es difícil y cuando excede 0,8 mmol disminuye la resistencia a la humedad.

15 El punto de fusión de la resina de poliolefina no clorada modificada es 60-100 °C, preferentemente 70-95 °C dependiendo de los ácidos carboxílicos insaturados y/o anhídridos de ácido usados en la invención. Cuando el punto de fusión es inferior a 60 °C, la resistencia a la humedad disminuye, y cuando excede los 100 °C, la adhesividad, la resistencia al impacto a baja temperatura y la flexibilidad a baja temperatura disminuyen. El punto de fusión de la resina de poliolefina no clorada puede medirse aumentando la temperatura de -80 a 120 °C a una velocidad de 5 °C/min usando un calorímetro diferencial de barrido (DSC-50, Shimadzu Corp.).

20 El peso molecular promedio en peso de la resina de poliolefina no clorada modificada es 50.000-250.000, preferentemente 70.000-210.000 dependiendo de los ácidos carboxílicos insaturados y/o anhídridos de ácido usados en la invención. Cuando el peso molecular promedio en peso es inferior a 50.000, la adhesividad disminuye debido a una disminución en la fuerza cohesiva y existe el riesgo de que la resistencia al gasohol, la resistencia a la humedad y la resistencia al lavado de coches a alta presión disminuyan. La producción de resina a base de agua se ve afectada si el peso molecular promedio en peso excede los 250.000. En la invención, el peso molecular promedio en peso es el valor cuando el peso molecular promedio en peso medido por cromatografía de permeación en gel (GPC) se convierte en el peso molecular promedio en peso del poliestireno.

25 La resina de poliolefina no clorada modificada modificada con ácidos carboxílicos insaturados y/o un anhídrido de ácido permite la dispersión en un medio acuoso que preferentemente está hidrofiliado.

30 Para dar a la resina de poliolefina no clorada modificada una mejor solubilidad en agua dependiendo de los ácidos carboxílicos insaturados y/o anhídrido de ácido, la formación de una sal puede llevarse a cabo haciéndola reaccionar con amoníaco o una amina tales como una amina orgánica primaria a terciaria. Como un compuesto de amina, pueden usarse aminas terciarias tales como trietilamina, tripropilamina, tributilamina, dimetiletanolamina, trietanolamina y piperidina, aminas secundarias tales como dipropilamina, butilamina, dietanolamina y piperidina y aminas primarias tales como propilamina, butilamina, etanolamina y anilina y, en particular, son adecuadas las aminas terciarias.

35 La cantidad de amoníaco o compuesto de amina usada es 0,5-3,0 moles, preferentemente 0,8-2,5 moles, con respecto a 1 mol de grupos carboxi en la resina de poliolefina no clorada a hidrofiliar.

40 Para mejorar la solubilidad en agua de la resina de poliolefina no clorada, puede usarse tensioactivo según sea necesario. Como tensioactivos, pueden usarse tensioactivos no iónicos tales como los polioxietilen monoalquil éteres, polioxietilen monoalquil aril éteres y polioxietilen monoalquil éster, y tensioactivos aniónicos tales como sales de polioxietilen alquil aril sulfato, sales de alquil aril sulfato y sales de alquil sulfato. La cantidad de tensioactivo preferentemente es habitualmente el 10 % en masa o menos basado en el contenido sólido de resina de poliolefina no clorada.

45 Por otra parte, la hidrofiliación de la resina de poliolefina no clorada puede llevarse a cabo usando un método de unión de una resina de poliolefina no clorada modificada modificada con ácidos carboxílicos insaturados y/o un anhídrido de ácido a un polímero hidrófilo tales como un copolímero de bloques de poli(oxietileno/oxipropileno). El polímero hidrófilo tiene preferentemente un peso molecular promedio en peso de 200-100.000, más preferentemente 300-50.000 y además preferentemente 500-10.000. La cantidad de unión del polímero hidrófilo a la resina de poliolefina no clorada modificada, dependiendo del ácido carboxílico insaturado y/o anhídrido de ácido, es preferentemente 0,05-1,0 mmol por 1 g de resina de poliolefina no clorada modificada y en particular preferentemente 0,1-0,6 mmol. El ejemplo en la publicación de patente japonesa abierta a inspección pública N.º 2008-031360 es un ejemplo conocido de un método tal.

55 El componente (A) de resina de poliolefina basada en agua es una resina de poliolefina no clorada, preferentemente una resina de poliolefina no clorada con solubilidad en agua mejorada dispersada en medio acuoso. La concentración de resina de poliolefina no clorada dispersa en la dispersión acuosa de resina de poliolefina no clorada habitualmente es preferentemente del 5-50 % en masa y más preferentemente del 10-40 % en masa.

Aparte del agua, pueden combinarse otros disolventes con el medio acuoso. Otros disolventes incluyen, por ejemplo, hidrocarburos aromáticos tales como tolueno y xileno, hidrocarburos alifáticos tales como el hexano, octano y decano, hidrocarburos alicíclicos tales como ciclohexano y metilciclohexano, hidrocarburos halogenados tales como cloruro de metileno, tetracloruro de carbono y clorobenceno, ésteres tales como acetato de metilo, acetato de etilo, acetato de propilo y acetato de butilo, cetonas tales como acetona, metil etil cetona, metil propil cetona, isobutil metil cetona y ciclohexanona, alcoholes tales como metanol, etanol, n-propanol, isopropanol, n-butanol, 2-butanol, isobutanol, t-butanol, ciclohexanol, etilenglicol, propilenglicol y butanodiol, éteres tales como dipropiléter, dibutiléter y tetrahidrofurano, disolventes orgánicos que tienen 2 o más grupos funcionales tales como 2-metoxietanol, 2-etoxietanol, 2-butoxietanol, 2-metoxipropanol, 2-etoxipropanol y alcohol de diacetona, y disolventes polares tales como dimetilsulfóxido.

Entre estas, es preferible un disolvente que se disuelva en agua al 1 % en masa o más, más preferentemente al 5 % en masa o más, por ejemplo, se prefieren metil etil cetona, metil propil cetona, ciclohexanona, n-propanol, isopropanol, n-butanol, 2-butanol, isobutanol, t-butanol, ciclohexanol, tetrahidrofurano, 2-metoxietanol, 2-etoxietanol, 2-butoxietanol, 2-metoxipropanol, 2-etoxipropanol y alcohol de diacetona.

15 Resina (B) de poliuretano basada en agua

La resina de poliuretano basada en agua que es el componente (B) en la invención incluye un prepolímero de uretano obtenido haciendo reaccionar un compuesto de isocianato polifuncional, un poliol que tiene dos o más grupos hidroxilo en una molécula, y un compuesto que contiene un grupo hidroxilo que tiene un grupo aniónico y neutraliza e hidrofaliza el producto usando amoníaco, una amina orgánica o una base inorgánica tales como hidróxido potásico, hidróxido sódico y similares. Además, puede usarse la misma dispersión acuosa después de aumentar su peso molecular usando un extensor de cadena tales como agua, poliaminas solubles en agua o glicoles y similares. Por otra parte, esto puede modificarse con acrílico y similares según sea necesario.

No hay un límite particular para el tipo de poliol usado en esta resina de poliuretano y pueden usarse poliéster poliol, poliéter poliol, policarbonato poliol y similares y un prepolímero de uretano obtenido usando tales polioles puede modificarse parcialmente con una resina acrílica. Las bases inorgánicas anteriores tales como el hidróxido potásico, el hidróxido sódico y similares pueden usarse en la hidrofización del prepolímero de uretano y, desde el punto de vista de la resistencia a la humedad, se prefiere amoníaco de baja fusión, fácilmente vaporizado o una amina orgánica.

Si la resina de poliuretano contiene grupos hidroxilo, permanecen en el revestimiento sin reaccionar y esto no es deseable ya que se reduce la resistencia a la humedad.

Es preferible una dispersión acuosa de resina de poliuretano que tenga un diámetro de partícula medible y un diámetro de partícula medio de 130 nm o menos. Si se usa una resina de poliuretano soluble en agua que tiene un diámetro de partícula no medible antes de la disolución en agua, no es deseable ya que es propensa a la flacidez en el momento del revestimiento y la apariencia de la película de revestimiento se deteriora.

Cuando el diámetro medio de partícula de la dispersión acuosa de resina de poliuretano excede los 130 nm, no es deseable ya que la precipitación se produce porque las partículas son grandes y surgen fácilmente puntos duros y engrosamientos. El límite superior del diámetro medio de partícula de la dispersión acuosa de resina de poliuretano es preferentemente 120 nm o menos y más preferentemente 100 nm o menos. No hay un límite particular para el límite inferior del diámetro de partícula de la dispersión acuosa de resina de poliuretano pero es preferible 5 nm o más y es preferible 10 nm o más.

El diámetro de partícula de la dispersión acuosa de resina de poliuretano se mide con un dispositivo de medición de potencial zeta de distribución de tamaño de partícula Nicomp 380ZLS y se usa el valor de ponderación de distribución/volumen gaussiano.

La concentración de resina de poliuretano dispersa en la dispersión acuosa de resina de poliuretano habitualmente es preferentemente del 5-50 % en masa y más preferentemente del 10-40 % en masa. Además, el medio basado en agua en la dispersión basada en agua de resina de poliuretano puede contener N-metil-2-pirrolidona, N-etil-2-pirrolidona o 2-butoxietanol según sea necesario. Como un ejemplo más específico de un método para producir una dispersión en agua de resina de poliuretano que es el componente (B) de la invención, se conocen métodos conocidos públicamente tales como los de la publicación de patente japonesa abierta a inspección pública JP2008-056914. Las dispersiones acuosas comerciales de resina de poliuretano incluyen Bayhydrol VP LS2952/1 y Bayhydrol 2342 (Sumika Bayer Urethane Co., Ltd.).

La temperatura de transición vítrea de la resina de poliuretano basada en agua que es el componente (B) de la invención es de -100 a -70 °C y preferentemente de -100 a -90 °C. Cuando la temperatura de transición vítrea es inferior a -100 °C, la adhesión y la resistencia a la humedad pueden disminuir debido a una disminución en la fuerza cohesiva de la película de revestimiento y, cuando es superior a -70 °C, la resistencia al astillado puede disminuir

debido a la falta de flexibilidad de la película de revestimiento.

La temperatura de transición vítrea de la resina de poliuretano basada en agua se midió utilizando un calorímetro diferencial de barrido (DSC-60, Shimadzu Corp.).

5 La velocidad de alargamiento de una película de revestimiento de la resina de poliuretano basada en agua que es el componente (B) de la invención es del 500 % o más a -20 °C. Cuando la tasa de alargamiento de la película de revestimiento es inferior al 500 %, la flexibilidad de la película de revestimiento disminuye y la resistencia al astillado puede disminuir.

10 La tasa de alargamiento de una película de revestimiento de la resina de poliuretano basada en agua se midió usando una máquina de ensayo de tracción colocando la resina de poliuretano basada en agua en una bandeja de polipropileno para formar una lámina de resina de poliuretano basada en agua secada a temperatura ambiente y, después de la retirada completa del vapor de agua a 110 °C, formando la lámina en tiras para medición.

Agente de curado (C)

15 El agente de curado que es el componente (C) de la invención puede ser, por ejemplo, una resina amino, un compuesto de poliisocianato bloqueado y similares. Tales agentes de curado pueden usarse solos o en una combinación de 2 o más.

20 La resina amino es un término general para las resinas obtenidas añadiendo y condensando formaldehído a un compuesto que contiene un grupo amino, más específicamente, algunos ejemplos de resinas amino incluyen resinas de melamina, resinas de urea, resinas de guanamina y similares. De estas, se prefieren las resinas de melamina. Adicionalmente, es posible usar una resina amino modificada con alquil éter obtenida por eterificación de algunos o todos los grupos metilol en la resina amino por medio de uno o más tipos de alcohol seleccionados de alcoholes monohidroxilados tales como metanol, etanol, propanol y butanol.

En los casos en que se usa una resina amino como agente de curado, la relación de masa de contenido sólido representada por (resina base/resina amino) es preferentemente 0,65-4,0 y más preferentemente 1,8-3,0 desde el punto de vista de la adhesión al objeto a revestir, resistencia al agua y resistencia al astillado.

