

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 803 502**

51 Int. Cl.:

B05D 7/00	(2006.01)
C08G 18/08	(2006.01)
C08G 18/79	(2006.01)
C08G 18/40	(2006.01)
C08G 18/42	(2006.01)
C09D 5/02	(2006.01)
C08G 18/80	(2006.01)
C09D 175/04	(2006.01)
C08G 18/62	(2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **22.02.2013 PCT/JP2013/054606**
- 87 Fecha y número de publicación internacional: **29.08.2013 WO13125705**
- 96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **22.02.2013 E 13751532 (6)**
- 97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **27.05.2020 EP 2818252**

54 Título: **Procedimiento de formación de película multicapa y artículo revestido**

30 Prioridad:

24.02.2012 JP 2012038162

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

27.01.2021

73 Titular/es:

**KANSAI PAINT CO., LTD. (100.0%)
33-1, Kanzaki-cho
Amagasaki-shi, Hyogo 661-8555, JP**

72 Inventor/es:

**ISHIKURA, MINORU;
NAKAYABU, TAKASHI;
YAMADA, YUUKI y
KOBATA, MASAMI**

74 Agente/Representante:

ELZABURU, S.L.P

ES 2 803 502 T3

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

DESCRIPCIÓN

Procedimiento de formación de película multicapa y artículo revestido

Campo técnico

5 La descripción se refiere a un procedimiento de formación de una película de revestimiento multicapa, y a un artículo revestido formado por el procedimiento.

Antecedentes de la técnica

10 Los procedimientos de formación de película de revestimiento multicapa para carrocerías de automóviles o piezas de automóviles que se conocen en la técnica anterior incluyen sistemas de tres capas y doble secado en estufa que comprenden (i) una etapa de revestimiento de un artículo a revestir (lámina de acero electrodepositado, plástico, o similares) con una composición de revestimiento de imprimación (composición interrevestimiento) y su calentamiento para curar la película de revestimiento de imprimación sin curar formada, (ii) una etapa de revestimiento de la película de revestimiento de imprimación con un material de capa base, y formación de una película de revestimiento de capa base sin curar, (iii) una etapa de revestimiento de la película de revestimiento de capa base sin curar con una composición de revestimiento transparente, y formación de una película de revestimiento transparente sin curar, y (iv) una etapa de calentamiento para curar la película de revestimiento de capa base sin curar y la película de revestimiento transparente sin curar.

20 También se conoce ampliamente, como procedimiento de formación de película de revestimiento multicapa para carrocerías de automóviles o piezas de automóviles, un sistema de dos capas de doble secado en estufa que comprende (i) una etapa de revestimiento de un artículo a revestir con un revestimiento de imprimación, y su calentamiento para curar la película de revestimiento de imprimación sin curar formada, (ii) una etapa de revestimiento de la película de revestimiento de imprimación con un material de capa de acabado, y formación de una película de revestimiento de acabado sin curar, y (iii) su calentamiento para curar la película de revestimiento de acabado sin curar (incluyendo opcionalmente una etapa de precalentamiento después del revestimiento de la composición de revestimiento).

25 Generalmente hablando, el sistema de tres capas y doble secado en estufa se emplea cuando se va a formar una película de revestimiento de "color metálico" usando un material de capa base que contiene un pigmento de brillo, mientras que el sistema de dos capas de doble secado en estufa se emplea cuando se va a formar una película de revestimiento de "color sólido", tal como blanco o negro, usando un material de capa de acabado que contiene un pigmento de color.

30 Por otro lado, desde el punto de vista de acortar las etapas de línea y lograr un ahorro de energía, en los últimos años se han llevado a cabo investigaciones sobre sistemas de 3 capas y 1 secado en estufa que eliminan la etapa de calentamiento después del revestimiento del revestimiento de imprimación, que comprenden (i) una etapa de revestimiento de un artículo a revestir con un revestimiento de imprimación, y formación de una película de revestimiento de imprimación sin curar, (ii) una etapa de revestimiento de la película de revestimiento de imprimación sin curar con un material de capa base, y formación de una película de revestimiento de capa base sin curar, (iii) una etapa de revestimiento de la película de revestimiento de capa base sin curar con una composición de revestimiento transparente, y formación de una película de revestimiento transparente sin curar, y (iv) una etapa de calentamiento para curar las películas de revestimiento estratificadas.

40 La investigación también se ha llevado a cabo en sistemas de 2 capas y 1 secado en estufa que comprenden (i) una etapa de revestimiento de un artículo a revestir con un revestimiento de imprimación, y formación de una película de revestimiento de imprimación sin curar, (ii) una etapa de revestimiento de la película de revestimiento de imprimación sin curar con una composición de revestimiento transparente, y formación de una película de revestimiento transparente sin curar, y (iii) una etapa de calentamiento para curar las películas de revestimiento estratificadas, y sistemas de 2 capas y 1 secado en estufa que comprenden (i) una etapa de revestimiento de un artículo a revestir con un material de capa base, y formación de una película de revestimiento de capa base sin curar, (ii) revestimiento de la película de revestimiento de capa base sin curar con una composición de revestimiento transparente, y formación de una película de revestimiento transparente sin curar, y (iii) calentamiento para curar la película de revestimiento estratificada (incluyendo opcionalmente una etapa de precalentamiento después del revestimiento de la composición de revestimiento). Desde el punto de vista de minimizar la contaminación ambiental por volatilización de disolventes orgánicos en sistemas de 3 capas y 1 secado en estufa y sistemas de 2 capas y 1 secado en estufa, existe una demanda particular de sistemas que empleen composiciones de revestimiento acuosas como material de capa base y material de capa de acabado.

55 En estos sistemas de 3 capas y 1 secado en estufa y sistemas de 2 capas y 1 secado en estufa, sin embargo, la mezcla tiene lugar entre la película de revestimiento acuosa de capa base (película acuosa de revestimiento de acabado) y la película de revestimiento de imprimación, o entre la película de revestimiento acuosa de capa base (película acuosa de revestimiento de acabado) y la película de revestimiento transparente, a menudo reduciendo la suavidad y la claridad de imagen de la película de revestimiento multicapa que se forma.

Además, en un material de capa base (material de capa de acabado) que requiere una diversidad de tipos para diferentes colores de revestimiento, es posible reducir costes y mejorar la coincidencia de colores al usar el mismo para composiciones de revestimiento de carrocería de automóviles y composiciones de revestimiento de piezas de automóviles. Por otro lado, considerando la resistencia al calor (y/o la eficiencia energética) de los plásticos como materiales de piezas de automóviles, existe el deseo de composiciones de revestimiento y procedimientos de formación de película de revestimiento multicapa que permitan realizar el curado a temperaturas menores que el intervalo convencional de 120 °C a 160 °C.

Sin embargo, con los materiales de capa base acuosos convencionales (materiales de capa de acabado acuosos) y los procedimientos de formación de película de revestimiento multicapa, el calentamiento a baja temperatura da como resultado un curado insuficiente de la película de revestimiento multicapa, y a veces se han reducido la adhesión y la resistencia al agua de la película de revestimiento multicapa.

En el documento PTL 1, por ejemplo, se describe un tipo de procedimiento de formación de película de revestimiento de 3 capas y 1 secado en estufa en el que se forman una película de interrevestimiento, una película de revestimiento base y una película de revestimiento transparente en ese orden sobre un material base de forma húmedo sobre húmedo, en el que la composición interrevestimiento que forma la película de interrevestimiento y la composición de revestimiento base que forma la película de revestimiento base comprenden una resina acrílica que contiene un grupo amida y un agente de curado, y el agente de curado en la composición interrevestimiento comprende un isocianato bloqueado con metileno activo a base de isocianato alifático.

El documento PTL 1 enseña que se exhibe un efecto de control de la viscosidad por la resina acrílica que contiene un grupo amida cuando el isocianato bloqueado con metileno activo a base de isocianato alifático usado como agente de curado tiene un número de grupo funcional medio de más de 3, que el entrelazamiento y la inversión en las interfaces entre cada una de las capas de película de revestimiento son limitados cuando el revestimiento es mediante un procedimiento de 3 capas y 1 secado en estufa, y también que el curado de la película de interrevestimiento comienza antes que el de la película de revestimiento base y la película de revestimiento transparente, lo que permite asegurar una suficiente propiedad de flujo, y da como resultado un producto que tiene una excelente propiedad de enmascaramiento de la capa de preparación frente a la rugosidad del revestimiento de electrodeposición y, por lo tanto, se obtiene una película de revestimiento multicapa que tiene un excelente aspecto de acabado y excelentes propiedades de revestimiento, y especialmente resistencia al desconchado.

El documento PTL 2 describe una composición de revestimiento acuosa para una segunda composición de revestimiento acuosa, para la formación de una película de revestimiento multicapa mediante la aplicación de una primera composición de revestimiento acuosa, una segunda composición de revestimiento acuosa y una composición de revestimiento transparente en ese orden de forma húmedo sobre húmedo. La composición de revestimiento acuosa comprende (a) de 40 a 60 partes en masa de una resina en emulsión obtenida por polimerización en emulsión de una mezcla monomérica que contiene del 0,5 al 10 % en masa de un monómero de vinilo polifuncional (cantidad con respecto al componente monomérico total), un monómero de vinilo que contiene un grupo carboxilo, un monómero de vinilo que contiene hidroxilo y otro monómero polimerizable de vinilo, (b) de 1 a 5 partes en masa de una resina acrílica soluble en agua que contiene un grupo amida, (c) de 5 a 20 partes en masa de una emulsión de uretano, y (d) de 15 a 35 partes en masa de un agente de curado, en 100 partes en masa de contenido sólido de resina en la composición de revestimiento.

Según el documento PTL 2, debido a la estructura reticulada en las partículas de emulsión, el revestimiento de forma húmedo sobre húmedo hace que el componente de la composición de revestimiento transparente se infiltre en la película de revestimiento de la capa inferior, o en otras palabras, se inhibe la formación de una capa mixta entre la película de revestimiento de la capa inferior y la película de revestimiento de la capa superior, y como resultado, la energía requerida durante la formación de la película de revestimiento multicapa se reduce, y puede obtenerse una película de revestimiento multicapa con un excelente aspecto externo y resistencia al agua. El documento PTL 2 también enseña que la segunda composición de revestimiento acuosa tiene una excelente estabilidad de almacenamiento, ya que comprende (b) una resina acrílica soluble en agua que contiene un grupo amida, (c) una emulsión de uretano, y (d) un agente de curado.

El documento PTL 3 describe un procedimiento de revestimiento en el que una imprimación acuosa, un material acuoso de capa base y una composición de revestimiento de capa transparente revisten un material base de plástico y las tres capas se secan en estufa simultáneamente a una temperatura de no más de 100 °C, en el que la imprimación acuosa comprende una resina acuosa a base de poliolefina y una resina acuosa a base de acrílico, y el material acuoso de capa base comprende una resina acuosa de poliuretano, una resina acrílica acuosa que contiene hidroxilo, y/o una resina de poliéster acuosa y una resina de melamina, siendo la resina de melamina una resina de melamina eterificada mezclada con butilo/metilo y que tiene un peso molecular promedio en peso en el intervalo de 1500-3000, comprendiendo la composición de revestimiento de capa transparente una resina que contiene hidroxilo y un agente de reticulación de isocianato, e incluyendo el agente de reticulación de isocianato un compuesto de poliisocianato con una estructura de uretodiona y un trímero o compuesto de diisocianato mayor, por lo que puede formarse una película de revestimiento multicapa con excelente adhesión, resistencia al agua y durabilidad.

El documento PTL 4 describe un procedimiento de formación de una película de revestimiento multicapa en el que

una composición interrevestimiento acuosa reviste un material base que tiene tanto una lámina de acero como un material base de plástico para formar una película de interrevestimiento, una composición acuosa de revestimiento base reviste la película de interrevestimiento formada para formar una película de revestimiento base, una composición de revestimiento transparente a base de disolvente orgánico se reviste para formar una película de revestimiento transparente, y las tres capas: la película de interrevestimiento, la película de revestimiento base y la película de revestimiento transparente se curan calentándolas, estando el procedimiento de formación de una película de revestimiento multicapa caracterizado por que la composición acuosa de revestimiento base contiene, en un 100 % en masa de contenido sólido de resina, (a) del 10 al 60 % en masa en contenido sólido de una emulsión de resina acrílica obtenida por polimerización en emulsión de una mezcla monomérica que contiene del 0,2 al 20 % en masa de un monómero reticulable, (b) del 5 al 40 % en masa en contenido sólido de una resina acrílica soluble en agua, (c) del 20 al 40 % en masa en contenido sólido de una resina de melamina, y (d) del 10 al 40 partes en masa de un monoalquil éter de propilenglicol con respecto 100 partes en masa del contenido sólido de resina de revestimiento, por lo que el aspecto externo de la lámina de acero y del material base de plástico se vuelve uniforme.

El documento PTL 5 se refiere a un esmalte que contiene A) un polímero que contiene grupos hidroxilo o varios polímeros que contienen grupos hidroxilo, y B) uno o varios dicianatos.

El documento PTL 6 se refiere a un procedimiento de formación de película de revestimiento multicapa.

El documento PTL 7 se refiere a un compuesto de poliisocianato en bloque.

El documento PTL 8 se refiere a un procedimiento para formar una película de revestimiento multicapa.