25 Los compuestos de isocianato bloqueados incluyen compuestos obtenidos al bloquear un grupo isocianato en un compuesto de isocianato con, por ejemplo, un alcohol tal como butanol, una oxima tal como metil etil cetooxima, una lactama tal como ϵ -caprolactama, un diéster tal como diéster de ácido acetoacético, un imidazol tales como imidazol o 2-etilimidazol o un fenol tal como m-cresol.

30 Los compuestos de poliisocianato incluyen diisocianatos alifáticos tales como diisocianato de hexametileno, diisocianato de trimetilhexametileno y dímero dedisocianato de ácido, diisocianatos alicíclicos tales como diisocianato de isoforona, diisocianato de xilileno (XDI), diisocianato de metaxilileno y XDI hidrogenado, diisocianatos aromáticos tales como diisocianato de tolileno (TDI), diisocianato de 4,4-difenilmetano (MDI), TDI hidrogenado, MDI hidrogenado y aductos, biurets e isocianuratos de los mismos. En los casos en que se usa un compuesto de poliisocianato bloqueado como agente de curado, la relación molar NCO/OH en la composición de revestimiento de imprimación basado en agua es preferentemente de 0,5-1,5 y más preferentemente de 0,8 a 1,2 desde el punto de vista de la apariencia de la película de revestimiento y la adhesión al objeto a revestir.

Carbono conductor (D)

40 El carbono conductor que es el componente (D) en la invención incluye negro de carbono. El carbono conductor tiene un área superficial específica de, por ejemplo, 200 m²/g o más y preferentemente 800 m²/g o más. Cuando el área superficial específica es inferior a 200 m²/g, el número de partículas por unidad de peso del negro de carbono es bajo y esto no es deseable ya que la conductividad disminuye. El diámetro medio de partícula del carbono conductor es preferentemente de 10-50 nm.

45 En la composición de revestimiento de imprimación basado en agua de la invención, la relación de masa del componente (A) de resina de poliolefina al componente (B) de resina de poliuretano, esto es, la relación de masa representada por (A)/(B) y calculada en términos de contenido sólido, está en el intervalo de 20/80-80/20, preferentemente en el intervalo de 20/80-60/40 y en particular preferentemente en el intervalo de 20/80-40/60.

50 Cuando la relación de masa del componente (A) y el componente (B) es inferior a 20/80, disminuye la adhesividad a los materiales de polipropileno. Cuando la relación de masa del componente (A) y el componente (B) es superior a 80/20, la mala adhesión de la 1ª película de revestimiento colorante basado en agua surge debido a una diferencia de polaridad.

La relación de masa a la cantidad total de componente (C) dividido por el componente (A) y el componente (B), esto es, la relación de masa representada por $(C)/\{(A) + (B)\}$, es el intervalo 1/100-30/100 calculado en términos de contenido sólido y preferentemente en el intervalo 5/100-25/100. Cuando el componente de relación de masa (C) dividido por el componente (A) y el componente (B) es menor que 1/100, existe la posibilidad de una disminución de la adhesión y la resistencia a la humedad debido a un curado insuficiente. Cuando la relación de masa del componente (C) dividido por el componente (A) y el componente (B) es superior a 30/100, existe la posibilidad de una disminución de la resistencia a la humedad debido al exceso de agente de curado.

La relación de masa a la cantidad total de componente de carbono conductor (D) dividido por el componente (A), el componente (B) y el componente (C), esa es la relación de masa representada por $(D)/\{(A)+(B)+(C)\}$, está en el intervalo 2/98-20/80 calculado en términos de contenido sólido, más preferentemente en el intervalo 4/96-17/83 y en particular preferentemente en el intervalo 6/94-15/85.

Cuando la relación de masa a la cantidad total de componente de carbono conductor (D) dividido por el componente (A), el componente (B) y el componente (C) es menor que 2/98, la conductividad disminuye y cuando la relación de masa a la cantidad total de componente de carbono conductor (D) dividido por el componente (A), el componente (B) y el componente (C) es más de 20/80, la dispersión es pobre y existe la posibilidad de puntos duros y precipitaciones.

En la composición de revestimiento de imprimación basado en agua de la invención, pigmentos colorantes, pigmentos de extensión, agentes antiespumantes, agentes de control de la reología, agentes dispersantes de pigmentos, catalizadores de curado y disolventes orgánicos usados convencionalmente en el campo de los materiales de revestimiento pueden usarse según sea necesario. Los pigmentos colorantes incluyen dióxido de titanio, óxido de hierro rojo, pigmentos azo y pigmentos de ftalocianina y los pigmentos de extensión incluyen talco, sílice, carbonato cálcico, sulfato de bario y flores de zinc (óxido de zinc). La composición de revestimiento de imprimación basado en agua de la invención contiene los componentes anteriores y un medio acuoso, en donde el contenido total de los componentes anteriores es preferentemente el 15-45 % en masa y más preferentemente el 25-40 % en masa calculado en términos de contenido sólido.

1ª composición de revestimiento colorante basado en agua y 2ª composición de revestimiento colorante basado en agua

La 1ª composición de revestimiento colorante basado en agua y la 2ª composición de revestimiento colorante basado en agua de la invención, comprenden, como resinas base, una emulsión de tipo núcleo/cubierta compuesta por una porción de núcleo de resina acrílica y una porción de cubierta de resina de poliuretano. La emulsión de tipo núcleo/cubierta se obtiene sintetizando una resina acrílica que comprende la porción del núcleo en una solución de resina o dispersión acuosa que comprende resina de poliuretano que constituye la porción de cubierta. En este punto, debido a que la resina de poliuretano contiene grupos hidrófilos y la resina acrílica no contiene grupos hidrófilos, la resina de poliuretano actúa como un agente emulsionante y se dispone en el exterior de las micelas, mientras que el ácido acrílico está dispuesto en el interior de las micelas cuando estas resinas forman micelas en agua y las resinas forman una estructura de núcleo/cubierta. Por otra parte, una estructura de núcleo/cubierta significa una en que dos componentes de resina que tienen diferentes composiciones de resina están presentes en una sola micela formando un componente de resina la parte central (porción de núcleo) y formando el otro componente de resina la parte externa (porción de cubierta).

Resina de poliuretano (porción de cubierta)

La resina de poliuretano que constituye la porción de cubierta de la emulsión de tipo núcleo/cubierta de la invención puede obtenerse mediante métodos conocidos usando el uso de polioles, compuestos de poliisocianato, ácido dimetilol alcanóico y alcoholes polihídricos como materias primas y, por ejemplo, incluye los siguientes métodos. En primer lugar, se sintetiza un polioliol, esta resina de polioliol se hace reaccionar con un diol que contiene un grupo carboxilo y un compuesto de poliisocianato para proporcionar un prepolímero de uretano que contiene un isocianato terminal. Después, haciendo reaccionar el prepolímero de uretano con un alcohol polihídrico, posible obtener una resina de poliuretano que tiene un grupo hidroxilo terminal.

Las resinas de polioliol anteriores incluyen resinas de poliéster, las resinas de poliéter y las resinas de policarbonato polioliol y se prefieren las resinas de poliéster desde el punto de vista de la resistencia al astillado.

La resina de poliéster puede obtenerse usando métodos conocidos que usan una reacción de esterificación y un ácido polibásico y un alcohol polihídrico como componentes de materia prima.

Habitualmente, se usa un ácido policarboxílico como un ácido polibásico pero pueden usarse ácidos grasos monovalentes según sea necesario. Los ácidos policarboxílicos incluyen, por ejemplo, ácido ftálico, ácido isoftálico, ácido tetrahidroftálico, ácido tetrahidroisoftálico, ácido hexahidroftálico, ácido hexahidrotereftálico, ácido trimellítico, ácido adipico, ácido sebácico, ácido succínico, ácido azelaico, ácido fumárico, ácido maleico, ácido itacónico, ácido

piromelítico y similares y anhídridos de ácido de los mismos. Estos ácidos polibásicos pueden usarse solos o en combinaciones de 2 o más.

5 Los alcoholes polihídricos incluyen glicol y alcoholes polihídricos trivalentes o superiores. Los glicoles incluyen, por ejemplo, etilenglicol, propilenglicol, dietilenglicol, trietilenglicol, tetraetilenglicol, dipropilenglicol, polietilenglicol, polipropilenglicol, neopentilglicol, hexilenglicol, 1,3-butanodiol, 1,4-butanodiol, 1,5-pentadiol, 1,6-hexanodiol, 2-butil-2-etil-1,3-propanodiol, metilpropanodiol, ciclohexanodimetanol, 3,3-dietil-1,5-pentadiol y similares. Además, los alcoholes polihídricos trivalentes o superiores incluyen, por ejemplo, glicerina, trimetiloletano, trimetilolpropano, pentaeritritol, dipentaeritritol y similares. Estos alcoholes polihídricos pueden usarse solos o en combinaciones de 2 o más.

10 El peso molecular promedio en número de la resina del segmento es preferentemente de 1.000-5.000, algunos ejemplos específicos adecuados incluyen 1.000, 1.500, 2.000, 2.500, 3.000, 3.500, 4.000, 4.500 y 5.000 y similares o pueden estar dentro del intervalo entre dos de los valores numéricos mostrados.

15 Después, la resina del segmento obtenida de esta manera se hace reaccionar con un diol que contiene un grupo carboxilo y un compuesto de poliisocianato para proporcionar un prepolímero de uretano que contiene un isocianato terminal. Los dioles que contienen un grupo carboxilo a reaccionar con la resina del segmento incluyen, por ejemplo, ácido dimetilolpropiónico, ácido dimetilolbutanoico, ácido dimetilolpentanoico, ácido dimetilolheptanoico, ácido dimetiloloctanoico, ácido dimetilolnonanoico y similares. De estas, desde el punto de vista de películas de revestimiento superiores y costes industriales y similares, se prefieren el ácido dimetilolpropiónico y el ácido dimetilolbutanoico. Estos dioles que contienen un grupo carboxilo pueden usarse solos o en combinaciones de 2 o más.

20 Los poliisocianatos a reaccionar con la resina de segmento incluyen, por ejemplo, diisocianatos aromáticos tales como diisocianato de 4,4'-difenilmetano, diisocianato de 2,4- o 2,6-tolileno, diisocianato de 1,5-naftaleno y p- o diisocianato de m-fenileno, diisocianatos alicíclicos tales como diisocianato de isoforona, diisocianato de 4,4'-d ciclohexilmetano, diisocianato de 1,4-ciclohexileno y productos hidrogenados de diisocianato de tolileno, diisocianatos alifáticos tales como diisocianato de hexametileno y diisocianato de xilileno y diisocianato de m-tetrametilxilileno. De estos, desde el punto de vista de la resistencia a la decoloración amarilla, se prefieren los diisocianatos alicíclicos. Estos poliisocianatos pueden usarse solos o en combinaciones de 2 o más.

25 Finalmente, haciendo reaccionar el prepolímero de uretano obtenido de esta manera con un alcohol polihídrico, puede obtenerse una resina de poliuretano que tiene un grupo hidroxilo terminal. Los alcoholes polihídricos a reaccionar con un prepolímero de uretano incluyen, por ejemplo, etilenglicol, propilenglicol, 1,3-butilenglicol, 1,4-butanodiol, 1,6-hexanodiol, dietilenglicol, dipropilenglicol, neopentilglicol, trietilenglicol, bisfenol A hidrogenado, trimetiloletano, trimetilolpropano, pentaeritritol, dipentaeritritol y similares. Estos alcoholes polihídricos pueden usarse solos o en combinaciones de 2 o más.

30 Al introducir una proporción específica de un ácido dibásico y/o alcohol dihidrico que tiene de 10 a 60 átomos de carbono en la resina de poliuretano en la presente invención, Es posible obtener una película de revestimiento que tenga una apariencia excelente. El ácido dibásico y/o el alcohol dihidrico que tiene de 10 a 60 átomos de carbono pueden introducirse en la resina del segmento mencionada anteriormente o en otro componente, pero mediante el uso de un ácido dibásico y/o alcohol dihidrico que tiene de 10 a 60 átomos de carbono como materia prima usada en la síntesis de la resina del segmento mencionado anteriormente, es posible obtener una película de revestimiento que tenga una apariencia sobresaliente.

35 Desde el punto de vista de la apariencia de la película de revestimiento, el ácido dibásico y/o el alcohol dihidrico tienen preferentemente 30-40 átomos de carbono y más preferentemente 34-38 átomos de carbono. Cuando el ácido dibásico y/o el alcohol dihidrico tiene menos de 10 átomos de carbono, la polaridad de la resina de poliuretano de la porción de cubierta aumenta, lo que significa que la mezcla de capas se produce entre el 1^{er} material de revestimiento colorante basado en agua y el 2^o material de revestimiento colorante basado en agua, que puede provocar que la apariencia de la película de revestimiento se deteriore, y cuando el ácido dibásico y/o el alcohol dihidrico tiene más de 60 átomos de carbono, la solubilidad en agua de la resina de poliuretano de la porción de cubierta se deteriora, lo que significa que la resina acrílica que forma la parte de núcleo y la resina de poliuretano que forma la parte de cubierta pueden, en algunos casos, fallar formando una estructura de núcleo/cubierta.

40 Los ácidos dibásicos C₁₀₋₆₀ anteriormente mencionados incluyen, por ejemplo, ácido sebáico, ácido 1,9-nonano dicarboxílico, ácido 1,10-decano dicarboxílico, ácido 1,11-undecano dicarboxílico, ácido 1,12-decano dicarboxílico, ácido 1,13-tridecano dicarboxílico, ácido 1,14-tetradecano dicarboxílico, ácido 1,15-pentadecano dicarboxílico, ácido 1,16-hexadecano dicarboxílico, ácido 2-hexadecil malónico, ácido 1,18-octadecano dicarboxílico, dímero de ácido, dímero de ácido hidrogenado y similares. De estos, desde el punto de vista de una mejor apariencia de la película de revestimiento, se prefiere el dímero de ácido. Estos ácidos dibásicos C₁₀₋₆₀ pueden usarse solos o en combinaciones de 2 o más.

Los alcoholes dihidricos C₁₀₋₆₀ anteriormente mencionados incluyen, por ejemplo, 1,10-decanodiol, 1,2-decanodiol, 3,6-dimetil-3,6-octanodiol, 2,2-dibutilpropan-1,3-diol, 1,12-dodecanodiol, 1,2-dodecanodiol, 1,13-tridecanodiol, 2,2-diisoamil-1,3-propanodiol, 1,14-tetradecanodiol, 1,2-tetradecanodiol, 1,15-pentadecanodiol, 1,16-hexadecanodiol, 1,2-hexadecanodiol, 1,2-heptadecanodiol, 1,12-octadecanodiol, 2,2-di-n-octil-1,3-propanodiol, 1,20-eicosanodiol, dímero de diol y similares. De estos, desde el punto de vista de una mejor apariencia de la película de revestimiento, se prefiere el dímero de diol. Estos alcoholes dihidricos C₁₀₋₆₀ pueden usarse solos o en combinaciones de 2 o más.

La relación de masa total de unidades constituyentes derivadas de ácidos dibásicos y/o alcoholes dihidricos que tienen 10-60 átomos de carbono es un 10-50 % en masa con respecto al contenido de resina sólida de la resina de poliuretano que forma la porción de cubierta y, desde el punto de vista de la apariencia de la película de revestimiento, es preferentemente un 20-40 % en masa y más preferentemente un 30-35 % en masa. Cuando la relación de masa total de ácido dibásico y/o alcohol dihidrico es inferior al 10 % en masa, la polaridad de la resina de poliuretano aumenta, lo que significa que la mezcla de capas se produce entre la 1ª composición de revestimiento colorante basado en agua y el 2º material de revestimiento colorante basado en agua que puede hacer que se deteriore la apariencia de la película de revestimiento, y cuando la relación de masa total de ácido dibásico y/o alcohol dihidrico excede el 50 % en masa, la sequedad es demasiado alta, lo que significa que puede no lograrse una fluidez satisfactoria y que la apariencia de la película de revestimiento puede deteriorarse.

La resina de poliuretano que forma la porción de cubierta tiene una cantidad suficiente de grupos hidrófilos para permitir la solubilidad en agua o la dispersabilidad en agua y también tiene un grupo funcional para reaccionar con un agente de curado. Los ejemplos específicos de este grupo hidrófilo incluyen grupos carboxilo, grupos amino, grupos metilol y similares.

La resina de poliuretano que forma la porción de cubierta tiene un valor de grupo hidroxilo de 20-80 mg de KOH/g y, desde el punto de vista de la adhesión a un objeto a revestir, es preferentemente 30-70 mg de KOH/g y más preferentemente 35-45 mg de KOH/g. Cuando el índice de hidroxilo es inferior a 20 mg de KOH/g, la adhesión a un objeto a revestir puede deteriorarse y cuando el índice de hidroxilo excede 80 mg de KOH/g, la polaridad de la resina de poliuretano aumenta, lo que significa que la mezcla de capas se produce entre el 1er material de revestimiento colorante basado en agua y el 2º material de revestimiento colorante basado en agua, lo que puede provocar que la apariencia de la película de revestimiento se deteriore.

Además, el índice de acidez de la resina de poliuretano que forma la porción de cubierta es de 10-60 mg de KOH/g y, desde el punto de vista de la apariencia de la película de revestimiento, es preferentemente 30-40 mg de KOH/g. Cuando el índice de acidez es inferior a 10 mg de KOH/g, la estabilidad de la emulsión de la resina de poliuretano en un medio acuoso se deteriora, lo que puede provocar que la apariencia de la película de revestimiento se deteriore, y cuando el índice de acidez supera los 60 mg de KOH/g, la solubilidad en agua de la resina de poliuretano se vuelve demasiado alta, lo que significa que la mezcla de capas se produce entre el 1er material de revestimiento colorante basado en agua y el 2º material de revestimiento colorante basado en agua, lo que puede provocar que la apariencia de la película de revestimiento se deteriore.

El peso molecular promedio en número de la resina de poliuretano que forma la porción de cubierta no está particularmente limitado, pero está, por ejemplo, entre 500 y 50.000 y los ejemplos específicos de este número de peso molecular promedio incluyen 500, 1.500, 2.500, 3.500, 4.500, 5.500, 6.500, 7.500, 10.000, 15.000, 20.000, 30.000, 40.000 o 50.000 o pueden estar dentro del intervalo de cualesquiera dos números ejemplificados aquí. El peso molecular promedio en número en la descripción de la invención es un valor obtenido por cromatografía de permeación en gel (GPC) usando poliestireno como sustancia patrón.

Resina acrílica (parte de núcleo)

La resina acrílica que comprende la porción de núcleo se puede obtener por métodos conocidos usando una reacción de polimerización por radicales y un monómero polimerizable por radicales como materia prima y se sintetiza en una solución de resina acuosa o dispersión acuosa de la resina de poliuretano que comprende la porción de cubierta.

El monómero polimerizable por radicales incluye, por ejemplo, ácido (met)acrílico, (met)acrilato de metilo, (met)acrilato de etilo, (met)acrilato de n-propilo, (met)acrilato de isopropilo, (met)acrilato de n-butilo, (met)acrilato de isobutilo, (met)acrilato de sec-butilo, (met)acrilato de hexilo, (met)acrilato de ciclohexilo, (met)acrilato de 2-etilhexilo, (met)acrilato de octilo, (met)acrilato de laurilo, (met)acrilato de octearilo, alcohol alílico, (met)acrilato de 2-hidroxi-etilo, (met)acrilato de 3-hidroxi-propilo, (met)acrilato de 4-hidroxi-butilo, estireno, (met)acrilonitrilo, (met)acrilamida y similares. Estos monómeros polimerizables por radicales pueden usarse solos o en combinaciones de 2 o más.

Puede usarse un iniciador de polimerización radical en la síntesis de resina acrílica. Los iniciadores de polimerización radicales incluyen, por ejemplo, compuestos azo, tales como 2,2'-azobisisobutironitrilo, 2,2'-azobis-2,4-dimetil valerónitrilo, 4,4'-azobis-4-cianovalerato, 1-azobis-1-ciclohexanocarbonitrilo y dimetil-2,2'-azobisisobutirato, y

5 peróxidos orgánicos tales como peróxido de metil etil cetona, peróxido de ciclohexanona, peróxido de 3,5,5-trimetilhexanina, 1,1-bis(t-butilperoxi)-3,3,5-trimetilciclohexano, 1,1-bis(t-butilperoxi)ciclohexano, 2,2-bis(t-butilperoxi)octano, t-butilhidroperóxido, hidroperóxido de diisopropilbenceno, peróxido de dicumilo, peróxido de t-butilcumilo, peróxido de isobutilo, peróxido de lauroilo, peróxido de benzoílo, peroxidicarbonato de diisopropilo, t-butilperoxi-2-etilhexanoato, peroxneodecanato de t-butilo, peroxilaurato de t-butilo, peroxibenzoato de t-butilo, carbonato de t-butil peroxiisopropilo y similares. Tales iniciadores de polimerización por radicales pueden usarse solos o en una combinación de 2 o más.

10 El valor del grupo hidroxilo de la resina acrílica que comprende la porción de núcleo es de 40-140 mg de KOH/g y, desde el punto de vista de la apariencia de la película de revestimiento y la adhesión al objeto a revestir, es preferentemente 60-120mg de KOH/g y más preferentemente 75-85mg de KOH/g. Cuando el valor del grupo hidroxilo es inferior a 40 mg de KOH/g, la adhesión al objeto a revestir puede deteriorarse, cuando excede los 140 mg de KOH/g, la polaridad de la porción del núcleo se vuelve excesivamente alta, por lo que la resina acrílica que debe formar la porción del núcleo y la resina de poliuretano que debe formar la porción de la cubierta no forman una estructura de núcleo/cubierta y la apariencia de la película de revestimiento puede deteriorarse.

15 El índice de acidez de la resina acrílica que comprende la porción de núcleo es de 0-10 mg de KOH/g y, desde el punto de vista de la apariencia de la película de revestimiento, es preferentemente 0-5mg de KOH/g y más preferentemente 0-3mg de KOH/g. Cuando el índice de acidez supera los 10 mg de KOH/g, la resina acrílica que debería formar la porción de núcleo y la resina de poliuretano que debería formar la porción de cubierta pueden no formar una estructura de núcleo/cubierta.

20 No hay un límite particular para la temperatura de transición vítrea (Tg) de la resina acrílica que comprende la porción de núcleo, que puede ser, por ejemplo, 20-60 °C, más específicamente, por ejemplo, 20, 25, 30, 35, 40, 45, 50, 55 o 60 °C o puede estar dentro del intervalo entre dos de los valores numéricos mostrados.

25 Es difícil medir con precisión el peso molecular promedio en número de la resina acrílica que comprende la porción de núcleo, ya que se sintetiza en una solución de resina acuosa o dispersión acuosa de la resina de poliuretano que comprende la porción de cubierta. El peso molecular promedio en número de la resina acrílica varía principalmente según el peso del iniciador de polimerización por radicales usado en la síntesis y la temperatura de reacción de la síntesis. La temperatura de reacción de síntesis es, por ejemplo, 60-110 °C, más específicamente, por ejemplo, 60, 70, 80, 90, 100 o 110 °C y pueden estar dentro del intervalo de cualquiera de los dos números ejemplificados aquí. La cantidad de iniciador de polimerización radical que se utilizará en síntesis, por ejemplo, es el 0,1-3,0 % en masa basado en monómero polimerizable por radicales tomado como el 100 % en masa, más específicamente, por ejemplo, es el 0,1, el 0,5, el 1,0, el 1,5, el 2,0, el 2,5 o el 3,0 % en masa o puede estar dentro del intervalo entre dos de los valores numéricos mostrados.