Listado de referencias

Bibliografía de patentes

PTL 1 Publicación de patente japonesa pendiente de examen N.º 2002-153806

PTL 2 Publicación de patente japonesa pendiente de examen N.º 2007-297545

PTL 3 Publicación de patente internacional N.º W02008/050778

PTL 4 Publicación de patente japonesa pendiente de examen N.º 2011-131135

PTL 5 Publicación de patente internacional N.º WO9923133 A1

PTL 6 Publicación de patente europea N.º EP2695680 A1

PTL 7 Publicación de patente europea N.º EP2695902 A1

PTL 8 Publicación de patente internacional N.º W02012002569 A1

Compendio de la invención

Problema técnico

En el procedimiento de formación de una película de revestimiento descrito en el documento PTL 1, sin embargo, la estabilidad de almacenamiento del isocianato bloqueado con metileno activo es baja, disminuyendo a veces la suavidad y la claridad de imagen, mientras que el curado insuficiente a veces da como resultado una adhesión reducida. En el procedimiento de formación de una película de revestimiento descrito en el documento PTL 2, la mezcla entre la composición interrevestimiento y el material acuoso de capa base y/o entre el material acuoso de capa base y la composición de revestimiento transparente disminuye la suavidad y claridad de imagen de la película de revestimiento que se forma, y cuando la temperatura de secado en estufa es baja, la resistencia al agua a veces se reduce debido a un curado insuficiente.

En el procedimiento de formación de una película de revestimiento descrito en el documento PTL 3, un espesor de película grande de la capa base y un bajo espesor de película de la capa transparente a veces pueden dar como resultado una cantidad inferior de compuesto de poliisocianato que migra desde la composición de revestimiento de capa transparente al material de capa base y el revestimiento de imprimación, y una reducción de la resistencia al agua debido a un curado insuficiente. En el procedimiento de formación de una película de revestimiento según el documento PTL 4, a veces, el curado de la película de revestimiento multicapa ha sido insuficiente cuando la temperatura de secado en estufa cae por debajo de 120 °C, la película de revestimiento base aumenta en espesor (hasta 30 µm o más), o la película de revestimiento transparente disminuye en espesor (hasta menos de 20 µm).

Por lo tanto, un objeto de esta descripción es proporcionar un procedimiento de formación de una película de revestimiento multicapa que forme una película de revestimiento multicapa con excelente suavidad, claridad de imagen, adhesión y resistencia al agua cuando una pluralidad de películas de revestimiento sin curar se cura a la vez, y especialmente cuando se curan a la vez a baja temperatura.

[Descripción de las realizaciones]

Ahora se describirá en más detalle el procedimiento de formación de una película de revestimiento multicapa de la descripción. [Primer procedimiento de formación de una película de revestimiento multicapa (procedimiento 1)]

El procedimiento 1 comprende de la siguiente etapa 1-1 a etapa 1-4.

5 [Etapa 1-1]

En la etapa 1-1, un artículo a revestir se reviste con una composición de revestimiento de imprimación (X), y se forma una película de revestimiento de imprimación sin curar sobre el artículo a revestir.

[Artículo a revestir]

10 En el procedimiento de formación de una película de revestimiento multicapa de la descripción, el artículo a revestir puede ser, por ejemplo, un recubrimiento externo de una carrocería de automóvil de un vehículo de pasajeros, camión, motocicleta o autobús; una pieza de automóvil, tal como un parachoques; o un recubrimiento externo de un producto eléctrico de consumo, tal como un teléfono celular o dispositivo de audio. Se prefieren como artículos a revestir revestimientos externos de carrocerías de automóviles y piezas de automóviles.

15 El material del artículo a revestir no está particularmente restringido, y los ejemplos incluyen materiales metálicos, tales como hierro, aluminio, latón, cobre, estaño, acero inoxidable, acero galvanizado y cinc chapado en cinc aleado (tal como Zn-Al, Zn-Ni y Zn-Fe) y similares; resinas, tales como resinas de polietileno, resinas de polipropileno, resinas de acrilonitrilo-butadieno-estireno (ABS), resinas de poliamida, resinas acrílicas, resinas de cloruro de vinilideno, resinas de policarbonato, resinas de poliuretano y resinas epoxídicas, materiales plásticos, tales como diversos materiales FRP; materiales inorgánicos, tales como vidrio, cemento y hormigón; materiales de madera; materiales de fibra, tales como papel y tejidos, y similares, entre los que se prefieren materiales metálicos y materiales plásticos.

20 El artículo a revestir puede ser un artículo que sea un material metálico o que tenga una superficie metálica, tal como una carrocería de automóvil formada del mismo, y que haya sido tratado superficialmente mediante tratamiento con fosfato, tratamiento con cromato o tratamiento con óxido complejo, o que tenga una película de revestimiento.

25 Los artículos a revestir que tienen películas de revestimiento incluyen materiales base que opcionalmente se han tratado superficialmente, y que tienen películas de revestimiento de capa de fondo formadas sobre el mismo. Se prefieren particularmente las carrocerías de automóviles que tienen películas de revestimiento de capa fondo formadas por revestimiento por electrodeposición, y son más preferidas las carrocerías de automóviles que tienen películas de revestimiento de capa de fondo formadas por revestimiento por electrodeposición catiónica.

30 El artículo a revestir también puede ser uno que opcionalmente se haya tratado superficialmente o se haya revestido con imprimación sobre la superficie del material plástico mencionado anteriormente o una pieza de automóvil formada a partir del material plástico. También puede ser una combinación de un material plástico y un material metálico.

[Composición de revestimiento de imprimación (X)]

35 Puede usarse una composición de revestimiento de imprimación conocida como la composición de revestimiento de imprimación (X) en el procedimiento 1. Específicamente, la composición de revestimiento de imprimación (X) comprende preferiblemente, por ejemplo, una resina de formación de película de revestimiento, un agente de reticulación, un pigmento de color, un pigmento extendedor, un pigmento de brillo y un disolvente. La composición de revestimiento de imprimación (X) también puede comprender, opcionalmente, aditivos de revestimiento, tal como un absorbente ultravioleta, estabilizador de luz, catalizador de curado, plastificante, transmisor de adhesión, compatibilizador, agente antiespumante, agente espesante, agente preventivo del óxido o agente de control de superficie.

La resina de formación de película de revestimiento puede ser, por ejemplo, una resina acrílica, resina de poliéster, resina alquídica, resina de uretano, resina de polioléfina o similares, o cualquier combinación deseada de las mismas, y la resina de formación de película de revestimiento contiene preferiblemente un grupo hidroxilo.

45 La composición de revestimiento de imprimación (X) puede contener un agente de reticulación, o puede no contener un agente de reticulación. Además, la composición de revestimiento de imprimación (X) puede estar reticulada por infiltración del agente de reticulación presente en la película de revestimiento de la capa superior y, por ejemplo, la resina de formación de película de revestimiento en la composición de revestimiento de imprimación (X) puede incluir un grupo funcional que puede reaccionar con el agente de reticulación en la película de revestimiento de la capa superior.

50 Los ejemplos del agente de reticulación incluyen resinas de melamina, compuestos de poliisocianato y compuestos de poliisocianato bloqueados.

La composición de revestimiento de imprimación (X) puede ser un tipo de disolvente orgánico o de tipo acuoso, pero es preferiblemente un tipo acuoso desde el punto de vista de la protección del medio ambiente.

La composición de revestimiento de imprimación (X) puede aplicarse mediante un procedimiento conocido, tal como, por ejemplo, revestimiento por pulverización con aire, revestimiento por pulverización sin aire o revestimiento por atomización rotativa, y también puede aplicarse una aplicación electrostática durante la aplicación. La aplicación es preferiblemente de tal forma que el espesor de la película curada de la composición de revestimiento de imprimación (X) esté en el intervalo de preferiblemente 3 a 40 μm , más preferiblemente de 5 a 30 μm e incluso más preferiblemente de 7 a 20 μm .

[Etapa 1-2]

En la etapa 1-2, el artículo a revestir con la película de revestimiento de imprimación sin curar se reviste con una composición de revestimiento acuosa de color (Y_1) para una capa base, para formar una película de revestimiento de capa base sin curar sobre este.

Antes de la aplicación de la composición de revestimiento acuosa de color (Y_1), la película de revestimiento de imprimación sin curar puede precalentarse o soplar con aire en condiciones en las que la película de revestimiento de imprimación esencialmente no se cura.

Como se usa en esta invención, una "película de revestimiento curada" es una película de revestimiento en un "estado seco curado" como se especifica por la Norma JIS K 5600-1- 1:1999, es decir, un estado en el que, cuando el centro de la superficie de revestimiento se mantiene firmemente entre el pulgar y el índice, no se forma una hendidura de huella digital sobre la superficie de revestimiento, no se siente movimiento de la película de revestimiento, y no queda rastro de roce sobre la superficie de revestimiento cuando el centro de la superficie de revestimiento se frota rápidamente con las yemas de los dedos. Por otro lado, como se usa en esta invención, una "película de revestimiento sin curar" es un estado en el que la película de revestimiento no ha alcanzado el estado seco curado, y esto también incluye un estado sin pegajosidad y un estado seco semicurado según lo especificado por la Norma JIS K 5600-1-1:1999.

El precalentamiento se realiza por calentamiento a una temperatura en un intervalo de preferiblemente 40 °C a 100 °C, más preferiblemente de 50 °C a 90 °C e incluso más preferiblemente de 60 °C o más a por debajo de 80 °C, preferiblemente durante 30 segundos a 15 minutos, más preferiblemente de 1 a 10 minutos e incluso más preferiblemente de 2 a 5 minutos. El soplado de aire generalmente puede realizarse mediante granallado de la superficie revestida del artículo a revestir con aire calentado a una temperatura de temperatura normal o de 25 °C a 80 °C, durante un periodo de 30 segundos a 15 minutos.

Antes de la aplicación de la composición de revestimiento acuosa de color (Y_1), desde el punto de vista de mejorar la suavidad y la claridad de imagen de la película de revestimiento multicapa que se va a formar y la inhibición de hervidos, la película de revestimiento de imprimación sin curar puede someterse a precalentamiento o soplado de aire si se desea, para ajustar la concentración sólida de la película de revestimiento de imprimación sin curar a un intervalo de generalmente el 60 al 100 % en masa, preferiblemente del 80 al 100 % en masa y más preferiblemente del 90 al 100 % en masa.

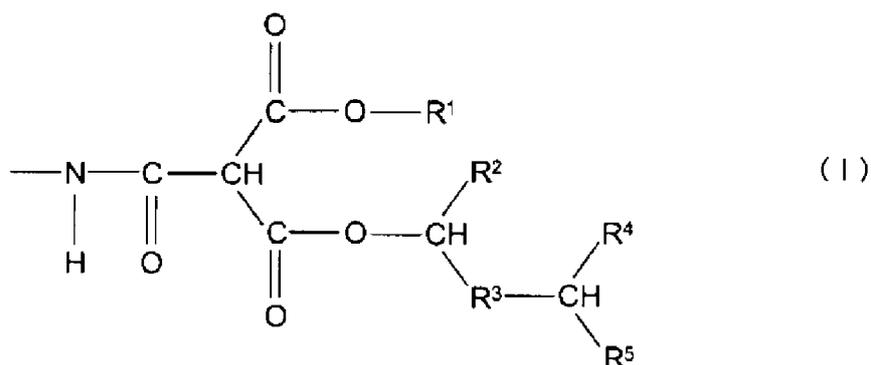
Como se usa en esta invención, la concentración sólida de una película de revestimiento es la medida por el siguiente procedimiento. La concentración sólida de una película de revestimiento de imprimación sin curar después del precalentamiento se usará para la explicación.

Cuando una composición de revestimiento de imprimación (X) se aplica sobre un artículo a revestir, se aplica junto con ella una lámina de aluminio cuya masa (M_1) se ha medido previamente. A continuación, después de precalentar el artículo a revestir con la película de revestimiento de imprimación sin curar y antes del revestimiento con la siguiente composición de revestimiento, se recupera la lámina de aluminio y se mide la masa (M_2). La lámina de aluminio recuperada se seca a 110 °C durante 60 minutos y se deja enfriar a temperatura ambiente (25 °C) en un desecador, después de lo cual se mide la masa (M_3) de la lámina de aluminio y se calcula la concentración sólida por la siguiente fórmula.

$$\text{Concentración sólida (\% en masa)} = \{ (M_3 - M_1) / (M_2 - M_1) \} \times 100$$

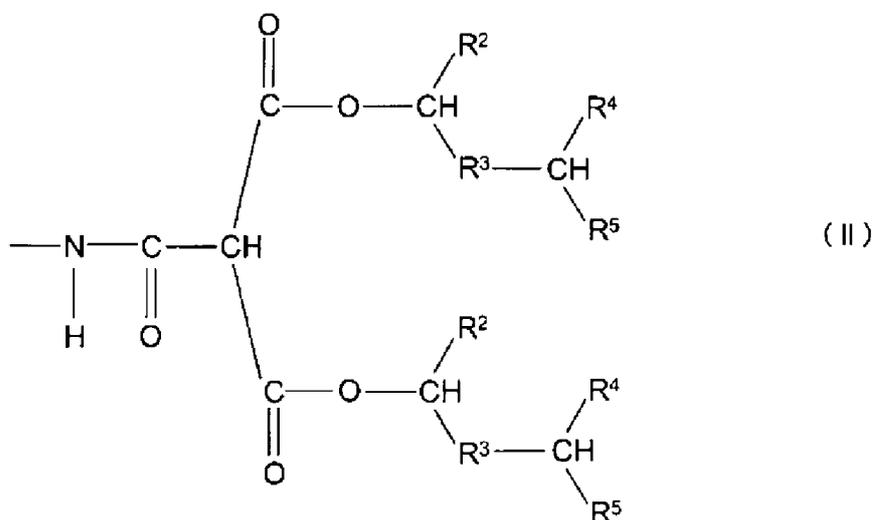
Este procedimiento permite el cálculo de la concentración sólida de la película de revestimiento de imprimación, la película de revestimiento base y la película de revestimiento transparente en cualquier momento deseado.