35 La relación de masa de la porción de núcleo y la porción de cubierta en la resina de emulsión de tipo núcleo/cubierta que constituye la 1ª composición de revestimiento colorante basado en agua y la 2ª composición de revestimiento colorante basado en agua de la invención es 20/80-80/20 y, desde el punto de vista de la apariencia de la película de revestimiento, es preferentemente 35/65-65/35 y más preferentemente 45/55-55/45. Cuando la relación de masa de la porción de núcleo es inferior a 20, aumenta la solubilidad en agua de la resina de emulsión de tipo núcleo/cubierta, la mezcla de capas se produce entre la 1ª composición de revestimiento colorante basado en agua y la 2ª composición de revestimiento colorante basado en agua y la apariencia de la película de revestimiento puede deteriorarse. Sin embargo, cuando la relación de masa de la porción del núcleo excede 80, las propiedades de las partículas de la resina acrílica de la porción central se fortalecen y la apariencia de la película de revestimiento puede deteriorarse.

45 Para que la resina de emulsión de tipo núcleo/cubierta esté presente de manera estable en la 1ª composición de revestimiento colorante basado en agua y la 2ª composición de revestimiento colorante basado en agua de la presente invención, es preferible neutralizar algunos o todos los grupos carboxilo en la resina de emulsión de tipo núcleo/cubierta mencionada anteriormente por medio de una sustancia básica y conferir propiedades auto-emulsionantes. las sustancias básicas para su uso en la neutralización incluyen, por ejemplo, amoníaco, morfina, N-alquilmorfina, monoisopropanolamina, metil etanolamina, metil isopropanolamina, N,N-Dimetiletanolamina, diisopropanolamina, dietanolamina, trietanolamina, dietiletanolamina, trietanolamina, metilamina, etilamina, propilamina, butilamina, 2-etilhexilamina, dimetilamina, dietilamina, dipropilamina, butilamina, trimetilamina, trietilamina, triisopropilamina y tributilamina y similares. Dichas sustancias básicas pueden usarse solas o en combinación de 2 o más.

55 En la composición de revestimiento colorante basado en agua de la invención, la relación de masa de la emulsión de tipo núcleo/cubierta con respecto al peso total del contenido de resina sólida de la resina base, desde el punto de vista de la apariencia de la película de revestimiento, es preferentemente el 5-80 % en masa y más preferentemente el 10-40 % en masa.

La composición de revestimiento colorante basado en agua de la invención contiene preferentemente, como resina

base, una resina basada en agua conocida distinta de la resina de emulsión de tipo núcleo/cubierta mencionada anteriormente. La resina basada en agua conocida es preferentemente al menos una elegida de resina de poliuretano y resina acrílica.

5 El valor del grupo hidroxilo de la resina de poliuretano basada en agua es, por ejemplo, preferentemente 10-140 mg de KOH/g y el índice de acidez es, por ejemplo, preferentemente 3-80 mg de KOH/g.

El peso molecular promedio en número de la resina de poliuretano basada en agua es preferentemente de 1.000-100.000. Aquí el peso molecular promedio en número es, más específicamente, por ejemplo, 1.000, 5.000, 10.000, 20.000, 40.000, 60.000, 80.000 o 100.000 o puede estar dentro del intervalo entre dos de los valores numéricos mostrados.

10 El valor del grupo hidroxilo de la resina acrílica basada en agua es, por ejemplo, preferentemente 10-200 mg de KOH/g y el índice de acidez es, por ejemplo, preferentemente 0-20 mg de KOH/g, la temperatura de transición vítrea es, por ejemplo, preferentemente -40 a 80 °C. El valor para la temperatura de transición vítrea descrita en la descripción de la patente es el valor de la temperatura de inicio de transición en DSC (calorimetría diferencial de barrido).

15 El peso molecular promedio en número de la resina acrílica basada en agua es preferentemente de 1.000-1.000.000. Este número de peso molecular promedio es, más específicamente, por ejemplo, 1.000, 5.000, 10.000, 50.000, 100.000, 200.000, 400.000, 600.000, 800.000 o 1.000.000 o puede estar dentro del intervalo entre cualquiera de los dos valores numéricos mostrados.

20 Diversos pigmentos tales como pigmentos colorantes, pigmentos brillantes, pigmentos de extensión y similares pueden incluirse en la composición de revestimiento colorante basado en agua de la invención. Los pigmentos colorantes incluyen, por ejemplo, pigmentos inorgánicos tales como el amarillo cromo, óxido de hierro amarillo, óxido de hierro, negro de carbono, dióxido de titanio y similares, y pigmentos orgánicos tales como pigmentos azoquelados, pigmentos azo insolubles, pigmentos azo condensados, pigmentos de ftalocianina, pigmentos índigo, pigmentos de perinona, pigmentos de perileno, pigmentos de dioxano, pigmentos de quinacridona, pigmentos de isoindolinona, pigmentos metálicos complejos y similares. Además, los pigmentos brillantes incluyen, por ejemplo, pigmentos de aluminio en copos, pigmentos de alúmina en copos, pigmentos de mica, pigmentos de sílice en copos, pigmentos de vidrio en copos y similares. Por otra parte, los pigmentos de extensión incluyen, por ejemplo, carbonato cálcico, barita, sulfato de bario precipitado, arcilla, talco y similares. Estos pigmentos pueden usarse solos o en una combinación de 2 o más.

25 La relación de masa cuando se añade pigmento a la composición de revestimiento colorante basado en agua de la invención es, por ejemplo, el 3-200 % en masa en comparación con la cantidad total del contenido de resina sólida en la resina base y es, más específicamente, por ejemplo, el 3, el 5, el 15, el 30, el 50, el 70, el 90, el 110, el 130, el 150, el 175 o el 200 % en masa o pueden estar dentro del intervalo de cualquiera de dos números ejemplificados aquí.

30 Uno o más tipos de aditivos tales como modificadores de superficie, agentes antiespumantes, tensioactivos, agentes formadores de película auxiliares, conservantes, absorbentes de radiación ultravioleta, fotoestabilizadores y antioxidantes, y diversos agentes de control de la reología y diversos disolventes orgánicos pueden incorporarse en la composición de revestimiento colorante basado en agua de la presente invención. La composición de revestimiento colorante basado en agua de la presente invención contiene agua como medio pero se usa después de añadir agua, si es necesario, y una pequeña cantidad de un disolvente orgánico o una amina según lo requiera para diluir a una viscosidad apropiada antes del revestimiento. En el método de formar una película de revestimiento multicapa de la invención, si la 1ª composición de revestimiento colorante basado en agua y la 2ª composición de revestimiento colorante basado en agua de la invención se usan como composiciones de revestimiento colorante basado en agua, la adhesión al objeto a revestir puede garantizarse incluso si la 2ª composición de revestimiento colorante basado en agua no contiene un agente de curado.

35 Los agentes de curado para la composición de revestimiento colorante basado en agua de la invención incluyen, por ejemplo, resinas de amino, poliisocianatos, poliisocianatos bloqueados, policarbodiimidas y similares. De estos, desde el punto de vista de la apariencia de la película de revestimiento, se prefieren poliisocianatos y policarbodiimidas. Por otra parte, estos agentes de curado pueden usarse solos o en una combinación de 2 o más.

40 La resina amino es un término general para las resinas obtenidas añadiendo y condensando formaldehído a un compuesto que contiene un grupo amino, más específicamente, algunos ejemplos de resinas amino incluyen resinas de melamina, resinas de urea, resinas de guanamina y similares. De estas, se prefieren las resinas de melamina. Adicionalmente, es posible usar una resina amino modificada con alquil éter obtenida por eterificación de algunos o todos los grupos metilol en la resina amino por medio de uno o más tipos de alcohol seleccionados de alcoholes monohidroxilados tales como metanol, etanol, propanol y butanol.

50 En los casos en que se usa una resina amino como agente de curado, la relación de masa de contenido sólido representada por (resina base/resina amino) es preferentemente 0,65-4,0 y más preferentemente 1,8-3,0 desde el

punto de vista de la adhesión al objeto a revestir, resistencia al agua y resistencia al astillado.

5 Los compuestos de poliisocianato incluyen diisocianatos alifáticos tales como diisocianato de hexametileno, diisocianato de trimetilhexametileno y dímero dediiisocianato de ácido, diisocianatos alicíclicos tales como diisocianato de isofoforona, diisocianato de xilileno (XDI), diisocianato de metaxilileno y XDI hidrogenado, diisocianatos aromáticos tales como diisocianato de tolileno (TDI), diisocianato de 4,4-difenilmetano (MDI), TDI hidrogenado, MDI hidrogenado y aductos, biurets e isocianuratos de los mismos.

10 Los compuestos de isocianato bloqueados incluyen compuestos obtenidos al bloquear un grupo isocianato en un compuesto de isocianato con, por ejemplo, un alcohol tal como butanol, una oxima tal como metil etil cetooxima, una lactama tal como ϵ -caprolactama, una dicetona tal como diéster de ácido acetoacético, un imidazol tales como imidazol o 2-etilimidazol o un fenol tal como m-cresol.

Cuando se usan poliisocianatos y poliisocianatos bloqueados como agentes de curado, la relación molar NCO/OH en la composición de revestimiento colorante basado en agua es preferentemente de 0,5-1,5 y más preferentemente de 0,8 a 1,2 desde el punto de vista de la apariencia de la película de revestimiento y la adhesión al objeto a revestir.

15 Las carbodiimidias hidrófilas se prefieren como policarbodiimidias. Los ejemplos de policarbodiimidias hidrófilas incluyen, por ejemplo, compuestos obtenidos haciendo reaccionar un compuesto de policarbodiimida que tiene al menos dos grupos isocianato por molécula con un poliol que tiene un grupo hidroxilo en un terminal molecular en proporciones tales que la relación molar NCO/OH es mayor que 1 y después el producto de reacción obtenido se hace reaccionar con un agente hidrofílicante que tiene un átomo de hidrógeno activo y un resto hidrófilo.

20 En los casos en que se usa un compuesto de policarbodiimida como agente de curado en la presente invención, la relación molar de NCN/COOH en la composición de revestimiento a base de agua es preferentemente 0,5-2,0 y más preferentemente 0,8-1,5, desde el punto de vista de la apariencia de la película de revestimiento y la adhesión a un objeto a revestir.

25 La forma de la composición de revestimiento colorante basado en agua de la presente invención no está particularmente limitada siempre que la forma sea basada en agua, tales como hidrosoluble, dispersable en agua o una emulsión basada en agua.

Composición de revestimiento transparente

30 Cualquier revestimiento disolvente orgánico, material de revestimiento basado en agua o material de revestimiento en polvo puede usarse como una composición de revestimiento transparente para su uso en el método de formación de una película de revestimiento multicapa de la invención. Las resinas base de la composición de revestimiento transparente incluyen resinas acrílicas, resinas de poliéster, resinas alquídicas y similares, el sistema de curado incluye curado de melamina, curado ácido/epoxi, curado de isocianato y similares y, desde el punto de vista de la apariencia de la película de revestimiento, se prefieren las composiciones de revestimiento transparente de tipo resina acrílica/curado de isocianato.

35 La resina acrílica que contiene grupos hidroxilo no está particularmente limitada y puede obtenerse por métodos conocidos tales como la polimerización por radicales de un monómero etilénico insaturado como un monómero acrílico. Por ejemplo, al menos un tipo de monómero que contiene grupos hidroxilo tales como un éster de ácido acrílico o ácido metacrílico con un grupo alquilo que contiene grupos hidroxilo tales como 2-hidroxietilo, 3-hidroxipropilo, 4-hidroxibutilo y similares, un aducto de caprolactona de anillo abierto de acrilato o metacrilato de 2-hidroxietilo o un aducto de óxido de etileno u óxido de propileno de acrilato o metacrilato de 4-hidroxibutilo y similares como un monómero etilénico insaturado se incluye como un componente esencial.

40 Otros monómeros acrílicos que pueden copolimerizarse con los monómeros que contienen grupos hidroxilo mencionados anteriormente en la resina acrílica que contiene grupos hidroxilo incluyen ácido acrílico o ácido metacrílico, acrilato de metilo o metacrilato de metilo, ésteres de grupos hidrocarbonados tales como etilo, n-propilo, isopropilo, n-butilo, isobutilo, t-butilo, hexilo, ciclohexilo, 2-etilhexilo, laurilo, estearilo y similares, y acrilonitrilo, metacrilonitrilo, acrilamida, metacrilamida y similares. Otros monómeros etilénicos insaturados copolimerizables incluyen estireno, α -metilestireno, ácido maleico, acetato de vinilo y similares. Estos monómeros copolimerizables pueden usarse solos o en combinación de dos o más.

45 Los poliisocianatos para el curado de isocianatos incluyen poliisocianatos alifáticos y son preferibles para exhibir una resistencia al astillado favorable. Las proporciones de mezcla del agente de curado y la resina acrílica que contiene grupos hidroxilo pueden ser las mismas que las proporciones de mezcla de un material de revestimiento de uretano de tipo líquido convencional 2.

La composición de revestimiento transparente de la invención tiene preferentemente una temperatura de transición

vítrea del material de revestimiento curado de 70 °C o más. Cuando esto es inferior a 70 °C, la resistencia de la película de revestimiento es insuficiente. Una película de revestimiento curada de la composición de revestimiento transparente tiene preferentemente una tasa de alargamiento del 7 % o menos y más preferentemente del 3 % o menos a 23 °C. Cuando la tasa de alargamiento de la película de revestimiento curada es superior al 7 %, la resistencia de la película de revestimiento es insuficiente y existen problemas como que la película de revestimiento se ablanda con solventes orgánicos como la gasolina y es propensa a la hinchazón anormal.

Se aplicó una película de revestimiento curada de composición de revestimiento transparente a una placa de PP con un espesor de 30 µm, se curó con calor durante 30 minutos a 120 °C para formar una película de revestimiento curada de composición de revestimiento transparente, la película de revestimiento se despegó de la placa de PP y se cortó en tiras para preparar muestras. La medición de la temperatura de transición vítrea se llevó a cabo usando un dispositivo de medición de viscoelasticidad dinámica. La tasa de alargamiento se midió usando una máquina de prueba de tracción.

La composición de revestimiento transparente que se usará en la invención puede contener, además de los componentes de resina mencionados anteriormente, un agente absorbente de ultravioleta tales como benzotriazol, un fotoestabilizador tales como una amina impedida, un catalizador de curado tales como un compuesto organoestánnico, un agente de control de flujo tales como una cera y aditivos tales como un agente nivelador. La forma de la composición de revestimiento transparente usada en la invención no está particularmente limitada y los materiales de revestimiento de tipo disolvente orgánico se disuelven o dispersan preferentemente en un disolvente orgánico utilizando uno o dos o más disolventes aromáticos tales como tolueno y xileno, disolventes alifáticos tales como alcoholes minerales, disolventes de éster tales como acetato de etilo y acetato de butilo y disolventes de cetona tales como metiletilcetona.

Diversos métodos de revestimiento en el método de formación de una película de revestimiento multicapa de la invención pueden ser métodos usados habitualmente en la industria del automóvil, por ejemplo, revestimiento por pulverización de aire, revestimiento electrostático de atomización con aire y revestimiento con campana de atomización giratoria.

En el método de formar una película de revestimiento multicapa de la invención, las condiciones de revestimiento de la composición de revestimiento base basado en agua son preferentemente una temperatura de 10-40 °C y una humedad relativa del 65-85 %.

En el método de formar una película de revestimiento multicapa de la invención, el precalentamiento puede llevarse a cabo después de revestir una composición de revestimiento de imprimación basado en agua y después de revestir una 1ª composición de revestimiento colorante basado en agua y después de revestir una 2ª composición de revestimiento colorante basado en agua pero, cuando se usa la composición de revestimiento colorante basado en agua de la invención, puede lograrse una excelente apariencia de película de revestimiento sin precalentar después de revestir una 1ª composición de revestimiento colorante basado en agua.

En el método de formar una película de revestimiento multicapa de la invención, si el agente de curado para la 1ª composición de revestimiento colorante basado en agua y la 2ª composición de revestimiento colorante basado en agua es un poliisocianato y/o carbodiimida, o si el agente de curado de la 1ª composición de revestimiento colorante basado en agua es un poliisocianato y/o un carbodiimida o si la 2ª composición de revestimiento colorante basado en agua no contiene un poliisocianato y/o una carbodiimida como agente de curado, La temperatura de curado de la película de revestimiento multicapa es de 90-120 °C usando una composición de revestimiento transparente curable con isocianato. El tiempo de curado por calor es preferentemente de 20-40 minutos.

Las diversas composiciones de material de revestimiento de la invención pueden revestirse tanto en placa de acero pre-recubierta como en objetos de material plástico pre-tratados para revestir en automóviles.

Con la película de revestimiento multicapa obtenida por el método de formación de la invención, la apariencia inicial es, por supuesto, excelente, pero en entornos donde pequeñas piedras pueden chocar a bajas temperaturas, como cuando el automóvil viaja a alta velocidad en lugares fríos, es menos probable que se produzca un pelado localizado de la película de revestimiento y la superficie de la película de revestimiento puede mantener su apariencia estética.

[Ejemplos]

La invención se describe con más detalle en los siguientes ejemplos pero la invención no se limita a estos ejemplos. Por otra parte, en los ejemplos, 'partes' significa '% en masa' a menos que se especifique lo contrario y '%' con respecto a la cantidad formulada y el contenido significa '% en masa'.

[Ejemplo de producción 1: Producción de dispersión acuosa P-1 de resina de poliolefina no clorada]

La dispersión acuosa de la resina de poliolefina no clorada usada en la invención se fabrica usando los siguientes 3

procesos.

(i) Fase 1: Producción de resina de poliolefina no clorada

110 ml de agua desionizada, 22,2 g de sulfato de magnesio heptahidrato y 18,2 g de ácido sulfúrico se cargaron en un matraz de fondo redondo de 1000 ml y se disolvieron con agitación. Se añadieron 16,7 g de montmorillonita granulada disponible en el mercado a esta solución, se calentó a 100 °C y se agitó durante 2 horas. En lo sucesivo, se enfrió a temperatura ambiente, la suspensión obtenida se filtró y se recuperó una torta húmeda. La torta recuperada se volvió a suspender en un matraz de fondo redondo de 1000 ml con 500 ml de agua desalada y se filtró. El secado se repitió dos veces. La torta finalmente obtenida se secó durante la noche a 110 °C en una atmósfera de nitrógeno para obtener 13,3 g de montmorillonita tratada químicamente. Se añadieron 20 ml de una solución en tolueno de trietilaluminio (0,4 mmol/ml) a 4,4 g de montmorillonita tratada químicamente y se agitó a temperatura ambiente durante 1 hora. Se añadieron 80 ml de tolueno a esta suspensión y el sobrenadante se retiró después de agitar. Después de que el secado se hubiera repetido dos veces, se añadió tolueno y se obtuvo una suspensión de arcilla (concentración de suspensión = 99 mg de arcilla/ml).

Se añadieron 0,2 mmol de triisobutil aluminio a un matraz separado, se añadieron 19 ml de la suspensión de arcilla obtenida y una dilución en tolueno de 131 mg (57 µmol) de dicloro[*dimetilsilil*en(ciclopentadienil)(2,4-dimetil-4H-5,6,7,8-tetrahidro-1-azuleno) hafnio y se agitó durante 10 minutos a temperatura ambiente para obtener una suspensión de catalizador.

A continuación, 11 l de tolueno, 3,5 mmol de triisobutil aluminio y 2,64 l de propileno líquido se introdujeron en un autoclave agitado por inducción con capacidad de 24 l. La cantidad total de la suspensión de catalizador mencionada anteriormente se añadió a temperatura ambiente, se calentó a 62 °C y se agitó continuamente durante 2 horas a la misma temperatura mientras se mantenía una presión total fija de 0,65 MPa en el momento de la polimerización. Después de completar la agitación, el propileno sin reaccionar se purgó para detener la polimerización. Se inició el autoclave, la solución de tolueno del polímero se recuperó completamente y se obtuvieron 11 kg de una solución de tolueno al 11,0 % del polímero de propileno. El peso molecular promedio en peso P_m del polímero de propileno obtenido fue de 210.000.

(ii) Fase 2: Producción de resina de poliolefina no clorada modificada con anhídrido maleico

Se añadieron 200 g de polímero de propileno obtenido en la Fase 1 que se muestra en el anterior (i) y 300 g de tolueno a un matraz de vidrio equipado con un tubo de condensación de reflujo, un termómetro y un agitador, el recipiente se lavó con gas nitrógeno y se calentó a 110 °C. Después de calentar, se añadieron 12 g de anhídrido maleico, se añadieron 6 g de monocarbonato de *t*-butil peroxi isopropilo (NOF, Perbutil I) y se continuó agitando a la misma temperatura durante 7 horas para llevar a cabo la reacción. Después de finalizar la reacción, el sistema se enfrió aproximadamente a temperatura ambiente, se añadió acetona y el polímero precipitado se filtró. Además, se repitió la precipitación/filtración usando acetona y el polímero finalmente obtenido se lavó en acetona. Después del lavado, se obtuvo un polímero blanco, modificado con anhídrido maleico en polvo mediante secado al vacío del polímero obtenido. Los resultados de las mediciones del espectro de absorción infrarroja de este polímero modificado mostraron que la cantidad del resto de anhídrido maleico (tasa de injerto) fue del 1,3 % (0,13 mmol como un resto de anhídrido maleico/1 g de polímero de propileno), el peso molecular promedio en peso fue de 120.000 y el punto de fusión medido usando un calorímetro diferencial de barrido (DS-50) fue de 80 °C.

(iii) Fase 3: Producción de una dispersión acuosa de resina de poliolefina no clorada modificada con anhídrido maleico

Se añadieron 100 g de polímero de propileno modificado con anhídrido maleico (contenido de anhídrido maleico 13 mmol) obtenido en la Fase 2 mostrada en el anterior (ii) y se añadieron 250 g de tolueno a un matraz de vidrio equipado con un tubo de condensación de reflujo, un termómetro y un agitador, y esto se calentó a 110 °C para disolver completamente el contenido. A continuación, se añadió una solución de 30 g (30,0 mm, correspondiente a 30 partes en masa a 100 partes en masa de polímero de propileno) copolímero de bloques de poli(oxietileno/oxipropileno) (peso molecular 1000) disuelto en 22,5 g de tolueno y se hizo reaccionar durante 3 horas a 110 °C.

El tolueno se evaporó a presión reducida después de enfriar y se obtuvieron 115 g de un polímero amarillo. Los resultados del análisis del espectro de absorción infrarroja del producto obtenido mostraron la desaparición de un pico de alrededor de 1784 cm^{-1} correspondiente al anhídrido maleico y se confirmó que el polímero de propileno modificado con anhídrido maleico y el poliéter se unieron. Se forma un copolímero de injerto con propileno injertado al polímero de propileno modificado con anhídrido maleico. Se añadieron 160 g de tetrahidrofurano (THF) a 40 g del polímero modificado obtenido y se dejó que se disolviera completamente a 65 °C. Se añadieron 200 g de agua pura gota a gota a la misma temperatura durante 1 hora y se obtuvo una solución translúcida de color amarillo pálido. Esto se enfrió a 50 °C, la presión se disminuyó gradualmente de 0,03 MPa a 0,0045 MPa, El THF y el agua se eliminaron por destilación a presión reducida hasta que el contenido de resina sólida se volvió el 30 % y se obtuvo una dispersión de resina P-1 a base de agua translúcida, amarillo pálido.

ES 2 785 643 T3

Cuando el copolímero de bloques de poli(oxietileno/oxipropileno) usado en los ejemplos se dejó disolver en agua a 25 °C a una concentración del 10 % en masa, la materia insoluble era el 1 % en masa o menos y era un polímero hidrófilo.