La composición de revestimiento acuosa de color (Y_1) comprende (A) una resina que contiene hidroxilo, y (B) un compuesto de poliisocianato bloqueado que tiene al menos un grupo isocianato bloqueado seleccionado del grupo que consiste en grupos isocianato bloqueados representados por la siguiente fórmula (I):



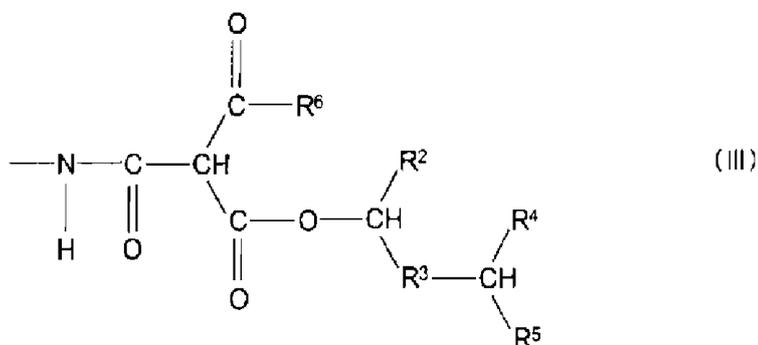
en la que R¹, R², R⁴ y R⁵ representan independientemente un grupo hidrocarburo C1-C12 aproximadamente, y R³ representa un grupo alqueno de cadena lineal o ramificada C1-C12 aproximadamente,

grupos isocianato bloqueados representados por la siguiente fórmula (II):



5

en la que R², R³, R⁴ y R⁵ tienen las mismas definiciones que anteriormente, y grupos isocianato bloqueados representados por la siguiente fórmula (III):



10

en la que R², R³, R⁴ y R⁵ tienen las mismas definiciones que anteriormente, y R⁶ representa un grupo hidrocarburo C1-C12 aproximadamente.

[Resina que contiene hidroxilo (A)]

Los ejemplos para la resina que contiene hidroxilo (A) incluyen una resina acrílica que contiene hidroxilo (A₁), una resina de poliéster que contiene hidroxilo (A₂), una resina de poliuretano que contiene hidroxilo (A₃), una resina epoxi

que contiene hidroxilo y una resina alquídica que contiene hidroxilo, así como cualquier combinación deseada de las anteriores.

La resina que contiene hidroxilo (A) según la presente invención contiene una dispersión acuosa de resina acrílica que contiene hidroxilo (A₁), como se describe a continuación.

5 La resina que contiene hidroxilo (A) tiene un valor de hidroxilo en el intervalo de preferiblemente 1 a 200 mgKOH/g, más preferiblemente de 5 a 150 mgKOH/g e incluso más preferiblemente 10 a 100 mgKOH/g.

10 La resina que contiene hidroxilo (A) también puede tener un grupo de ácido, tal como un grupo carboxilo. Cuando resina que contiene hidroxilo (A) tiene un grupo de ácido, tal como un grupo carboxilo, la resina que contiene hidroxilo (A) tiene un valor de ácido en el intervalo de preferiblemente 0,1 a 55 mgKOH/g, más preferiblemente de 3 a 50 mgKOH/g e incluso más preferiblemente de 7 a 45 mgKOH/g.

15 Desde el punto de vista de la suavidad, la claridad de imagen y la resistencia al agua de la película de revestimiento multicapa que se va a formar, la resina que contiene hidroxilo (A) se selecciona preferiblemente del grupo que consiste en resinas acrílicas que contienen hidroxilo (A₁) y resinas de poliéster que contienen hidroxilo (A₂), y sus combinaciones, y más preferiblemente incluye tanto una resina acrílica que contiene hidroxilo (A₁) como una resina de poliéster que contiene hidroxilo (A₂).

20 Cuando la composición de revestimiento acuosa de color (Y₁) incluye tanto una resina acrílica que contiene hidroxilo (A₁) como una resina de poliéster que contiene hidroxilo (A₂) ya que la resina que contiene hidroxilo (A), la resina acrílica que contiene hidroxilo (A₁) y la resina de poliéster que contiene hidroxilo (A₂) están presentes en intervalos de preferiblemente el 10 al 90 % en masa y del 10 al 90 % en masa, y más preferiblemente en intervalos del 20 al 80 % en masa y del 20 al 80 % en masa, en función de la masa sólida total.

[Resina acrílica que contiene hidroxilo (A₁)]

25 La resina acrílica que contiene hidroxilo (A₁) puede producirse, por ejemplo, por copolimerización de un monómero insaturado polimerizable que contiene hidroxilo (a₂) y otro monómero insaturado polimerizable (a₂) que es copolimerizable con el monómero insaturado polimerizable que contiene hidroxilo (a₂) (en lo sucesivo denominado "otro monómero insaturado polimerizable (a₂)", mediante un procedimiento conocido, tal como un procedimiento de polimerización en solución en un disolvente orgánico, un procedimiento de polimerización en emulsión en agua, o un procedimiento de polimerización en miniemulsión en agua.

El monómero insaturado polimerizable que contiene hidroxilo (a₂) es un compuesto que tiene uno o más enlaces insaturados de hidroxilo y polimerizables en la molécula.

30 Los ejemplos del monómero insaturado polimerizable que contiene hidroxilo

35 (a₁) incluyen productos monoesterificados de ácido (met)acrílico y alcoholes dihidricos C2-C8 aproximadamente, tales como (met)acrilato de 2-hidroxietilo, (met)acrilato de 2-hidroxipropilo, 3-hidroxipropilo (met)acrilato y (met)acrilato de 4-hidroxibutilo; formas modificadas con ε-caprolactona de productos monoesterificados del ácido (met)acrílico y alcoholes dihidricos C2-C8 aproximadamente; N-hidroximetil (met)acrilamida; alcoholes alílicos, y (met)acrilatos que tienen cadenas de polioxietileno con extremos moleculares del grupo hidroxilo, así como cualquier combinación deseada de los anteriores.

Ejemplos del otro monómero insaturado polimerizable (a₂) que puede copolimerizarse con el monómero insaturado polimerizable que contiene hidroxilo (a₁) incluyen los siguientes monómeros (i) a (xix), así como cualquier combinación deseada de los anteriores.

40 (i) (Met)acrilatos de alquilo o cicloalquilo:

45 Por ejemplo, (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 terc-butilo, (met)acrilato de n-hexilo, (met)acrilato de n-octilo, (met)acrilato de 2-etilhexilo, (met)acrilato de nonilo, (met)acrilato de tridecilo, (met)acrilato de laurilo, (met)acrilato de estearilo, (met)acrilato de isostearilo, (met)acrilato de ciclohexilo, (met)acrilato de metilciclohexilo, (met)acrilato de terc-butilciclohexilo, (met)acrilato de ciclododecilo, (met)acrilato de triciclohexano, y similares.

(ii) Monómeros insaturados polimerizables con grupos isobornilo:

(Met)acrilato de isobornilo y similares.

(iii) Monómeros insaturados polimerizables con grupos adamantilo:

50 (Met)acrilato de adamantilo y similares.

- (iv) Monómeros insaturados polimerizables con grupos triclododecenilo:
 (Met)acrilato de triclododecenilo y similares.
- (v) Monómeros insaturados polimerizables que contienen un anillo aromático:
 (Met)acrilato de bencilo, estireno, α -metilestireno, viniltolueno y similares.
- 5 (vi) Monómeros insaturados polimerizables con grupos alcoxisililo:
 Viniltrimetoxisilano, viniltrietoxisilano, viniltris(2-metoxietoxi)silano, γ -(met)acriloiloxipropiltrimetoxisilano, γ -(met)acriloiloxipropiltriethoxisilano y similares.
- (vii) Monómeros insaturados polimerizables con grupos alquilo fluorados:
 10 (Met)acrilatos de perfluoroalquilo, tales como (met)acrilato de perfluorobutiletilo y (met)acrilato de perfluorooctiletilo, y fluoroolefinas y similares.
- (viii) Monómeros insaturados polimerizables con grupos funcionales fotopolimerizables, tal como maleimida.
- (ix) Compuestos de vinilo:
 N-vinilpirrolidona, etileno, butadieno, cloropreno, propionato de vinilo, acetato de vinilo y similares.
- (x) Monómeros insaturados polimerizables que contienen un grupo carboxilo:
 15 Ácido (met)acrílico, ácido maleico, ácido crotonico, acrilato de β -carboxietilo y similares.
- (xi) Monómeros insaturados polimerizables que contienen nitrógeno:
 (Met)acrilonitrilo, (met)acrilamida, (met)acrilato de N,N-dimetilaminoetilo, (met)acrilato de N,N-dietilaminoetilo, N,N-dimetilaminopropil (met)acrilamida, metileno-bis(met)acrilamida, etileno-bis(met)acrilamida, (met)acrilato de glicidilo, productos de adición de compuestos amina, y similares.
- 20 (xii) Monómeros insaturados polimerizables con dos o más grupos insaturados polimerizables en la molécula:
 (Met)acrilatos de alilo, di(met)acrilato de 1,6-hexanodiol y similares.
- (xiii) Monómeros insaturados polimerizables que contienen un grupo epoxi:
 (Met)acrilato de glicidilo, (met)acrilato de β -metilglicidilo, (met)acrilato de 3,4-epoxiciclohexilmetilo, (met)acrilato de 3,4-epoxiciclohexiletilo, (met)acrilato de 3,4-epoxiciclohexilpropilo, alil glicidil éter y similares.
- 25 (xiv) (Met)acrilatos con cadenas de polioxi-etileno con grupos alcoxi en los extremos moleculares
- (xv) Monómeros insaturados polimerizables con grupos de ácido sulfónico:
 Ácido 2-acrilamida-2-metilpropanosulfónico, (met)acrilato de 2-sulfoetilo, ácido alilsulfónico, ácido 4-estirenosulfónico y similares; y sales sólidas y sales de amonio de estos ácidos sulfónicos.
- (xvi) Monómeros insaturados polimerizables con grupos fosfato:
 30 Ácido (met)acrilato de fosfoxi-etilo, ácido (met)acrilato de fosfoxi-propilo, ácido (met)acrilato de fosfoxi-poli(oxi-etileno)glicol, ácido (met)acrilato de fosfoxi-poli(oxi-propileno)glicol, y similares.
- (xvii) Monómeros insaturados polimerizables con grupos funcionales de absorción ultravioleta:
 2-Hidroxi-4-(3-metacriloiloxi-2-hidroxi-propoxi)benzofenona, 2-hidroxi-4-(3-acriloiloxi-2-hidroxi-propoxi)benzofenona, 2,2'-dihidroxi-4-(3-metacriloiloxi-2-hidroxi-propoxi)benzofenona, 2,2'-dihidroxi-4-(3-acriloiloxi-2-hidroxi-propoxi)benzofenona, 2-(2'-hidroxi-5'-metacriloiloxietilfenil)-2H-benzotriazol y similares.
- 35 (xviii) Monómeros insaturados polimerizables estables bajo ultravioleta:
 4-(Met)acriloiloxi-1,2,2,6,6-pentametilpiperidina, 4-(met)acriloiloxi-2,2,6,6-tetrametilpiperidina, 4-ciano-4-(met)acriloilamino-2,2,6,6-tetrametilpiperidina, 1-(met)acriloil-4-(met)acriloilamino-2,2,6,6-tetrametilpiperidina, 1-(met)acriloil-4-ciano-4-(met)acriloilamino-2,2,6,6-tetrametilpiperidina, 4-crotonoiloxi-2,2,6,6-tetrametilpiperidina, 4-crotonoilamino-2,2,6,6-tetrametilpiperidina, 1-crotonoil-4-crotonoiloxi-2,2,6,6-tetrametilpiperidina, y similares.
- 40 (xix) Monómeros insaturados polimerizables con grupos carbonilo:
 Acroleína, diacetona-acrilamida, diacetona-metacrilamida, metacrilato de acetoacetoxietilo, formilestrol, vinil

alquil cetonas C4-C7 aproximadamente (por ejemplo, vinil metil cetona, vinil etil cetona y vinil butil cetona), y similares.

Como se usa en esta invención, "grupo insaturado polimerizable" significa un grupo insaturado que puede participar en la polimerización por radicales. Los ejemplos de dichos grupos insaturados polimerizables incluyen vinilo y (met)acrilóilo.

Además, como se usa en esta invención, "(met)acrilato" se refiere a acrilato y/o metacrilato. El término "ácido (met)acrílico" se refiere a ácido acrílico y/o ácido metacrílico.

El término "(met)acrilóilo" se refiere a acrilóilo y/o metacrilóilo. El término "(met)acrilamida" se refiere a acrilamida y/o metacrilamida.

La proporción del monómero insaturado polimerizable que contiene hidroxilo (a_2) durante la producción de la resina acrílica que contiene hidroxilo (A_1) es preferiblemente del 0,5 al 50 % en masa, más preferiblemente del 1,0 al 40 % en masa e incluso más preferiblemente del 1,5 al 30 % en masa, en función de la cantidad total de los componentes monoméricos.

Desde el punto de vista de la resistencia al agua de la película de revestimiento multicapa a formar, la resina acrílica que contiene hidroxilo (A_1) tiene un valor de hidroxilo de preferiblemente 1 a 200 mgKOH/g, más preferiblemente de 5 a 150 mgKOH/g e incluso más preferiblemente de 10 a 100 mgKOH/g.