[Ejemplo de producción 2: Producción de composición WP-1 de revestimiento de imprimación basado en agua]

- 5 1,66 Partes de negro de carbono conductor (nombre comercial, Printex XE2B, Degussa KK), 12,55 partes de dióxido de titanio (nombre comercial, JR 600-E, Tayca KK), 0,93 partes de agente dispersante de pigmento (nombre comercial, Disperbyk 191, BYK Chemie KK, contenido de sólidos 98 %, valor ácido 31 mg KOH/g, valor de amina 20 mg de KOH/g) se añadieron a 26,5 partes de resina de poliuretano (nombre comercial, Impranil DLU, Covestro Japan Ltd, contenido de resina sólida 60 %, Tg-83 °C, tasa de alargamiento 800 %), después de la dispersión en una máquina dispersora, 21,0 partes de dispersión acuosa P-1 de resina de poliolefina no clorada, 1,5 partes de un agente de curado (nombre comercial Duranate WM44-L70G, un compuesto de poliisocianato bloqueado dispersable en agua, Asahi Kasei KK, contenido de resina sólida 70 %), 33,96 partes de agua desionizada, 0,8 partes de agente de nivelación (nombre comercial BYK-348, BYK Chemie KK) y 1,1 partes de agente espesante (Rheovis AS S130, BASF Japan KK, contenido de sólidos 30 %), se añadieron, se mezclaron en un disolvente y después se añadió dimetiletanolamina para ajustar el pH a 7-8 para producir la composición WP-1 de revestimiento de imprimación basado en agua.

[Ejemplo de producción 3: Producción de composiciones WP-2 a WP-21 de revestimiento de imprimación basado en agua]

- 20 Las composiciones WP-2 a WP-21 de revestimiento colorante basado en agua se obtuvieron usando el mismo método que en el ejemplo de producción 2 basado en las combinaciones mostradas en la Tabla 1.

[Tabla 1]

Composición de revestimiento de imprimación basado en agua		WP-1	WP-2	WP-3	WP-4	WP-5
A: resina de poliolefina	Dispersión acuosa P-1 de resina de poliolefina no clorada	21	21	21	21	21
B: resina de poliuretano	Impranil DLU	26,5				
	Acrit WBR-2181 (*1)		48,18			
	Pamarin UA-150 (*2)			53		
	Ucoat DA-100 (*3)				45,43	
	Takelac W6061 (*4)					53
	Bayhydrol UH2952/1 (*5)					
	Acrit WBR-2018 (*6)					
	Takelac W6021 (*7)					
C: agente de curado	DURANATE WM44-L70G	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5
	Mycoat775 (*9)					
D: carbono conductor	Printex XE2B	1,66	1,66	1,66	1,66	1,66
Dióxido de titanio	JR600-E	12,55	12,55	12,55	12,55	12,55
Agente dispersante de pigmento	Disperbyk 191	0,93	0,93	0,93	0,93	0,93
Agente de nivelación	BYK-348	0,8	0,8	0,8	0,8	0,8
Agente espesante	Rheovis AS S130	1,1	1,1	1,1	1,1	1,1
	Agua desionizada	33,96	12,28	7,46	15,03	7,46
Total		100	100	100	100	100
A: resina de poliolefina	punto de fusión (°C)	80	80	80	80	80
	Peso molecular promedio en peso	120.000	120.000	120.000	120.000	120.000
B: resina de poliuretano	Temperatura de transición vítrea (°C)	-83	-89	-87	-80	-79
	Tasa de alargamiento (%)	800	700	600	500	1000
A/B		28/72	28/72	28/72	28/72	28/72
C/ (A+B)		5/100	5/100	5/100	5/100	5/100
D/(A+B+C)		7/93	7/93	7/93	7/93	7/93

ES 2 785 643 T3

WP-6	WP-7	WP-8	WP-9	WP-10	WP-U	WP-12	WP-13
21	21	21	21	21	14,8	24,67	29,6
				26,5	29,6	24,67	22,2
39,75							
	45,43						
		53					
			33,61				
1,5	1,5	1,5	1,5		1,5	1,5	1,5
				2			
1,66	1,66	1,66	1,66	1,66	1,66	1,66	1,66
12,55	12,55	12,55	12,55	12,55	12,55	12,55	12,55
0,93	0,93	0,93	0,93	0,93	0,93	0,93	0,93
0,8	0,8	0,8	0,8	0,8	0,8	0,8	0,8
1,1	1,1	1,1	1,1	1,1	1,1	1,1	1,1
20,71	15,03	7,46	26,85	33,46	37,06	32,12	29,66
100	100	100	100	100	100	100	100
80	80	80	80	80	80	80	80
120.000	120.000	120.000	120.000	120.000	120.000	120.000	120.000
-49	-86	-86	-60	-83	-83	-83	-83
530	650	750	250	800	800	800	800
28/72	30/70	28/72	28/72	28/72	20/80	33/67	40/60
5/100	5/100	5/100	5/100	6/100	5/100	5/100	5/100
7/93	7/93	7/93	7/93	7/93	7/93	7/93	7/93

WP-14	WP-15	WP-16	WP-17	WP-18	WP-19	WP-20	WP-21
59,2	62,9	21	21	18,3	21	21	21
7,4	5,55	26,5	26,5	21,5	26,5	26,5	26,5
1,5	1,5	0,32	3,1	7,8	1,5	1,5	1,5
1,66	1,66	1,66	1,66	1,66	0,47	3,21	5
12,55	12,55	12,55	12,55	12,55	3,55	24,27	37,65
0,93	0,93	0,93	0,93	0,93	0,26	1,8	2,5
0,8	0,8	0,8	0,8	0,8	0,8	0,8	0,8
1,1	1,1	1,1	1,1	1,1	1,1	1,1	1,1
14,86	13,01	35,14	32,36	25,95	44,82	19,82	3,95
100	100	100	100	90,59	100	100	100
80	80	80	80	80	80	80	80
120.000	120.000	120.000	120.000	120.000	120.000	120.000	120.000
-83	-83	-83	-83	-83	-83	-83	-83
800	800	800	800	800	800	800	800
80/20	85/15	28/72	28/72	28/72	28/72	28/72	28/72
5/100	5/100	1/100	10/100	30/100	5/100	5/100	5/100
7/93	7/93	7/93	6/94	7/93	2/98	12/88	18/82

A continuación se describen diversas combinaciones de componentes que se muestran en detalle en la Tabla 1.

(*1) Acrit WBR-2181 (Taisei Fine Chemical Co., Ltd., contenido de resina sólida 33 %, Tg-89 °C, tasa de alargamiento 700 %)

(*2) Permarin UA-150 Sanyo Chemical Industries, Ltd., contenido de resina sólida 30 %, Tg-87 °C, tasa de alargamiento 600 %)

5 (*3) Ucoat DA-100 (Sanyo Chemical Industries, Ltd., contenido de resina sólida 35 %, Tg-80 °C, tasa de alargamiento 500 %)

(*4) Takelac W6061 (Mitsui Chemicals Ltd., contenido de resina sólida 30 %, Tg-78 °C, tasa de alargamiento 1000 %)

10 (*5) Bayhydrol UH2952/1 (Covestro Japan Ltd., contenido de resina sólida 40 %, Tg-49 °C, tasa de alargamiento 530 %)

(*6) Acrit WBR-2018 (Taisei Fine Chemical Co., Ltd., contenido de resina sólida 32,5 %, Tg-86 °C, tasa de alargamiento 660 %)

(*7) Takelac WS6021 (Mitsui Chemicals Ltd., contenido de resina sólida 30 %, Tg-86 °C, tasa de alargamiento 750%)

15 (*8) Lackstar 5215A (DIC KK, contenido de resina sólida 47,3 %, Tg-60 °C, tasa de alargamiento 250 %)

(*9) Mycoat 775 (resina de melamina, Allnex Japan KK, contenido de resina sólida 70 %)

[Ejemplo de producción 4: Producción de barniz PA-1 de resina de poliéster]

54,0 partes de dímero de ácido (nombre comercial EMPOL 1008, Cognis KK, 36 átomos de carbono), 8,0 partes de neopentilglicol, 17,8 partes de ácido isoftálico, 19,4 partes de 1,6-hexano diol y 0,8 partes de trimetilolpropano en un
 20 recipiente de reacción equipado con un tubo de condensación de reflujo, a la que se ajustó un tubo de separación de agua de reacción, un dispositivo de introducción de gas nitrógeno, un termómetro y un dispositivo de agitación, se calienta a 120 °C para disolver las materias primas y después se calienta a 160 °C mientras se agita. Después de mantener una temperatura de 160 °C durante 1 hora, se calentó gradualmente a 230 °C durante 5 horas. La temperatura se mantuvo a 230 °C y la reacción continuó, cuando el índice de acidez de la resina alcanzó 4 mg de
 25 KOH/g, la temperatura se redujo a 80 °C o menos y se añadieron 31,6 partes de metil etil cetona para producir un barniz PA-1 de resina de poliéster que tiene valores característicos de un contenido de resina sólida del 74,6 %, un valor de grupo hidroxilo de 62 mg de KOH/g, un índice de acidez de 4 mg de KOH/g y un peso molecular promedio en número de 1.800.

[Ejemplo de producción 5: Producción de resina WB-1 de poliuretano]

78,3 partes de solución de resina PA-1 de poliéster, 7,8 partes de ácido dimetilolpropiónico, 1,4 partes de neopentilglicol y 40,0 partes de metiletilcetona se cargaron en un reactor equipado con un aparato de suministro de gas nitrógeno, un termómetro y un aparato de agitación, y después de calentar a 80 °C con agitación, se añadieron
 27,6 partes de diisocianato de isoforona y se hicieron reaccionar mientras se mantenían los componentes a 80 °C. Cuando el valor de isocianato fue de 0,43 meq/g, se añadieron 4,8 partes de trimetilolpropano y se permitió que la
 35 reacción continuara a 80 °C. Después, cuando el valor de isocianato era 0,01 meq/g, se añadieron 33,3 partes de butil celosolve para terminar la reacción. Posteriormente, se calentó a 100 °C y se retiró la metiletilcetona a presión reducida. La temperatura se redujo a 50 °C, se añadieron 4,4 partes de dimetiletanolamina para neutralizar los grupos ácidos, después se añadieron 147,9 partes de agua desionizada para producir una resina de poliuretano (WB-1) que tiene valores característicos de un contenido de resina sólida del 35,0 %, un valor de grupo hidroxilo de 40 mg de
 40 KOH/g, un índice de acidez de 35 mg de KOH/g y un peso molecular promedio en número de 4.900.

[Ejemplo de producción 6: Producción de emulsión WC-1 de tipo núcleo/cubierta]

46,4 Partes de resina WB-1 de poliuretano y 33,1 partes de agua desionizada se cargaron en un reactor equipado con un aparato de suministro de gas nitrógeno, un termómetro, un embudo de goteo y un aparato de agitación, y después de calentar a 85 °C con agitación, una mezcla homogénea de 4,9 partes de estireno, 4,5 partes de metacrilato de metilo, 3,9 partes de acrilato de n-butilo, 3,0 partes de 2-hidroxietilmetacrilato, 3,8 partes de propilenglicol monometil éter y 0,24 partes del iniciador de polimerización t-butilperoxi-2-etilhexanoato que se añadió gota a gota a una
 45 velocidad constante durante un período de 3,5 horas usando el embudo de goteo. Después de completar la adición gota a gota, la temperatura se mantuvo a 85 °C durante 1 hora, después de lo cual se añadió una solución de iniciador de polimerización al disolver 0,03 partes del iniciador de polimerización t-butilperoxi-2-etilhexanoato en 0,14 partes de propilenglicol monometil éter como catalizador adicional, y después de mantener la temperatura a 85 °C durante 1
 50 hora más, la reacción se terminó para obtener una resina de emulsión de tipo núcleo/cubierta (WC-1) que tiene un contenido sólido de resina del 32,5 %. El valor del grupo hidroxilo de la resina acrílica de la porción central fue 80 mg de KOH/g y el valor ácido fue de 0 mg de KOH/g.