Además, desde el punto de vista de la estabilidad de almacenamiento de la composición de revestimiento y la claridad de imagen y la resistencia al agua de la película de revestimiento multicapa que se va a formar, la resina acrílica que contiene hidroxilo (A_1) tiene un valor de ácido de preferiblemente 0,1 a 55 mgKOH/g, más preferiblemente de 3 a 50 mgKOH/g e incluso más preferiblemente de 5 a 45 mgKOH/g.

Además, desde el punto de vista de mejorar la suavidad, la claridad de imagen y la resistencia al agua de la película de revestimiento multicapa que se va a formar, la resina acrílica que contiene hidroxilo (A_1) preferiblemente contiene una dispersión acuosa de resina acrílica que contiene hidroxilo (A_{11}) como al menos un tipo.

La dispersión acuosa de resina acrílica que contiene hidroxilo (A_{11}) puede producirse, por ejemplo, por copolimerización de un monómero insaturado polimerizable que contiene hidroxilo

(a_1) y otro monómero insaturado polimerizable (a_2) que puede copolimerizarse con el monómero insaturado polimerizable que contiene hidroxilo (a_1), mediante un procedimiento conocido, tal como un procedimiento de polimerización en emulsión en agua o un procedimiento de polimerización en miniemulsión en agua.

Desde el punto de vista de la resistencia al agua de la película de revestimiento multicapa que se va a formar, la resina acrílica que contiene hidroxilo en la dispersión acuosa de resina acrílica que contiene hidroxilo (A_{11}) tiene un valor de hidroxilo de preferiblemente 1 a 200 mgKOH/g, más preferiblemente de 5 a 150 mgKOH/g e incluso más preferiblemente de 10 a 100 mgKOH/g.

La resina acrílica que contiene hidroxilo en la dispersión acuosa de resina acrílica que contiene hidroxilo (A_{11}) puede tener un grupo de ácido, tal como un grupo carboxilo. En este caso, desde el punto de vista de mejorar la estabilidad de almacenamiento de la composición de revestimiento y la suavidad, claridad de imagen y resistencia al agua de la película de revestimiento multicapa que se va a formar, la resina acrílica que contiene hidroxilo en la dispersión acuosa de resina acrílica que contiene hidroxilo (A_{11}) tiene un valor de ácido de preferiblemente 0,1 a 55 mgKOH/g, más preferiblemente de 3 a 50 mgKOH/g e incluso más preferiblemente de 7 a 45 mgKOH/g.

Además, desde el punto de vista de la suavidad, claridad de imagen, adhesión y resistencia al agua de la película de revestimiento multicapa que se va a formar, la dispersión acuosa de resina acrílica que contiene hidroxilo (A_{11}) es preferiblemente una dispersión acuosa de tipo núcleo-coraza.

Para tal dispersión acuosa de resina acrílica que contiene hidroxilo de tipo núcleo-coraza se prefiere una dispersión acuosa de resina acrílica que contiene hidroxilo de tipo núcleo-coraza (A_{11}) que comprende un copolímero (I) como la sección de núcleo (en lo sucesivo también denominado "copolímero de sección de núcleo (I)") cuyos componentes de copolimerización son un monómero insaturado polimerizable (I_1) que tiene dos o más grupos insaturados polimerizables en la molécula (en lo sucesivo también denominado "monómero (I_1)") y un monómero insaturado polimerizable (I_2) que tiene un grupo insaturado polimerizable en la molécula (en lo sucesivo también denominado "monómero (I_2)"), y un copolímero (II) como la sección de coraza (en lo sucesivo también denominado "copolímero de sección de coraza (II)") cuyos componentes de copolimerización son un monómero insaturado polimerizable que contiene hidroxilo (II_1), un monómero insaturado polimerizable que contiene un grupo carboxilo (II_2) y otro monómero insaturado polimerizable (II_3).

Ejemplos del monómero insaturado polimerizable (I_1) con dos o más grupos insaturados polimerizables en la molécula, que formará el copolímero de sección de núcleo (I), incluyen (met)acrilato de alilo, di(met)acrilato de etilenglicol, di(met)acrilato de trietilenglicol, di(met)acrilato de tetraetilenglicol, di(met)acrilato de 1,3-butilenglicol, tri(met)acrilato

de trimetilolpropano, di(met)acrilato de 1,4-butanodiol, di(met)acrilato de neopentilglicol, di(met)acrilato de 1,6-hexanodiol, di(met)acrilato de pentaeritritol, tetra(met)acrilato de pentaeritritol, di(met)acrilato de glicerol, di(met)acrilato de 1,1,1-trishidroximetiletano, tri(met)acrilato de 1,1,1-trishidroximetiletano, tri(met)acrilato de 1,1,1-trishidroximetilpropano, isocianurato de trialilo, tereftalato de dialilo, divinilbenceno, metilenbis(met)acrilamida, etilenbis(met)acrilamida, y cualquier combinación deseada de los anteriores.

5 El monómero insaturado polimerizable (I_1) con dos o más grupos insaturados polimerizables en la molécula

tiene la función de impartir una estructura reticulada al copolímero de sección de núcleo (I). El copolímero de sección de núcleo (I) contiene el monómero insaturado polimerizable (I_1) con dos o más grupos insaturados polimerizables en la molécula en el intervalo de preferiblemente el 0,05 al 20 % en masa, más preferiblemente del 0,1 al 10 % en masa e incluso más preferiblemente del 0,2 al 7 % en masa, como un componente de copolimerización, en función de la masa total de los componentes de copolimerización que comprenden el copolímero de sección de núcleo (I).

10 El monómero insaturado polimerizable (I_2) con un grupo insaturado polimerizable en la molécula, que servirá para formar el copolímero de sección de núcleo (I), es un monómero insaturado polimerizable que puede copolimerizarse con el monómero insaturado polimerizable (I_1) con dos o más grupos insaturados polimerizables en la molécula.

15 Ejemplos específicos del monómero insaturado polimerizable (I_2) con un grupo insaturado polimerizable en la molécula, entre los monómeros insaturados polimerizables mencionados como ejemplos del monómero insaturado polimerizable que contiene hidroxilo (a_1) y el otro monómero insaturado polimerizable (a_2) enumerado en la explicación de la resina acrílica que contiene hidroxilo (A_1), incluyen monómeros, tales como (i) a (xi), (xiii) a (xix), que son monómeros insaturados polimerizables distintos del monómero insaturado polimerizable (I_1) con dos o más grupos insaturados polimerizables en la molécula, así como cualquier combinación deseada de los anteriores.

20 Desde el punto de vista de la suavidad y la claridad de imagen de la película de revestimiento que se va a formar, se incluye preferiblemente un monómero insaturado polimerizable hidrófobo como al menos el monómero insaturado polimerizable (I_2) con un grupo insaturado polimerizable en la molécula.

25 Como se usa en esta invención, el monómero insaturado polimerizable hidrófobo al que se hace referencia es un monómero insaturado polimerizable que tiene un grupo hidrocarburo saturado o insaturado de cadena lineal, ramificado o cíclico C4 o más, y preferiblemente C6-C18, excluyendo monómeros que tienen grupos hidrófilos, tales como monómeros insaturados polimerizables que contienen hidroxilo.

30 Ejemplos del monómero insaturado polimerizable hidrófobo incluyen (met)acrilatos de alquilo o cicloalquilo, tales como (met)acrilato de n-butilo, (met)acrilato de isobutilo, (met)acrilato de terc-butilo, (met)acrilato de pentilo, (met)acrilato de hexilo, (met)acrilato de octilo, (met)acrilato de 2-etilhexilo, (met)acrilato de nonilo, (met)acrilato de tridecilo, (met)acrilato de laurilo, (met)acrilato de estearilo, (met)acrilato de isostearilo, (met)acrilato de ciclohexilo, (met)acrilato de metilciclohexilo, (met)acrilato de terc-butilciclohexilo, (met)acrilato de ciclododecilo y triclododecanoilo (met)acrilato; compuestos insaturados polimerizables con grupo isobornilo, tal como (met)acrilato de isobornilo; compuestos insaturados polimerizables con grupos adamantilo, tal como (met)acrilato de adamantilo; monómeros insaturados polimerizables que contienen un anillo aromático, tales como (met)acrilato de bencilo, estireno, α -metilestireno y viniltolueno, y cualquier combinación deseada de los anteriores.

35 Desde el punto de vista de la claridad de imagen de la película de revestimiento multicapa que se va a formar, el monómero insaturado polimerizable hidrófobo es preferiblemente al menos un monómero insaturado polimerizable seleccionado del grupo que consiste en (met)acrilato de n-butilo, (met)acrilato de 2-etilhexilo y estireno.

40 Cuando copolímero de sección de núcleo (I) contiene el monómero insaturado polimerizable hidrófobo mencionado anteriormente como componente de copolimerización, contiene el monómero insaturado polimerizable hidrófobo como componente de copolimerización de preferiblemente el 5 al 90 % en masa, más preferiblemente del 20 al 85 % en masa, e incluso más preferiblemente del 40 al 75 % en masa en función de la masa total del componente de copolimerización que compone el copolímero de sección de núcleo (I). Esto es desde el punto de vista de la excelente estabilidad de la dispersión acuosa de resina acrílica que contiene hidroxilo de tipo núcleo-coraza (A_{111}) y la suavidad, claridad de imagen y resistencia al agua de la película de revestimiento a obtener.

45 Por cierto, en una dispersión acuosa de resina acrílica que contiene hidroxilo de tipo núcleo-coraza (A_{111}), el copolímero de sección de núcleo (I) no necesita contener el monómero (I_1) y, por ejemplo, el copolímero de sección de núcleo (I) puede formarse a partir del monómero (I_2).

50 El copolímero de sección de coraza (II) contiene un monómero insaturado polimerizable que contiene hidroxilo (II_1), un monómero insaturado polimerizable que contiene un grupo carboxilo (II_2) y otro monómero insaturado polimerizable (II_3), como componentes de copolimerización.

55 El monómero insaturado polimerizable que contiene hidroxilo (II_1) que formará el copolímero de sección de coraza (II) tiene la función de aumentar la resistencia al agua de la película de revestimiento mediante la introducción de grupos hidroxilo, que experimentan una reacción de reticulación con el compuesto de poliisocianato bloqueado (B), en la resina acrílica que contiene hidroxilo de tipo núcleo-coraza en la dispersión acuosa de resina acrílica que contiene

hidroxilo de tipo núcleo-coraza (A₁₁₁) que se va a obtener, así como mejorar la estabilidad de la dispersión acuosa de resina acrílica que contiene hidroxilo de tipo núcleo-coraza (A₁₁₁).

5 Ejemplos del monómero insaturado polimerizable que contiene hidroxilo (II₁) incluyen productos monoesterificados de ácido (met)acrílico y alcoholes dihidricos C2-C8 aproximadamente, tales como (met)acrilato de 2-hidroxietilo, (met)acrilato de 2-hidroxipropilo, 3-hidroxipropilo (met)acrilato y (met)acrilato de 4-hidroxibutilo; formas modificadas con ε-caprolactona de productos monoesterificados del ácido (met)acrílico y alcoholes dihidricos C2-C8 aproximadamente; N-hidroximetil (met)acrilamida; alcoholes alílicos, y (met)acrilatos que tienen cadenas de polioxietileno con extremos moleculares del grupo hidroxilo, así como cualquier combinación deseada de los anteriores.

10 El monómero insaturado polimerizable que contiene hidroxilo (II₁) se selecciona preferiblemente del grupo que consiste en (met)acrilato de 2-hidroxietilo, (met)acrilato de 2-hidroxipropilo, (met)acrilato de 3-hidroxipropilo y (met)acrilato de 4-hidroxibutilo, así como cualquier combinación deseada de los anteriores, y más preferiblemente, es (met)acrilato de 2-hidroxietilo.

15 El copolímero de sección de coraza (II) contiene el monómero insaturado polimerizable que contiene hidroxilo (II₁) como componente de copolimerización en el intervalo de preferiblemente el 1 al 40 % en masa, más preferiblemente del 5 al 30 % en masa e incluso más preferiblemente del 10 al 25 % en masa, en función de la masa total de los componentes de copolimerización que compondrán el copolímero de sección de coraza (II). Esto es desde el punto de vista de la excelente estabilidad de la dispersión acuosa de resina acrílica que contiene hidroxilo de tipo núcleo-coraza (A₁₁₁) y la resistencia al agua de la película de revestimiento a obtener.

20 Ejemplos del monómero insaturado polimerizable que contiene un grupo carboxilo (II₂) que compondrá el copolímero de sección de coraza (II), incluyen los monómeros insaturados polimerizables que contienen un grupo carboxilo (x) enumerados para el otro monómero insaturado polimerizable (a₂) en la explicación de la resina acrílica que contiene hidroxilo

(A₁). El monómero insaturado polimerizable que contiene un grupo carboxilo

25 (II₂) se selecciona preferiblemente del grupo que consiste en ácido acrílico y ácido metacrílico, y combinaciones de los mismos. Si la sección de coraza contiene un monómero insaturado polimerizable que contiene un grupo carboxilo (II₂) como componente de copolimerización, se garantizará la estabilidad de la dispersión acuosa de resina acrílica que contiene hidroxilo de tipo núcleo-coraza (A₁₁₁) obtenida.

30 El copolímero de sección de coraza (II) contiene el monómero insaturado polimerizable que contiene un grupo carboxilo (II₂) como componente de copolimerización, de preferiblemente el 0,1 al 30 % en masa, más preferiblemente del 2 al 25 % en masa, e incluso más preferiblemente del 3 al 19 % en masa, en función de la masa total de los componentes de copolimerización que compondrán el copolímero de sección de coraza (II). Esto es desde el punto de vista de la excelente estabilidad de la dispersión acuosa de resina acrílica que contiene hidroxilo de tipo núcleo-coraza (A₁₁₁) y la resistencia al agua de la película de revestimiento a obtener.