[Ejemplo de producción 7: Producción de la 1ª composición WD-1 de revestimiento colorante basado en agua]

55 Usando la resina WB-1 de poliuretano basada en agua como una resina de dispersión, 33,8 partes de dióxido de titanio (nombre comercial TiPure R706, DuPont KK) y 0,4 partes de negro de carbono (nombre comercial MA-100, Mitsubishi

5 Chemicals KK) se dispersaron en un molino de motor y se produjo una pasta de pigmento. Después, 25,5 partes de emulsión de núcleo/cubierta base WC-1 y 5,9 partes de resina WB-1 de poliuretano basada en agua y resina acrílica a base de agua (nombre comercial SETAQUA6511, Nuplex Resins KK, valor ácido 8 mg KOH/g, valor del grupo hidroxilo 138 mg KOH/g, temperatura de transición vítrea 12 °C, contenido de resina sólida 47 %) se mezclaron en un disolvente y, después de que se preparara la base de resina, la pasta de pigmento creada anteriormente se añadió y se mezcló. Finalmente, 6,6 partes de poliisocianato (nombre comercial Bayhydur 3100, Sumika Bayer Urethane Co., Ltd., contenido de resina sólida 100 %) se añadieron y se mezclaron para obtener la 1ª composición WD-1 de revestimiento colorante basado en agua. El contenido de resina WB-1 de poliuretano basada en agua en la 1ª composición WD-1 de revestimiento colorante basado en agua se ajustó a 47,4 partes.

10 [Ejemplo de producción 8: Producción de la 1ª composición WD-2 de revestimiento colorante basado en agua]

La 1ª composición WD-2 de revestimiento colorante basado en agua se obtuvo usando el mismo método que en el ejemplo de producción 7 basado en las combinaciones mostradas en la Tabla 2.

[Tabla 2]

1ª composición de revestimiento colorante basado en agua	WD-1	WD-2
Emulsión WC-1 tipo núcleo/cubierta (contenido de resina sólida 32,5 %)	25,5	25,5
Resina WB-1 de poliuretano basada en agua (contenido de resina sólida 35,0 %)	47,4	47,4
Resina acrílica basada en agua (contenido de resina sólida 47,0 %)	5,9	5,9
Poliisocianato (*10)	6,6	
Policarbodiimida (*11)		12,8
Dióxido de titanio (*12)	33,8	32,4
Negro de carbono (*13)	0,4	0,4
Total	119,6	124,4
Emulsión tipo núcleo/cubierta	30 %	30 %
Resina de poliuretano basada en agua	60 %	60 %
Resina acrílica basada en agua	10 %	10 %
NCO/OH (relación molar)	1,0	
NCN/COOH (relación molar)		1,0
P/B	1,0	1,0

[Ejemplo de producción 9: Producción de la 2ª composición WE-1 de revestimiento colorante basado en agua]

15 Usando resina WB-1 de poliuretano basada en agua como una resina de dispersión, 2,5 partes de negro de carbono (nombre comercial: MA-100, Mitsubishi Chemical KK) se dispersó en un molino de motor y se preparó una pasta de pigmento.

20 Después, 25,5 partes de emulsión de núcleo/cubierta base WC-1 y 5,9 partes de resina WB-1 de poliuretano basada en agua y resina acrílica a base de agua (nombre comercial SETAQUA6511, Nuplex Resins KK, valor ácido 8 mg KOH/g, valor del grupo hidroxilo 138 mg KOH/g, temperatura de transición vítrea 12 °C, contenido de resina sólida 47 %) se mezclaron en un disolvente y, después de que se preparara la base de resina, la pasta de pigmento creada anteriormente se añadió y se mezcló.

25 Finalmente, 6,6 partes de poliisocianato (nombre comercial: Bayhydur 3100, Sumika Bayer Urethane Co., Ltd., contenido de resina sólida (100 %) se añadieron y se mezclaron y se obtuvo la 2ª composición WE-1 de revestimiento colorante basado en agua. La cantidad de resina WB-1 de poliuretano basada en agua en la 2ª composición WE-1 de revestimiento colorante basado en agua se ajustó a 47,4 partes.

[Ejemplo de producción 10: Producción de WE-2 y WE-3 2ª Composiciones de revestimiento colorante basado en agua]

Las 2ª composiciones WE-2 y WE-3 de revestimiento colorante basado en agua se obtuvieron usando el mismo

ES 2 785 643 T3

método que en el ejemplo de producción 8 basado en las combinaciones mostradas en la Tabla 3.

[Tabla 3]

2ª composición de revestimiento colorante basado en agua	WE-1	WE-2	WE-3
Emulsión WC-1 tipo núcleo/cubierta (contenido de resina sólida 32,5 %)	25,5	25,5	25,5
Resina WB-1 de poliuretano basada en agua (contenido de resina sólida 35,0 %)	47,4	47,4	47,4
Resina acrílica basada en agua (contenido de resina sólida 47,0 %)	5,9	5,9	5,9
Poliisocianato (*10)	6,6		
Compuesto de policarbodiimida (*11)		12,8	
Negro de carbono (*13)	2,5	2,4	2,1
Total	87,9	94,0	80,9
Emulsión tipo núcleo/carcasa	30 %	30 %	30 %
Resina de poliuretano basada en agua	60 %	60 %	60 %
Resina acrílica basada en agua	10 %	10 %	10 %
NCO/OH (relación molar)	1,0		
NCN/COOH (relación molar)		1,0	
P/B	0,1	0,1	0,1

A continuación se describen en detalle diversas combinaciones de componentes que se muestran en las Tablas 2-3.

(*10) Poliisocianato (nombre comercial: Bayhydur 3100, Sumika Bayer Urethane Co., Ltd.)

5 (*11) Policarbodiimida (nombre comercial: Carbodilite V-02-L2, Nisshinbo Chemical Co., Ltd.)

(*12) Dióxido de titanio (nombre comercial: TiPure R706, DuPont Co. Ltd.)

(*13) Negro de carbono (nombre comercial: MA-100, Mitsubishi Chemical Co. Ltd.)

[Ejemplo de producción 11: Ejemplo de producción de la composición CC-1 de revestimiento transparente]

(i) Producción de solución de resina acrílica CA-1 para revestimiento transparente

10 Se introdujeron 24 partes de propilenglicol monometil éter en un matraz de cuatro bocas equipado con un termómetro, un condensador de reflujo, un agitador y un embudo de goteo y se calentó mientras se agitaba bajo una corriente de gas nitrógeno y se mantuvo a 120 °C. A continuación, 9,7 partes de estireno, 26,6 partes de metacrilato de etilhexilo, 27,3 partes de metacrilato de 2-hidroxietilo y 1,3 partes del ácido acrílico monómero polimerizable por radicales se mezclaron a 120 °C hasta homogeneidad para formar un componente de goteo de monómero. Además, 2,4 partes de

15 a,a'-azobisisobutironitrilo se disolvieron por completo en 7 partes de propilenglicol monometil éter con agitación para formar un componente iniciador de goteo. El componente de goteo de monómero y el componente de goteo de iniciador se añadieron usando embudos de goteo separados gota a gota a una velocidad establecida al mismo tiempo durante 3 horas. Después de completar el goteo, se mantuvo la misma temperatura durante 1 hora, una solución preparada disolviendo completamente 0,2 partes de a,a'-azobisisobutironitrilo en 1,5 partes de propilenglicol

20 monometil éter, como catalizador adicional, se añadió gota a gota dividido en varias veces en 30 minutos. Posteriormente, la reacción de polimerización se completó cuando se mantuvo a 120 °C durante 1 hora y se obtuvo la solución de resina acrílica CA-1. El contenido de resina sólida de la resina acrílica CA-1 fue del 67,5 %, el valor del grupo hidroxilo fue de 174 mg de KOH/g, el índice de acidez fue de 10 mg de KOH/g y el peso molecular promedio en peso fue de 6.000.

25 (ii) Producción de material de revestimiento transparente CC-1

Se cargaron 80 partes de solución de resina acrílica CA-1 en un reactor equipado con un agitador, después 8 partes de Solvesso n.º 100 (nombre comercial, Exxon Mobil, nafta aromática), 3 partes de xileno, 0,1 partes de BYK-300 (nombre comercial, BYK Chemical, regulador de superficie, solución de xileno al 10 % en masa), 2,5 partes Tinuvin

292 (nombre comercial, Ciba Specialty Chemicals Inc., fotoestabilizador, solución de xileno al 20 % en masa) y 5 partes de Tinuvin 900 (nombre comercial, Ciba Specialty Chemicals Inc., agente de absorción ultravioleta, solución de xileno 20 % en masa) se añadieron sucesivamente con agitación y se mezclaron hasta homogeneidad. A continuación, 1 parte de Flownon SH-290 (nombre comercial, Kyoeisha Chemical, ajustador de viscosidad, solución de xileno al 10 % en masa) y 0,4 partes de Neostann U-100 (nombre comercial, Johoku Chemical, catalizador de curado de isocianato, solución de xileno al 1 % en masa) se añadieron sucesivamente con agitación y se agitaron lo suficientemente para formar una mezcla homogénea. Inmediatamente antes de su uso, 40 partes de Duranate THA-100 (nombre comercial, Asahi Kasei Corp., agente de curado de poliisocianato de tipo isocianurato de tipo HMDI, contenido de resina sólida 75 %, NCO 23,1 % en masa) y 15 partes de una mezcla de Solvesso n.º 100/acetato de butilo/propilenglicol monometil éter (relación de mezcla: 60/20/20) a 100 partes de la mezcla obtenida se añadieron con agitación para obtener material de revestimiento transparente CC-1.

[Ejemplo 1]

Un material de revestimiento por electrodeposición catiónica (nombre comercial, CathoGuard N.º 500, BASF Japan KK) se revistió por deposición electrostática sobre una placa de acero suave tratada con fosfato de zinc hasta un espesor después de secar de 20 µm y después se incineró durante 25 minutos a 175 °C para obtener una placa recubierta por electrodeposición utilizada en la presente evaluación (denominada en lo sucesivo en el presente documento la placa electrodepositada).

El polipropileno SP-853 con su superficie limpiada con alcohol isopropílico se usó como material plástico. El material WP-1 de revestimiento de imprimación basado en agua se aplicó a la placa de electrodeposición y al material de polipropileno a un espesor después del secado de 6-8 µm. En lo sucesivo, se mantuvo a temperatura ambiente durante 5 minutos y el 1er revestimiento WD-1 basado en agua se revistió a un espesor después de secar de 20 µm. De nuevo, se mantuvo a temperatura ambiente durante 5 minutos y el 2º revestimiento WE-1 basado en agua se revistió a un espesor después de secar de 12 µm. Después del revestimiento, se dejó durante 5 minutos a temperatura ambiente y se llevó a cabo el precalentamiento a 80 °C durante 5 minutos. Después de dejar que la placa se enfríe a temperatura ambiente, se recubrió una capa transparente de material CC-1 de revestimiento hasta un espesor después del secado de 30 µm. Después del revestimiento, estos se dejaron durante 10 minutos a temperatura ambiente, se incineró durante 30 minutos a 80 °C para obtener placas de evaluación.

La siguiente evaluación del rendimiento de la película de revestimiento se realizó para las placas de evaluación obtenidas.

(Apariencia de la película de revestimiento)

La apariencia de la película de revestimiento en la placa de evaluación obtenida se observó visualmente y se evaluó utilizando el siguiente criterio.

- O: uniformidad, brillo, viveza todos bien
- Δ: cualquiera de la uniformidad, brillo, viveza ligeramente inferior
- x: cualquiera de la uniformidad, brillo, viveza notablemente inferior

(Adhesión)

Se introdujeron 11 secciones a lo largo y transversalmente en las placas de evaluación obtenidas con un cuchillo para obtener 100 cuadrados a intervalos de 2 mm, después se evaluaron de acuerdo con los siguientes criterios por el número de cuadrados restantes sin despegar la película de revestimiento cuando se despega de una vez de la cinta de celofán adherida.

- O: No se despega la película de revestimiento (como cuadrados, 100/100)
- Δ: Algunos se despegan de la película de revestimiento (como cuadrados, 95-99/100)
- x: Casi toda la película de revestimiento se despegó (como cuadrados, 0-94/100)

(Resistencia a la humedad)

Se colocó una placa de evaluación obtenida en una cámara de temperatura y humedad constantes a 50 °C y 95 % de humedad y se dejó durante 240 horas. En lo sucesivo, se retiró la placa recubierta y se investigaron las anomalías en la apariencia y el grado de hinchamiento de la película de revestimiento. 2 horas después de la retirada, la adhesión se evaluó después de la prueba de resistencia a la humedad usando el mismo método que la evaluación de adhesión mencionada anteriormente. La apariencia de la película de revestimiento después de la prueba de resistencia a la humedad se evaluó usando los siguientes criterios.

- O: Sin anomalías en la película de revestimiento.

ES 2 785 643 T3

- Δ: Golpes finos en la película de revestimiento y apariencia ligeramente anormal.
 x: Hinchazón de la película de revestimiento y cierta aparición de anomalías.

Una evaluación de la adhesión después de la prueba de humedad se llevó a cabo de la misma manera que la evaluación de adhesión anterior.

5 (Resistencia al astillado)

Se fijó un soporte de panel de prueba en ángulo recto a la salida de piedra en Suga Test Instruments Co., Ltd. aparato de prueba de piedra voladora JA-400 (aparato de prueba de astillado), se pulverizaron 50 g de grava de granito con un tamaño de partícula del n.º 7 sobre la superficie de una película de revestimiento multicapa utilizando las placas de muestra a una presión de aire de 0,4 MPa y a -20 °C, el grado de aparición de arañazos se observó visualmente y se evaluó usando los siguientes criterios.

- ⊙: El tamaño de los arañazos es muy pequeño y la película de revestimiento superior está un poco rayada
 ○: El tamaño de los arañazos es bastante pequeño y los materiales de revestimiento basados en agua (producto de la presente invención) están ligeramente expuestos
 Δ: El tamaño de los arañazos es bastante pequeño, pero la placa de acero subyacente está expuesta
 x: El tamaño de los arañazos es bastante grande, pero la placa de acero subyacente está marcadamente expuesta

[Ejemplos 2-21, ejemplos comparativos 1, 2]

Las placas de evaluación se prepararon usando combinaciones de composición de revestimiento de imprimación basado en agua, la 1ª composición de revestimiento colorante basado en agua, la 2ª composición de revestimiento colorante basado en agua y la composición de revestimiento transparente descrita en la Tabla 4-5 usando el mismo método que en el ejemplo 1 y se llevó a cabo una evaluación del rendimiento de la película de revestimiento. Los resultados de una evaluación del rendimiento de la película de revestimiento se resumen en la Tabla 4-5.

[Tabla 4]

		Ejemplo 1	Ejemplo 2	Ejemplo 3	Ejemplo 4	Ejemplo 5
Composición de revestimiento de imprimación basado en agua		WP-1	WP-2	WP-3	WP-4	WP-5
1ª composición de revestimiento colorante basado en agua		WD-1	WD-1	WD-1	WD-1	WD-1
2ª composición de revestimiento colorante basado en agua		WE-1	WE-1	WE-1	WE-1	WE-1
Composición de revestimiento transparente		CC-1	CC-1	CC-1	CC-1	CC-1
Composición de revestimiento de imprimación basado en agua						
A: resina de poliolefina	punto de fusión (°C)	80	80	80	80	80
	peso molecular promedio en peso	120.000	120.000	120.000	120.000	120.000
B: resina de poliuretano	temperatura de transición vítrea (°C)	-83	-89	-87	-80	-78
	tasa de alargamiento	800	700	600	500	1000
composición	A/B	28/72	28/72	28/72	28/72	28/72
	C/(A+B)	5/100	5/100	5/100	5/100	5/100
	D/(A+B+C)	7/93	7/93	7/93	7/93	7/93
Calidad de la película de revestimiento						
Material: placa de electrodeposición	aparición de la película de revestimiento	○	○	○	○	○
	adhesión	○	○	○	○	○
	resistencia a la humedad (aparición de película de revestimiento)	○	○	○	○	○
	resistencia a la humedad (adhesión)	○	○	○	○	○
	resistencia al astillado	⊙	⊙	⊙	⊙	○

ES 2 785 643 T3

(continuación)

		Ejemplo 1	Ejemplo 2	Ejemplo 3	Ejemplo 4	Ejemplo 5
Material: polipropileno	aparición de la película de revestimiento	○	○	○	○	○
	adhesión	○	Δ	○	○	Δ
	resistencia a la humedad (aparición de película de revestimiento)	○	Δ	○	○	Δ
	resistencia a la humedad (adhesión)	○	Δ	○	○	Δ

Ejemplo 6	Ejemplo 7	Ejemplo 8	Ejemplo 9	Ejemplo 10	Ejemplo 11	Ejemplo 12	Ejemplo 13
WP-7	WP-8	WP-10	WP-11	WP-12	WP-13	WP-14	WP-15
WD-1	WD-1	WD-1	WD-1	WD-1	WD-1	WD-1	WD-1
WE-1	WE-1	WE-1	WE-1	WE-1	WE-1	WE-1	WE-1
CC-1	CC-1	CC-1	CC-1	CC-1	CC-1	CC-1	CC-1
80	80	80	80	80	80	80	80
120.000	120.000	120.000	120.000	120.000	120.000	120.000	120.000
-86	-86	-83	-83	-83	-83	-83	-83
660	750	800	800	800	800	800	800
30/70	28/72	28/72	20/80	33/67	40/60	80/20	85/15
5/100	5/100	6/100	5/100	5/100	5/100	5/100	5/100
7/93	7/93	7/93	7/93	7/93	7/93	7/93	7/93
○	○	○	○	○	○	○	○
○	○	○	○	○	○	○	○
○	○	○	○	○	○	○	○
○	○	○	○	○	○	○	○
⊙	⊙	⊙	⊙	⊙	⊙	○	Δ
○	○	○	○	○	○	○	○
○	○	○	○	○	○	○	○
○	○	○	○	○	○	○	○
○	○	○	Δ	○	○	○	○

Ejemplo 14	Ejemplo 15	Ejemplo 16	Ejemplo 17	Ejemplo 18	Ejemplo 19	Ejemplo 20	Ejemplo 21
WP-16	WP-17	WP-18	WP-19	WP-20	WP-21	WP-1	WP-1
WD-1							
WE-1	WE-1	WE-1	WE-1	WE-1	WE-1	WE-2	WE-3
CC-1							
80	80	80	80	80	80	80	80
120.000	120.000	120.000	120.000	120.000	120.000	120.000	120.000
-83	-83	-83	-83	-83	-83	-83	-83
800	800	800	800	800	800	800	800
28/72	28/72	28/72	28/72	28/72	28/72	28/72	28/72
1/100	10/100	30/100	5/100	5/100	5/100	5/100	5/100
7/93	6/94	7/93	2/98	12/88	18/82	7/93	7/93
○	○	○	○	○	○	○	○
○	○	○	○	○	○	○	○
○	○	○	○	○	○	○	○
○	○	○	○	○	○	○	○
○	⊙	○	⊙	⊙	⊙	⊙	⊙
○	○	○	○	○	○	○	○
○	○	○	○	○	○	○	○
○	○	○	○	○	○	○	○
○	○	○	○	○	○	○	○

[Tabla 5]

		Ejemplo comparativo	Ejemplo comparativo
		1	2
Composición de revestimiento de imprimación basado en agua		WP-6	WP-9
1ª composición de revestimiento colorante basado en agua		WD-1	WD-1
2ª composición de revestimiento colorante basado en agua		WE-1	WE-1
Composición de revestimiento transparente		CC-1	CC-1
Composición de revestimiento de imprimación basado en agua			
A: resina de poliolefina	punto de fusión (°C)	80	80
	peso molecular promedio en peso	120.000	120.000
B: resina de poliuretano	temperatura de transición vítrea (°C)	-49	-60
	tasa de alargamiento	530	250
Composición	A/B	25/75	25/75
	C/(A+B)	5	5
	D/(A+B+C)	7/93	7/93
Calidad de la película de revestimiento			
Material: placa de electrodeposición	aparición de la película de revestimiento	○	○
	adhesión	Δ	○
	resistencia a la humedad (aparición de película de revestimiento)	Δ	○
	resistencia a la humedad (adhesión)	x	○
	resistencia al astillado	Δ	x
Material: polipropileno	aparición de la película de revestimiento	○	○
	adhesión	Δ	○
	resistencia a la humedad (aparición de película de revestimiento)	Δ	○
	resistencia a la humedad (adhesión)	x	○

REIVINDICACIONES

1. Un método de formación de una película de revestimiento multicapa que comprende una etapa de revestir, sobre un objeto a revestir, una composición de revestimiento de imprimación basado en agua, una etapa de revestimiento húmedo sobre húmedo una 1ª composición de revestimiento colorante basado en agua, una etapa de revestimiento húmedo sobre húmedo una 2ª composición de revestimiento colorante basado en agua, una etapa de revestimiento de una composición de revestimiento transparente y una etapa de endurecimiento simultáneo de la película de revestimiento multicapa formada, en donde
- (1) la composición de revestimiento de imprimación basado en agua contiene (A) una resina de poliolefina no clorada basada en agua con un punto de fusión de 60-100 °C y un peso molecular promedio en peso en el intervalo de 50.000-250.000, (B) una resina de poliuretano basada en agua que tiene una temperatura de transición vítrea (Tg) de -100 a -70 °C y una tasa de alargamiento del 500 % o más a 20 °C, (C) un agente de curado y (D) carbono conductor,
- (2) la 1ª composición de revestimiento colorante basado en agua y la 2ª composición de revestimiento colorante basado en agua contienen cada una una emulsión de tipo núcleo/cubierta que comprende una porción de núcleo de resina acrílica y una porción de cubierta de resina de poliuretano como resinas base,
- (3) la composición de revestimiento transparente contiene una resina acrílica que contiene un grupo hidroxilo y un compuesto de poliisocianato.
2. El método de formación de una película de revestimiento multicapa en la reivindicación 1, en donde la relación de masa del componente (A) de composición de revestimiento de imprimación basado en agua y el componente (B) es 20/80-80/20 como contenido de resina sólida, la relación de masa del componente (C) y [componente (A) + componente (B)] es 1/100-30/100 como contenido sólido, adicionalmente, la relación de masa del componente (D) y [componente (A) + componente (B) + componente (C)] es 2/98-20/80 como contenido sólido.
3. El método de formación de una película de revestimiento multicapa en las reivindicaciones 1 o 2, en donde el componente (B) de composición de revestimiento de imprimación acuoso es una resina de poliuretano acuosa de tipo dispersión coloidal o de tipo emulsión.
4. El método de formación de una película de revestimiento multicapa en las reivindicaciones 1 a 3, en donde la relación de masa de la porción de núcleo y la porción de cubierta en la resina de emulsión de tipo núcleo/cubierta mencionada anteriormente en la 1ª composición de revestimiento colorante basado en agua y la 2ª composición de revestimiento colorante basado en agua está entre 20/80 y 80/20, la resina acrílica de la porción de núcleo tiene un valor de grupo hidroxilo de 10-85 mg de KOH/g y un valor de ácido de 0-30 mg de KOH/g, la resina de poliuretano de la porción de cubierta mencionada anteriormente tiene un valor de grupo hidroxilo de 20-80 mg de KOH/g y un valor de ácido de 10 a 60 mg de KOH/g y la relación de masa de las unidades constituyentes basadas en ácidos dibásicos y/o alcoholes dihidricos que tienen 10 a 60 átomos de carbono en la resina de poliuretano de la porción de cubierta mencionada anteriormente son 10-50 partes en masa con respecto al contenido de resina sólida de la resina de poliuretano mencionada anteriormente tomada como 100 partes en masa.
5. El método de formación de una película de revestimiento multicapa en las reivindicaciones 1 a 4, en donde la 1ª composición de revestimiento colorante basado en agua y la 2ª composición de revestimiento colorante basado en agua se caracteriza cada una por tener una relación en masa de la emulsión de tipo núcleo/cubierta mencionada anteriormente de 5-80 % en masa con respecto al 100 % en masa para el contenido sólido de resina en la resina base.
6. El método de formación de una película de revestimiento multicapa en las reivindicaciones 1 a 5, en donde la 1ª composición de revestimiento colorante basado en agua contiene un compuesto de poliisocianato y/o una policarbodiimida como agente de curado.