35 El otro monómero insaturado polimerizable (II₃) que formará el copolímero de sección de coraza (II) es un monómero insaturado polimerizable distinto del monómero insaturado polimerizable que contiene hidroxilo (II₁) y el monómero insaturado polimerizable que contiene un grupo carboxilo (II₂). Ejemplos del otro monómero insaturado polimerizable (II₃) incluyen (met)acrilatos de alquilo o cicloalquilo, tales como (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 terc-butilo, (met)acrilato de pentilo, (met)acrilato de hexilo, (met)acrilato de octilo, (met)acrilato de 2-etilhexilo, (met)acrilato de nonilo, (met)acrilato de dodecilo, (met)acrilato de tridecilo, (met)acrilato de estearilo, (met)acrilato de isostearilo,

45 (met)acrilato de ciclohexilo, (met)acrilato de metilciclohexilo, (met)acrilato de terc-butilciclohexilo, (met)acrilato de ciclododecilo y (met)acrilato de triciclododecilo; compuestos insaturados polimerizables con grupos isobornilo, tal como (met)acrilato de isobornilo; compuestos insaturados polimerizables con grupos adamantilo, tal como (met)acrilato de adamantilo; monómeros insaturados polimerizables que contienen un anillo aromático, tal como (met)acrilato de bencilo, estireno, α-metilestireno y viniltolueno, y cualquier combinación deseada de los anteriores.

50 Se prefiere como el monómero insaturado polimerizable (II₃) que formará el copolímero de sección de coraza (II) uno que no incluya ningún monómero insaturado polimerizable con dos o más grupos insaturados polimerizables en la molécula como componente de copolimerización, pero uno en el que el copolímero de sección de coraza (II) no esté reticulado, desde el punto de vista de mejorar el brillo de la película de revestimiento que se va a obtener.

55 La proporción copolímero de sección de núcleo (I)/copolímero de sección de coraza (II) en la dispersión acuosa de resina acrílica que contiene hidroxilo de tipo núcleo-coraza (A₁₁₁) es preferiblemente de 5/95 a 95/5, más preferiblemente de 50/50 a 85/15, e incluso más preferiblemente de 60/40 a 80/20, como la relación en peso de sólidos, desde el punto de vista de mejorar la claridad de imagen y el brillo de la película de revestimiento que se va a formar.

La resina acrílica que contiene hidroxilo de tipo núcleo-coraza en la dispersión acuosa de resina acrílica que contiene

hidroxilo de tipo núcleo-coraza (A₁₁₁) tiene un valor de hidroxilo de preferiblemente 1 a 200 mgKOH/g, más preferiblemente de 5 a 150 mgKOH/g e incluso más preferiblemente de 10 a 100 mgKOH/g, desde el punto de vista de mejorar la resistencia al desconchado y la resistencia al agua de la película de revestimiento que se va a obtener.

5 Además, desde el punto de vista de mejorar la estabilidad de almacenamiento de la composición de revestimiento y la suavidad, claridad de imagen y resistencia al agua de la película de revestimiento multicapa que se va a formar, la resina acrílica que contiene hidroxilo de tipo núcleo-coraza en la dispersión acuosa de resina acrílica que contiene hidroxilo de tipo núcleo-coraza (A₁₁₁) tiene un valor de ácido de preferiblemente 0,1 a 55 mgKOH/g, más preferiblemente de 3 a 50 mgKOH/g, e incluso más preferiblemente de 7 a 45 mgKOH/g.

10 La dispersión acuosa de resina acrílica que contiene hidroxilo de tipo núcleo-coraza (A₁₁₁) puede obtenerse, por ejemplo, por polimerización en emulsión de una mezcla monomérica que comprende del 0 al 20 % en masa de un monómero insaturado polimerizable (I₁) con dos o más grupos insaturados polimerizables en la molécula y del 80 al 100 % en masa de un monómero insaturado polimerizable (I₂) con un grupo insaturado polimerizable en la molécula, para obtener una emulsión de un copolímero de sección de núcleo (I), y después añadiendo a la emulsión una mezcla monomérica que comprende del 1 al 40 % en masa de un monómero insaturado polimerizable que contiene hidroxilo (II₁), del 0,1 al 30 % en masa de un monómero insaturado polimerizable que contiene un grupo carboxilo (II₂), y del 30 al 98,9 % en masa de otro monómero insaturado polimerizable (II₃), y realizando además la polimerización en emulsión para formar un copolímero de sección de coraza (II).

15 La polimerización en emulsión usada para preparar una emulsión del copolímero de sección de núcleo (I) puede realizarse mediante un procedimiento conocido. Por ejemplo, la polimerización en emulsión puede realizarse añadiendo un iniciador de la polimerización a una mezcla de los monómeros mencionados anteriormente en presencia de un tensioactivo.

20 Los tensioactivos incluyen tensioactivos aniónicos y tensioactivos no iónicos. Los ejemplos de tensioactivos aniónicos incluyen sales de sodio y sales de amonio de ácidos alquilsulfónicos, ácidos alquilbencenosulfónicos y ácidos alquilfosfóricos. Los ejemplos para el tensioactivo no iónico incluyen polioxietileno oleil éter, polioxietileno estearil éter, polioxietileno lauril éter, polioxietileno tridecil éter, polioxietileno fenil éter, polioxietileno nonilfenil éter, polioxietileno octilfenil éter, monolaurato de polioxietileno, monoestearato de polioxietileno, monooleato de polioxietileno, monolaurato de sorbitán, monoestearato de sorbitán, trioleato de sorbitán monolaurato de polioxietilensorbitán.

25 Además, el tensioactivo aniónico puede ser un tensioactivo aniónico que contiene un grupo polioxialquilenos que tiene un grupo aniónico y un grupo polioxialquilenos, tal como polioxietileno o polioxipropileno en la molécula; o un tensioactivo aniónico reactivo que tiene un grupo aniónico y un grupo insaturado polimerizable por radicales en la molécula, prefiriéndose los tensioactivos aniónicos reactivos.

30 El tensioactivo aniónico reactivo puede ser una sal de sodio o una sal de amonio de un compuesto de ácido sulfónico que tiene un grupo insaturado polimerizable por radicales, tal como alilo, metalilo, (met)acrilóilo, propenilo o butenilo, prefiriéndose sales de amonio de compuestos de ácido sulfónico que tienen grupos insaturados polimerizables por radicales para una excelente resistencia al agua de la película de revestimiento que se va a obtener. Un ejemplo de una sal de amonio comercial de un compuesto de ácido sulfónico es "LATEMUL S-180A" (nombre comercial de Kao Corp.).

35 Entre las sales de amonio de compuestos de ácido sulfónico con grupos insaturados polimerizables por radicales, se prefieren sales de amonio de compuestos de ácido sulfónico que tienen grupos insaturados polimerizables por radicales y grupos polioxialquilenos. Los ejemplos de productos comerciales de sales de amonio de compuestos de ácido sulfónico con grupos insaturados polimerizables por radicales y grupos de polioxialquilenos incluyen "AQUALON KH-10" (nombre comercial de Dai-ichi Kogyo Seiyaku Co., Ltd.), "LATEMUL PD-104" (nombre comercial de Kao Corp.) y "ADEKA REASOAP SR-1025" (nombre comercial de Adeka Corp.).

40 La polimerización en emulsión se realiza añadiendo el tensioactivo al sistema de reacción, preferiblemente del 0,1 al 15 % en masa, más preferiblemente del 0,5 al 10 % en masa, e incluso más preferiblemente del 1 al 5 % en masa, en función de la masa total de todos los monómeros.

45 Ejemplos del iniciador de la polimerización incluyen peróxidos orgánicos, tales como peróxido de benzoílo, peróxido de octanoílo, peróxido de lauroílo, peróxido de estearoílo, hidroperóxido de cumeno, peróxido de terc-butilo, peróxido de di-terc-amilo, hexanoato de terc-butilperoxi-2-etilo, peroxilaurato de terc-butilo, carbonato de terc-butilperoxi-isopropilo, peroxiacetato de terc-butilo e hidroxiperóxido de diisopropilbenceno; compuestos azo, tales como azobisisobutironitrilo, azobis(2,4-dimetilvaleronitrilo), azobis(2-metilpropionitrilo), azobis(2-metilbutironitrilo), 4,4'-azobis(ácido 4-cianobutanoico), dimetilazobis(2-propionato de metilo), azobis[2-metil-N-(2-hidroxietil)-propionamida] y azobis[2-metil-N-[2-(1-hidroxibutil)]-propionamida]; sales de ácido persulfúrico, tales como persulfato de potasio, persulfato de amonio y persulfato de sodio, y cualquier combinación deseada de los anteriores. Si se desea, se puede usar un agente reductor, tal como un azúcar, formaldehído sulfoxilato de sodio o un complejo de hierro, con el iniciador de la polimerización, para su uso como un iniciador redox.

55 La polimerización en emulsión se realiza añadiendo el iniciador de la polimerización al sistema de reacción, preferiblemente del 0,1 al 5 % en masa y más preferiblemente del 0,2 al 3 % en masa, en función de la masa total de

todos los monómeros. El iniciador de la polimerización se puede añadir según su tipo y cantidad, sin ninguna restricción particular. Por ejemplo, el iniciador de la polimerización se puede añadir de antemano a la mezcla monomérica o el medio acuoso, o el iniciador de la polimerización se puede añadir directamente al sistema de reacción de una vez durante la polimerización, o gota a gota.

5 La dispersión acuosa de resina acrílica que contiene hidroxilo de tipo núcleo-coraza (A_{111}) se obtiene, por ejemplo, añadiendo una mezcla monomérica que comprende un monómero insaturado polimerizable que contiene hidroxilo (II_1), un monómero insaturado polimerizable que contiene un grupo carboxilo (II_2), y otro monómero insaturado polimerizable (II_3) a una emulsión del copolímero de sección de núcleo (I), y realizando una polimerización adicional para formar el copolímero de sección de coraza (II).

10 La mezcla monomérica que formará el copolímero de sección de coraza (II) puede incluir apropiadamente componentes, tales como iniciadores de la polimerización, agentes de transferencia de cadena, agentes reductores, tensioactivos y similares, según se desee. Además, aunque la mezcla monomérica se puede añadir gota a gota tal cual, preferiblemente se añade gota a gota como una emulsión monomérica obtenida dispersando la mezcla monomérica en un medio acuoso. El diámetro de partícula de la emulsión monomérica no está particularmente restringido.

15 La mezcla monomérica que formará el copolímero de sección de coraza (II) se forma, por ejemplo, añadiendo la mezcla monomérica o su emulsión al sistema de reacción de una vez o gota a gota lentamente, y calentándola a una temperatura adecuada mientras se agita, como procedimiento para formar el copolímero de sección de coraza (II) en torno al copolímero de sección de núcleo (I). La dispersión acuosa de resina acrílica que contiene hidroxilo de tipo núcleo-coraza (A_{111}) obtenida de esta manera tiene una estructura multicapa con una sección de núcleo de un copolímero (I) de un monómero insaturado polimerizable (I_1) con dos o más grupos insaturados polimerizables en la molécula y un monómero insaturado polimerizable (I_2) con un grupo insaturado polimerizable en la molécula, y una sección de coraza de un copolímero (II) de un monómero insaturado polimerizable que contiene hidroxilo (II_1), un monómero insaturado polimerizable que contiene un grupo carboxilo (II_2), y otro monómero insaturado polimerizable (II_3).

20 Además, la dispersión acuosa de resina acrílica que contiene hidroxilo de tipo núcleo-coraza (A_{111}) puede comprender, por ejemplo, 3 o más capas, añadiendo una etapa de suministro de un monómero insaturado polimerizable que formará otra capa de resina (una mezcla de un solo compuesto o una mezcla de dos o más compuestos) para la polimerización en emulsión, entre la etapa de obtener el copolímero de sección de núcleo (I) y la etapa de obtener el copolímero de sección de coraza (II).

25 Como se usa en esta invención, la "sección de coraza" de la dispersión acuosa de resina acrílica que contiene hidroxilo de tipo núcleo-coraza se refiere a la capa polimérica presente en la capa más externa de las partículas de resina, "sección de núcleo" se refiere a la capa polimérica en la capa interna de las partículas de resina, excluyendo la sección de coraza, y "estructura de tipo núcleo-coraza" se refiere a la estructura que comprende la sección de núcleo y la sección de coraza.

30 La estructura de tipo núcleo-coraza generalmente será una estructura estratificada con la sección de núcleo totalmente cubierta por la sección de coraza, pero dependiendo de la relación en masa de la sección de núcleo y la sección de coraza, la cantidad de monómero de la sección de coraza puede ser insuficiente para formar una estructura estratificada. En tales casos, no es necesario que sea una estructura completamente estratificada como se ha descrito anteriormente, sino que puede ser una estructura en la que una porción de la sección de núcleo está cubierta por la sección de coraza. El concepto de una estructura multicapa en la estructura de tipo núcleo-coraza también se aplica cuando se va a formar una estructura multicapa en la sección de núcleo en la dispersión acuosa de resina acrílica que contiene hidroxilo de tipo núcleo-coraza (A_{111}).

35 La dispersión acuosa de resina acrílica que contiene hidroxilo de tipo núcleo-coraza (A_{111}) tiene un diámetro de partícula medio en el intervalo de generalmente 10 a 1.000 nm, preferiblemente de 30 a 500 nm y más preferiblemente de 50 a 200 nm.

40 El diámetro de partícula medio de la dispersión acuosa de resina acrílica que contiene hidroxilo de tipo núcleo-coraza (A_{111}) a la que se hace referencia a lo largo de la presente memoria descriptiva es el valor medido usando un analizador de distribución del tamaño de partícula submicrométrico a 20 °C, después de la dilución con agua desionizada mediante un procedimiento común. Como ejemplo de un analizador de distribución del tamaño de partícula submicrométrico, puede usarse un "COULTER N4" (nombre comercial de Beckman Coulter, Inc.).

45 Con el fin de mejorar la estabilidad mecánica de las partículas de la dispersión acuosa de resina acrílica que contiene hidroxilo de tipo núcleo-coraza (A_{111}), los grupos ácidos, tal como los grupos carboxilo de la dispersión acuosa de resina acrílica que contiene hidroxilo de tipo núcleo-coraza (A_{111}) se neutralizan preferiblemente con un agente neutralizante. No existen restricciones particulares sobre el agente neutralizante siempre que pueda neutralizar los grupos ácidos, y los ejemplos incluyen hidróxido de sodio, hidróxido de potasio, trimetilamina, 2-(dimetilamino)etanol, 2-(dietilamino)etanol, 2-(dibutilamino)etanol, 2-amino-2-metil-1-propanol, trietilamina, tributilamina, agua amoniacal y similares, así como cualquier combinación deseada de los anteriores.

50 El agente neutralizante se usa preferiblemente en una cantidad tal que el pH de la dispersión acuosa de resina acrílica

que contiene hidroxilo de tipo núcleo-coraza (A₁₁₁) después de la neutralización esté entre 6,5 y 9,0.

[Resina de poliéster que contiene hidroxilo (A₂)]

La resina de poliéster que contiene hidroxilo (A₂) puede producirse generalmente por una reacción de esterificación o una reacción de transesterificación entre un componente de ácido y un componente alcohólico.

5 El componente de ácido puede ser un compuesto que se usa generalmente como un componente de ácido para la producción de resinas de poliéster. Los ejemplos para el componente de ácido incluyen ácidos polibásicos alifáticos, ácidos polibásicos alicíclicos y ácidos polibásicos aromáticos, así como sus anhídridos y compuestos de éster.

10 Los ácidos polibásicos alifáticos y sus anhídridos y compuestos de éster generalmente incluyen compuestos alifáticos con dos o más grupos carboxilo en la molécula, anhídridos de ácido de dichos compuestos alifáticos y formas esterificadas de dichos compuestos alifáticos, ejemplos de los cuales incluyen ácidos carboxílicos polibásicos alifáticos, tales como ácido succínico, ácido glutárico, ácido adípico, ácido pimélico, ácido subérico, ácido azelaico, ácido sebáico, ácido undecanodioico, ácido dodecanodioico, ácido brasílico, ácido octadecanodioico, ácido cítrico y ácido butanotetracarboxílico; anhídridos de estos ácidos carboxílicos polibásicos alifáticos; ésteres alquílicos inferiores C1-C4 aproximadamente de estos ácidos carboxílicos polibásicos alifáticos, y cualquier combinación deseada de los anteriores.

15 Los ácidos polibásicos alifáticos y sus anhídridos y compuestos de éster son más preferiblemente ácido adípico y/o anhídrido adípico, desde el punto de vista de la suavidad de la película de revestimiento que se va a obtener.

20 Estos ácidos polibásicos alicíclicos y sus anhídridos y compuestos de éster generalmente incluyen compuestos que tienen una o más estructuras alicíclicas y dos o más grupos carboxilo en la molécula, anhídridos de ácido de dichos compuestos y ésteres de dichos compuestos. Una estructura alicíclica es principalmente una estructura cíclica de 4 a 6 miembros. Ejemplos de ácidos polibásicos alicíclicos y sus anhídridos y ésteres incluyen ácidos carboxílicos polibásicos alicíclicos, tales como ácido 1,2-ciclohexanodicarboxílico, ácido 1,3-ciclohexanodicarboxílico, ácido 1,4-ciclohexanodicarboxílico, ácido 4-ciclohexeno-1,2-dicarboxílico, ácido 3-metil-1,2-ciclohexanodicarboxílico, ácido 4-metil-1,2-ciclohexanodicarboxílico, ácido 1,2,4-ciclohexanotricarboxílico y ácido 1,3,5-ciclohexanotricarboxílico; anhídridos de estos ácidos carboxílicos polibásicos alicíclicos; y ésteres alquílicos inferiores C1-C4 aproximadamente de estos ácidos carboxílicos polibásicos alicíclicos, así como cualquier combinación deseada de los anteriores.

25 Desde el punto de vista de la suavidad de la película de revestimiento que se va a obtener, los ácidos polibásicos alicíclicos y sus anhídridos y ésteres son preferiblemente ácido 1,2-ciclohexanodicarboxílico, anhídrido 1,2-ciclohexanodicarboxílico, ácido 1,3-ciclohexanodicarboxílico, ácido 1,4-ciclohexanodicarboxílico, ácido 4-ciclohexeno-1,2-dicarboxílico y anhídrido de 4-ciclohexeno-1,2-dicarboxílico, y más preferiblemente ácido 1,2-ciclohexanodicarboxílico y/o anhídrido 1,2-ciclohexanodicarboxílico.

30 Los ácidos polibásicos aromáticos y sus anhídridos y ésteres son compuestos generalmente aromáticos con dos o más grupos carboxilo en la molécula, anhídridos de ácido de dichos compuestos aromáticos y ésteres de dichos compuestos aromáticos, ejemplos de los cuales incluyen ácidos carboxílicos polibásicos aromáticos tales como ácido ftálico, ácido isoftálico, ácido tereftálico, ácido naftalendicarboxílico, ácido 4,4'-bifenildicarboxílico, ácido trimetílico y ácido piromelítico; anhídridos de estos ácidos carboxílicos polibásicos aromáticos; ésteres alquílicos inferiores C1-C4 aproximadamente de estos ácidos carboxílicos polibásicos aromáticos, y cualquier combinación deseada de los anteriores.

35 Se prefieren como los ácidos polibásicos aromáticos y sus anhídridos y ésteres son ácido ftálico, anhídrido ftálico, ácido isoftálico, ácido trimelítico y anhídrido trimelítico.

40 Además, el componente de ácido puede ser un componente de ácido distinto de los ácidos polibásicos alifáticos, ácidos polibásicos alicíclicos y ácidos polibásicos aromáticos mencionados anteriormente, incluyendo los ejemplos ácidos grasos, tales como ácido graso de coco, ácido graso de aceite de semilla de algodón, ácido graso de aceite de cáñamo, ácido graso de aceite de salvado de arroz, ácido graso de aceite de pescado, ácido graso de tall oil, ácido graso de aceite de soja, ácido graso de aceite de linaza, ácido graso de aceite de tung, ácido graso de aceite de colza, ácido graso de aceite de ricino, ácido graso de aceite de ricino deshidratado y ácido graso de aceite de cártamo; ácidos monocarboxílicos, tales como ácido láurico, ácido mirístico, ácido palmítico, ácido esteárico, ácido oleico, ácido linoleico, ácido linoléico, ácido benzoico, ácido p-terc-butylbenzoico, ácido ciclohexanoico y ácido 10-feniloctadecanoico; y ácidos hidroxicarboxílicos, tales como ácido láctico, ácido 3-hidroxi-butanoico y ácido 3-hidroxi-4-etoxibenzoico, así como cualquier combinación deseada de los anteriores.

45 El componente alcohólico puede ser un alcohol polihídrico con dos o más grupos hidroxilo en la molécula, ejemplos de los cuales incluyen alcoholes dihidricos, tales como etilenglicol, propilenglicol, dietilenglicol, trimetilenglicol, tetraetilenglicol, trietilenglicol, dipropilenglicol, 1,4-butanodiol, 1,3-butanodiol, 2,3-butanodiol, 1,2-butanodiol, 2-metil-1,3-propanodiol, 3-metil-1,2-butanodiol, 2-butil-2-etil-1,3-propanodiol, 1,2-pentanodiol, 1,5-pentanodiol, 1,4-pentanodiol, 2,4-pentanodiol, 2,3-dimetiltrimetilenglicol, tetrametilenglicol, 3-metil-4,3-pentanodiol, 3-metil-1,5-pentanodiol, 2,2,4-trimetil-1,3-pentanodiol, 1,6-hexanodiol, 1,5-hexanodiol, 1,4-hexanodiol, 2,5-hexanodiol, neopentilglicol, 1,4-ciclohexanodimetanol, triciclohexanodimetanol, neopentilglicol éster del ácido hidroxipiválico,

5 bisfenol A hidrogenado, bisfenol F hidrogenado y ácido dimetilolpropiónico; polilactonadióles con compuestos de lactona, tales como ϵ -caprolactona añadida a los alcoholes dihídricos mencionados anteriormente; compuestos de éster diol, tal como bis(hidroxiethyl)tereftalato; compuestos de poliéter diol, tales como productos de adición de óxidos de alquileo de bisfenol A, polietilenglicol, polipropilenglicol y polibutilenglicol; alcoholes trihídricos y superiores, tales como glicerina, trimetiloletano, trimetilolpropano, diglicerina, triglicerina, 1,2,6-hexanotriol, pentaeritritol, dipentaeritritol, ácido tris(2-hidroxiethyl)isocianúrico, sorbitol y manitol; compuestos de polilactona polioliol con compuestos de lactona, tal como ϵ -caprolactona añadida a los alcoholes trihídricos y superiores mencionados anteriormente; y glicerina esterificada con ácidos grasos.

10 El componente alcohólico también puede ser un componente alcohólico distinto de los alcoholes polihídricos mencionados anteriormente, cuyos ejemplos incluyen monoalcoholes, tales como metanol, etanol, alcohol propílico, alcohol butílico, alcohol estearílico y 2-fenoxietanol; y compuestos alcohólicos obtenidos haciendo reaccionar ácidos con compuestos monoepoxi, tal como ácido de propileno, ácido butileno, "CARDURA E10" (nombre comercial de HEXION Specialty Chemicals, éster glicídico de ácido graso saturado sintético altamente ramificado), y similares.

15 La resina de poliéster que contiene hidroxilo (A_2) puede producirse por un procedimiento común sin ninguna restricción particular. Por ejemplo, el componente de ácido y el componente alcohólico pueden calentarse en una corriente de nitrógeno de 150 °C a 250 °C durante 5 a 10 horas para la reacción de esterificación o la reacción de transesterificación entre el componente de ácido y el componente alcohólico, para producir la resina de poliéster que contiene hidroxilo (A_2).

20 Cuando el componente de ácido y el componente alcohólico se someten a una reacción de esterificación o reacción de transesterificación, se pueden añadir de una vez al reactor, o se pueden añadir uno o ambos en porciones separadas. Después de sintetizar la resina de poliéster que contiene hidroxilo, se puede hacer reaccionar un anhídrido de ácido con la resina de poliéster que contiene hidroxilo obtenida para la semiesterificación, para producir una resina de poliéster que contiene carboxilo e hidroxilo. Además, después de sintetizar la resina de poliéster que contiene un grupo carboxilo, el componente alcohólico puede añadirse a la resina de poliéster que contiene un grupo carboxilo para producir la resina de poliéster que contiene hidroxilo (A_2).

25 Durante la reacción de esterificación o transesterificación, un catalizador conocido, tal como óxido de dibutilestaño, trióxido de antimonio, acetato de cinc, acetato de manganeso, acetato de cobalto, acetato de calcio, acetato de plomo, titanato de tetrabutilo o titanato de tetraisopropilo, puede añadirse al sistema de reacción como catalizador para acelerar la reacción.

30 Además, la resina de poliéster que contiene hidroxilo (A_2) puede ser una que se ha modificado con un ácido graso, compuesto monoepoxi, compuesto de poliisocianato o similares, durante o después de la preparación de la resina.

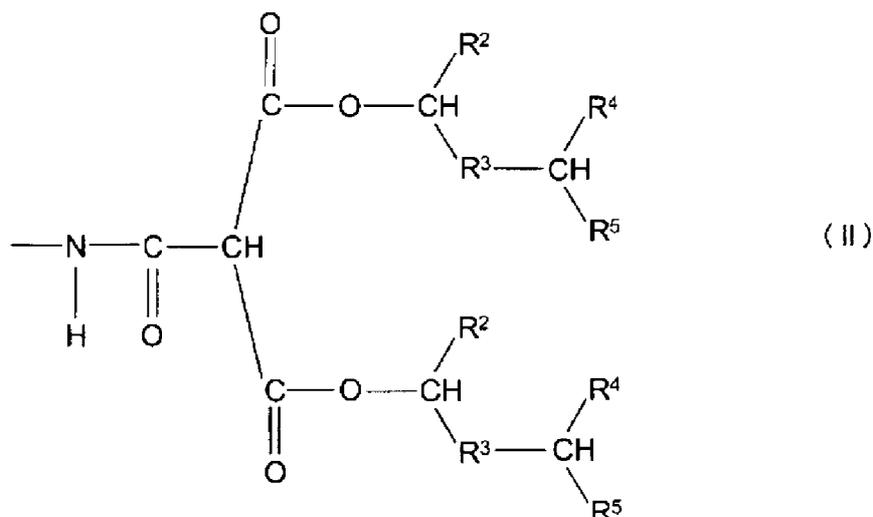
35 Ejemplos del ácido graso incluyen ácido graso de coco, ácido graso de aceite de semilla de algodón, ácido graso de aceite de cáñamo, ácido graso de aceite de salvado de arroz, ácido graso de aceite de pescado, ácido graso de tall oil, ácido graso de aceite de soja, ácido graso de aceite de linaza, ácido graso de aceite de tung, ácido graso de aceite de colza, ácido graso de aceite de ricino, ácido graso de aceite de ricino deshidratado y ácido graso de aceite de cártamo, y un ejemplo preferido para el compuesto monoepoxi es "CARDURA E10" (nombre comercial de HEXION Specialty Chemicals, glicidil éster de ácido graso saturado sintético altamente ramificado).

40 Ejemplos del compuesto de poliisocianato incluyen compuestos de diisocianato alifáticos, tales como diisocianato de lisina, diisocianato de hexametileno y diisocianato de trimetilhexano; compuestos de diisocianato alicíclicos, tales como diisocianato de xilileno hidrogenado, diisocianato de isoforona, metilciclohexano-2,4-diisocianato, metilciclohexano-2,6-diisocianato, 4,4'-metilbis(isocianato de ciclohexilo) y 1,3-(isocianatometil)ciclohexano; compuestos de diisocianato aromáticos, tales como diisocianato de tolieno, diisocianato de xilileno y diisocianato de difenilmetano; poliisocianatos orgánicos que incluyen poliisocianatos trivalentes y superiores, tal como triisocianato de lisina; productos de adición de los poliisocianatos orgánicos mencionados anteriormente con alcoholes polihídricos, resinas de poliéster de bajo peso molecular, agua, o similares; polímeros ciclados formados entre los poliisocianatos orgánicos mencionados anteriormente (por ejemplo, isocianuratos), productos de adición de tipo biuret, y cualquier combinación deseada de los anteriores.

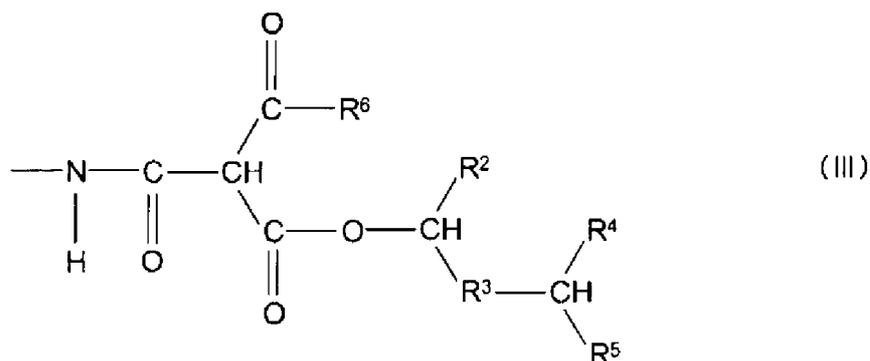
45 Además, desde el punto de vista de mejorar la suavidad y la resistencia al agua de la película de revestimiento que se va a obtener, el contenido del ácido polibásico alicíclico entre los componentes de ácido del material de partida para la resina de poliéster que contiene hidroxilo (A_2) es preferiblemente del 20 al 100 % en moles, más preferiblemente del 25 al 95 % en moles, e incluso más preferiblemente del 30 al 90 % en moles, en función de la cantidad total de los componentes de ácido. Mucho más preferiblemente, el ácido polibásico alicíclico es ácido 1,2-ciclohexanodicarboxílico y/o anhídrido 1,2-ciclohexanodicarboxílico, desde el punto de vista de mejorar la suavidad de la película de revestimiento que se va a obtener.

55 La resina de poliéster que contiene hidroxilo (A_2) tiene un valor de hidroxilo de preferiblemente 1 a 200 mgKOH/g, más preferiblemente de 5 a 150 mgKOH/g, e incluso más preferiblemente de 10 a 100 mgKOH/g.

En casos en los que la resina de poliéster que contiene hidroxilo (A_2) tiene un grupo carboxilo, la resina de poliéster que contiene hidroxilo (A_2) tiene un valor de ácido de preferiblemente 0,1 a 55 mgKOH/g, más preferiblemente de 3 a 50 mgKOH/g, e incluso más preferiblemente de 7 a 45 mgKOH/g.



en la que R², R³, R⁴ y R⁵ tienen las mismas definiciones que anteriormente, y grupos isocianato bloqueados representados por la siguiente fórmula (III):



5 en la que R², R³, R⁴ y R⁵ tienen las mismas definiciones que anteriormente, y R⁶ representa un grupo hidrocarburo C1-C12 aproximadamente.

10 El compuesto de poliisocianato bloqueado (B) puede obtenerse, por ejemplo, por medios de reacción de un compuesto de metileno activo (b₂) con los grupos isocianato de un compuesto de poliisocianato (b₁) que tiene dos o más grupos isocianato en la molécula, para obtener un precursor del compuesto de poliisocianato bloqueado (b₃), y después haciendo reaccionar el precursor del compuesto de poliisocianato bloqueado (b₃) con un alcohol secundario (b₄), o por medio de reacción del producto de reacción de un compuesto de metileno activo (b₂) y un alcohol secundario (b₄) con los grupos isocianato de un compuesto de poliisocianato (b₁), prefiriéndose los primeros medios.

[Compuesto de poliisocianato (b₁)]

15 El compuesto de poliisocianato (b₁) es un compuesto con al menos dos grupos isocianato en la molécula, y los ejemplos incluyen poliisocianatos alifáticos, poliisocianatos alicíclicos, poliisocianatos aromáticos/alifáticos, poliisocianatos aromáticos, y sus derivados, así como cualquier combinación deseada de los anteriores.

20 Ejemplos de poliisocianatos alifáticos incluyen diisocianatos alifáticos, tales como diisocianato de trimetileno, diisocianato de tetrametileno, diisocianato de hexametileno, diisocianato de pentametileno, diisocianato de 1,2-propileno, diisocianato de 1,2-butileno, diisocianato de 2,3-butileno, diisocianato de 1,3-butileno, diisocianato de 2,4,4- o 2,2,4-trimetilhexametileno, diisocianato de ácido dimérico y 2,6-diisocianatohexanoato de metilo (nombre común: diisocianato de lisina); y triisocianatos alifáticos, tal como 2,6-diisocianatohexanoato de 2-isocianatoetilo, 1,6-diisocianato-3-isocianatometilhexano, 1,4,8-triisocianatooctano, 1,6,11-triisocianatoundecano, 1,8-diisocianato-4-isocianatometiloctano, 1,3,6-triisocianatohexano y 2,5,7-trimetil-1,8-diisocianato-5-isocianatometiloctano.

25 Ejemplos de poliisocianatos alicíclicos incluyen diisocianatos alicíclicos, tales como diisocianato de 1,3-ciclopenteno, diisocianato de 1,4-ciclohexano, diisocianato de 1,3-ciclohexano, isocianato de 3-isocianatometil-3,5,5-trimetilciclohexilo (nombre común: diisocianato de isoforona), diisocianato de 4-metil-1,3-ciclohexileno (nombre común:

TDI hidrogenado), diisocianato de 2-metil-1,3-ciclohexileno, 1,3- o 1,4-bis(isocianatometil)ciclohexano (nombre común:

diisocianato de xilileno hidrogenado) o mezclas de los mismos, diisocianato de metilenbis(4,1-ciclohexanodiilo) (nombre común: MDI hidrogenado) y diisocianato de norbornano; y triisocianatos alicíclicos, tal como 1,3,5-triisocianatociclohexano, 1,3,5-trimetil-isocianatociclohexano, 2-(3-isocianatopropil)-2,5-di(isocianatometil)-biciclo(2.2.1)heptano, 2-(3-isocianatopropil)-2,6-di(isocianatometil)-biciclo(2.2.1)heptano, 3-(3-isocianatopropil)-2,5-di(isocianatometil)-biciclo(2.2.1)heptano, 5-(2-isocianatoetil)-2-isocianatometil-3-(3-isocianatopropil)-biciclo(2.2.1)heptano, 6-(2-isocianatoetil)-2-isocianatometil-3-(3-isocianatopropil)-biciclo(2.2.1)heptano, 5-(2-isocianatoetil)-2-isocianatometil-2-(3-isocianatopropil)-biciclo(2.2.1)-heptano y 6-(2-isocianatoetil)-2-isocianatometil-2-(3-isocianatopropil)-biciclo(2.2.1)heptano.

10 Ejemplos de poliisocianatos aromáticos/alifáticos incluyen diisocianatos aromáticos/alifáticos, tal como diisocianato de metilenbis(4,1-fenileno) (nombre común:

FMDI), diisocianato de 1,3- o 1,4-xilileno o mezclas de los mismos, ω,ω' -diisocianato-1,4-dietilbenceno y 1,3- o 1,4-bis(1-isocianato-1-metiletil)benceno (nombre común: diisocianato de tetrametilxilileno) o mezclas de los mismos; y triisocianatos aromáticos/alifáticos, tal como 1,3,5-triisocianatometilbenceno.

15 Ejemplos de poliisocianatos aromáticos incluyen diisocianatos aromáticos, tales como diisocianato de m-fenileno, diisocianato de p-fenileno, diisocianato de 4,4'-fenilo, diisocianato de 1,5-naftaleno, diisocianato de 2,4-tolileno (nombre común: 2,4-TDI) o diisocianato de 2,6-tolileno (nombre común: 2,6-TDI), o mezclas de los mismos, diisocianato de 4,4'-toluidina y éter diisocianato de 4,4'-difenilo; triisocianatos aromáticos, tales como trifenilmetano-4,4',4"-triisocianato, 1,3,5-triisocianatobenceno y 2,4,6-triisocianatotolueno; y tetraisocianatos aromáticos, tal como 4,4'-difenilmetano-2,2',5,5'-tetraisocianato.

Los ejemplos de los derivados mencionados anteriormente incluyen los dímeros, trímeros, biurets, alofanatos, uretodinas, uretoiminas, isocianuratos, oxadiazinatrionas y similares de poliisocianato mencionados anteriormente, así como poliisocianato de polimetileno-polifenilo (MDI en bruto, MDI polimérico) y TDI en bruto.

25 Como el compuesto de poliisocianato (b_1) se prefieren diisocianatos alifáticos, diisocianatos alicíclicos, y sus derivados, para hacer que el compuesto de poliisocianato bloqueado (B) obtenido sea resistente al amarillamiento durante el calentamiento. Como el compuesto de poliisocianato (b_1) son más preferidos diisocianatos alifáticos y sus derivados, desde el punto de vista de aumentar la flexibilidad de la película de revestimiento que se forma.

30 El compuesto de poliisocianato (b_1) incluye prepolímeros producidos haciendo reaccionar poliisocianatos alifáticos, poliisocianatos alicíclicos, poliisocianatos aromáticos/alifáticos, poliisocianatos aromáticos, y sus derivados, así como cualquier combinación deseada de los anteriores, con compuestos que pueden reaccionar con dichos poliisocianatos, en condiciones con un exceso de grupos isocianato. Los ejemplos de compuestos que pueden reaccionar con los poliisocianatos mencionados anteriormente incluyen compuestos con grupos de hidrógeno activo, tales como hidroxilo y amino, y ejemplos específicos incluyen alcoholes polihídricos, resinas de poliéster de bajo peso molecular, aminas, agua y similares.

35 Además, el compuesto de poliisocianato (b_1) incluye polímeros de monómeros insaturados polimerizables que contienen un grupo isocianato, o copolímeros de dichos monómeros insaturados polimerizables que contienen un grupo isocianato y monómeros insaturados polimerizables distintos de los monómeros insaturados polimerizables que contienen un grupo isocianato.

40 El compuesto de poliisocianato (b_1) tiene un peso molecular promedio en número en el intervalo de preferiblemente 300 a 20.000, más preferiblemente de 400 a 8.000 e incluso más preferiblemente de 500 a 2.000, desde el punto de vista de la reactividad del compuesto de poliisocianato bloqueado (B) que se va a obtener y la compatibilidad entre el compuesto de poliisocianato bloqueado (B) y los otros componentes en la composición de revestimiento.

45 El compuesto de poliisocianato (b_2) también tiene preferiblemente un número medio de grupos funcionales de isocianato en la molécula en el intervalo de 2 a 100, desde el punto de vista de la reactividad del compuesto de poliisocianato bloqueado (B) que se va a obtener y la compatibilidad entre el compuesto de poliisocianato bloqueado (B) y los otros componentes en la composición de revestimiento. El número medio de grupos funcionales de isocianato es más preferiblemente al menos 3 o más desde el punto de vista de aumentar la reactividad del compuesto de poliisocianato bloqueado (B) que se va a obtener. El número medio de grupos funcionales de isocianato es también más preferiblemente no más de 20 desde el punto de vista de evitar la gelificación durante la producción del compuesto de poliisocianato bloqueado (B).

[Compuesto de metileno activo (b_2)]

55 Ejemplos del compuesto de metileno activo (b_2) que bloquea los grupos isocianato en el compuesto de poliisocianato (b_2) incluyen diésteres del ácido malónico, tales como malonato de dimetilo, malonato de dietilo, malonato de di-n-propilo, malonato de diisopropilo, malonato de di-n-butilo, malonato de diisobutilo, malonato de di-sec-butilo, malonato de di-terc-butilo, malonato de di-n-pentilo, malonato de di-n-hexilo, malonato de di(2-etilhexilo), malonato de metil-isopropilo, malonato de etil-isopropilo, malonato de metil-n-butilo, malonato de etil-n-butilo, malonato de metil-isobutilo,

- malonato de etil-isobutilo, malonato de metil-sec-butilo, malonato de etil-sec-butilo, malonato de difenilo y malonato de dibencilo, ésteres de ácido acetoacético, tales como acetoacetato de metilo, acetoacetato de etilo, acetoacetato de n-propilo, acetoacetato de isopropilo, acetoacetato de n-butilo, acetoacetato de isobutilo, acetoacetato de sec-butilo, acetoacetato de terc-butilo, acetoacetato de n-pentilo, acetoacetato de n-hexilo, acetoacetato de 2-etilhexilo, acetoacetato de fenilo y acetoacetato de bencilo, ésteres del ácido isobutirilacético, tales como isobutirilacetato de metilo, isobutirilacetato de etilo, isobutirilacetato de n-propilo, isobutirilacetato de isopropilo, isobutirilacetato de n-butilo, isobutirilacetato de isobutilo, isobutirilacetato de sec-butilo, isobutirilacetato de terc-butilo, isobutirilacetato de n-pentilo, isobutirilacetato de n-hexilo, isobutirilacetato de 2-etilhexilo, isobutirilacetato de fenilo y isobutirilacetato de bencilo, y cualquier combinación deseada de los anteriores.
- 5 El compuesto de metileno activo (b_2) es preferiblemente al menos un compuesto seleccionado del grupo que consiste en malonato de dimetilo, malonato de dietilo, malonato de diisopropilo, acetoacetato de metilo, acetoacetato de etilo, isobutirilacetato de metilo y isobutirilacetato de etilo, y más preferiblemente al menos un compuesto seleccionado del grupo que consiste en malonato de diisopropilo, isobutirilacetato de metilo y isobutirilacetato de etilo, desde el punto de vista de la suavidad y la claridad de imagen de la película de revestimiento multicapa que se va a formar.
- 10 El compuesto de metileno activo (b_2) es incluso más preferiblemente malonato de diisopropilo, desde el punto de vista de la suavidad y la claridad de imagen de la película de revestimiento multicapa que se va a formar, la reactividad del compuesto de poliisocianato bloqueado (B) que se va a obtener y la estabilidad de almacenamiento de la composición de revestimiento acuosa de color (Y_1).
- 15 La reacción de bloqueo de los grupos isocianato por el compuesto de metileno activo (b_2) puede incluir un catalizador de reacción si se desea. Los ejemplos para el catalizador de reacción incluyen compuestos básicos, tales como hidróxidos metálicos, alcóxidos metálicos, carboxilatos metálicos, acetilacetatos metálicos, hidróxidos de sal de onio, carboxilatos de onio, sales metálicas de compuestos de metileno activo, sales de onio de compuestos de metileno activo, aminosilanos, aminas, fosfinas, y similares. Se prefieren como sales de onio las sales de amonio, sales de fosfonio y sales de sulfonio.
- 20 Se prefiere generalmente que la cantidad de catalizador de reacción esté en el intervalo de 10 a 10.000 ppm y más preferiblemente en el intervalo de 20 a 5.000 ppm, en función de la masa sólida total del compuesto de poliisocianato (b_1) y el compuesto de metileno activo (b_2).
- 25 La reacción de bloqueo de los grupos isocianato por el compuesto de metileno activo (b_2) se puede realizar entre 0 y 150 °C, y se puede incluir un disolvente. El disolvente es preferiblemente un disolvente aprótico, siendo especialmente preferidos los disolventes, tales como ésteres, éteres, N-alquilamidas y cetonas. A medida que avanza la reacción, se puede añadir un componente de ácido al sistema de reacción para neutralizar el catalizador de compuesto básico, suspendiendo así la reacción de bloqueo.
- 30 No hay restricciones particulares sobre la cantidad del compuesto de metileno activo (b_2) en la reacción de bloqueo de los grupos isocianato por el compuesto de metileno activo (b_2), pero es preferiblemente de 0,1 a 3 mol y más preferiblemente de 0,2 a 2 mol, con respecto a 1 mol de grupos isocianato en el compuesto de poliisocianato (b_1). Además, los compuestos de metileno activo que no han reaccionado con grupos isocianato en el compuesto de poliisocianato (b_1) pueden eliminarse después de completar la reacción de bloqueo.
- 35 Además, en la reacción de bloqueo de los grupos isocianato por el compuesto de metileno activo (b_2), se puede añadir un agente de bloqueo a base de alcohol, a base de fenol, a base de oxima, a base de amina, a base de amida de ácido, a base de imidazol, a base de piridina o a base de mercaptano además del compuesto de metileno activo (b_2).
- 40 Por lo tanto, el compuesto de poliisocianato bloqueado (B) incluye aquellos en los que algunos de los grupos isocianato están bloqueados por un agente de bloqueo distinto del compuesto de metileno activo (b_2).
- 45 Algunos de los grupos isocianato en el compuesto de poliisocianato (b_1) también pueden reaccionar con un compuesto que contiene hidrógeno activo. Al hacer reaccionar algunos de los grupos isocianato en el compuesto de poliisocianato (b_1) con un compuesto que contiene hidrógeno activo, es posible mejorar la estabilidad de almacenamiento del compuesto de poliisocianato bloqueado (B) que se obtiene, modificar la compatibilidad entre el compuesto de poliisocianato bloqueado (B) y los otros componentes en la composición de revestimiento, y aumentar la flexibilidad de la película de revestimiento que se va a formar.
- 50 Cuando algunos de los grupos isocianato en el compuesto de poliisocianato (b_1) deben hacerse reaccionar con el compuesto que contiene hidrógeno activo, el orden de reacción del compuesto de poliisocianato (b_1), el compuesto de metileno activo (b_2) y el compuesto que contiene hidrógeno activo no está particularmente restringido.
- 55 Específicamente, puede mencionarse (i) un procedimiento para bloquear algunos de los grupos isocianato en un compuesto de poliisocianato (b_1) con un compuesto de metileno activo (b_2), y después hacer reaccionar un compuesto que contiene hidrógeno activo con los grupos isocianato restantes, (ii) un procedimiento para hacer reaccionar un compuesto que contiene hidrógeno activo con algunos de los grupos isocianato en un compuesto de poliisocianato (b_1) y después bloquear los grupos isocianato restantes con un compuesto de metileno activo (b_2), y (iii) un procedimiento para hacer reaccionar simultáneamente un compuesto que contiene hidrógeno activo y un compuesto

de metileno activo (b₂) con los grupos isocianato en un compuesto de poliisocianato (b₁).

Ejemplos para el compuesto que contiene hidrógeno activo incluyen compuestos que contienen hidroxilo y compuestos que contienen grupos amino.

5 Ejemplos de compuestos que contienen hidroxilo incluyen propanol, butanol, pentanol, hexanol, heptanol, 2-etil-1-hexanol, octanol, nonanol, decanol, tridecanol, alcohol estearílico, etilenglicol, propilenglicol, polietilenglicol, polipropilenglicol, polietilenglicol, (propilenglicol), monoalquil éteres de polietilenglicol, monoalquil éteres de polipropilenglicol, (propilenglicol) monoalquil éteres de polietilenglicol y trimetilolpropano, así como cualquier combinación deseada de los anteriores.

10 Como se usa en esta invención, "polietilenglicol (propilenglicol)" significa un copolímero de etilenglicol y propilenglicol, e incluye sus copolímeros de bloque y copolímeros aleatorios.

15 El compuesto que contiene hidroxilo es preferiblemente un alcohol monovalente desde el punto de vista de minimizar el aumento de la viscosidad del compuesto de poliisocianato bloqueado (B) que se va a obtener. Ejemplos del alcohol monovalente incluyen propanol, butanol, pentanol, hexanol, heptanol, 2-etil-1-hexanol, octanol, nonanol, decanol, tridecanol, alcohol estearílico, monoalquil éteres de polietilenglicol, monoalquil éteres de polipropilenglicol y polietilenglicol(propilenglicol) monoalquil éteres, así como cualquier combinación deseada de los anteriores.

Ejemplos del compuesto que contiene un grupo amino incluyen butilamina, octilamina, estearilamina, dibutilamina, dioctilamina, diciohexilamina, dilaurilamina, α -(aminoalquil)- ω -alcoxipolioxietilen

20 (oxipropileno)s, hexametilendiamina, dietilenotriamina y polioxipropilen- α,ω -diamina (incluyendo ejemplos de productos comerciales "JEFFAMINE D-400" de Huntsman Corp.), así como cualquier combinación deseada de los anteriores.

25 El compuesto que contiene un grupo amino es preferiblemente una amina monovalente desde el punto de vista de minimizar el aumento de la viscosidad del compuesto de poliisocianato bloqueado (B) que se va a obtener. Ejemplos de la amina monovalente incluyen butilamina, octilamina, estearilamina, dibutilamina, dioctilamina, diciohexilamina, dilaurilamina y α -(aminoalquil)- ω -alcoxipolioxietilen(oxipropileno)s, así como cualquier combinación deseada de los anteriores.

30 Cuando el compuesto que contiene hidrógeno activo se hace reaccionar con algunos de los grupos isocianato en el compuesto de poliisocianato (b₁), la proporción del compuesto de poliisocianato (b₁) y el compuesto que contiene hidrógeno activo es preferiblemente tal que el número de moles de hidrógeno activo en el compuesto que contiene hidrógeno activo está en el intervalo de 0,03 a 0,6 mol basándose en 1 mol de grupos isocianato en el compuesto de poliisocianato (b₁), desde el punto de vista de la estabilidad de almacenamiento y la capacidad de curado de la composición de revestimiento acuosa de color (Y₁), y la suavidad, la claridad de imagen y la resistencia al agua de la película de revestimiento multicapa que se va a formar.

35 Esta proporción es más preferiblemente no superior a 0,4 e incluso más preferiblemente no superior a 0,3 desde el punto de vista de la capacidad de curado de la composición de revestimiento acuosa de color (Y₁) y la resistencia al agua de la película de revestimiento multicapa que se va a formar.

La proporción es también más preferiblemente 0,04 o más y más preferiblemente 0,05 o más desde el punto de vista de la estabilidad de almacenamiento de la composición de revestimiento acuosa de color (Y₁) y la suavidad y claridad de imagen de la película de revestimiento multicapa que se va a formar.

40 Además, el compuesto de poliisocianato bloqueado (B) es preferiblemente un compuesto de poliisocianato bloqueado (B') con grupos hidrófilos, desde el punto de vista de la estabilidad de almacenamiento y la capacidad de curado de la composición de revestimiento acuosa de color (Y₁) y la suavidad y la claridad de imagen de la película de revestimiento multicapa que se va a formar.

El compuesto de poliisocianato bloqueado (B') con grupos hidrófilos puede obtenerse, por ejemplo, usando un compuesto que contiene hidrógeno activo con grupos hidrófilos como el compuesto que contiene hidrógeno activo.

45 El compuesto que contiene hidrógeno activo que tiene un grupo hidrófilo puede ser un compuesto que contiene hidrógeno activo con un grupo hidrófilo no iónico, un compuesto que contiene hidrógeno activo con un grupo hidrófilo aniónico, un compuesto que contiene hidrógeno activo con un grupo hidrófilo catiónico, o similares, así como cualquier combinación deseada de los mismos. El compuesto que contiene hidrógeno activo que tiene un grupo hidrófilo es preferiblemente un compuesto que contiene hidrógeno activo que tiene un grupo hidrófilo no iónico, para minimizar la inhibición de la reacción de bloqueo de los grupos isocianato en el compuesto de poliisocianato (b₁) con el compuesto de metileno activo (b₂).

50 Ejemplos de compuestos que contienen hidrógeno activo que tienen grupos hidrófilos no iónicos incluyen compuestos que contienen hidrógeno activo que tienen grupos polioxialquilenos. Ejemplos del grupo polioxialquilenos incluyen polioxietileno, polioxipropileno, polioxietileno oxipropileno, y cualquier combinación deseada de los anteriores. El

compuesto que contiene hidrógeno activo que tiene un grupo hidrófilo no iónico preferiblemente tiene un grupo polioxietileno, desde el punto de vista de la estabilidad de almacenamiento de la composición de revestimiento acuosa de color (Y₁).

5 El compuesto que contiene hidrógeno activo que tiene un grupo polioxietileno tiene 3 o más, preferiblemente de 5 a 100 e incluso más preferiblemente de 8 a 45 oxietilenos contiguos, o, en otras palabras, tiene bloques de polioxietileno, desde el punto de vista de la estabilidad de almacenamiento de la composición de revestimiento acuosa de color (Y₁) y la resistencia al agua de la película de revestimiento multicapa que se va a formar.

10 El compuesto que contiene hidrógeno activo que tiene un grupo polioxietileno también puede contener grupos oxialquileno distintos de los grupos oxietileno, además de los bloques de polioxietileno. Ejemplos de grupos oxialquileno distintos de los grupos oxietileno incluyen oxipropileno, oxibutileno y oxiestireno.

15 La relación molar de los grupos oxietileno entre los grupos oxialquileno en el compuesto que contiene hidrógeno activo que tiene grupos polioxietileno está preferiblemente en el intervalo del 20 al 100 % en moles y más preferiblemente en el intervalo del 50 al 100 % en moles, desde el punto de vista de la estabilidad de almacenamiento de la composición de revestimiento acuosa de color (Y₁). Si la relación molar de los grupos oxietileno entre los grupos oxialquileno es inferior al 20 % en moles, la hidrofilia de la composición de revestimiento acuosa de color (Y₁) puede ser inadecuada, y su estabilidad de almacenamiento puede reducirse.

20 Además, el compuesto que contiene hidrógeno activo que tiene un grupo hidrófilo no iónico tiene preferiblemente un peso molecular promedio en número en el intervalo de 200 a 2.000, desde el punto de vista de la estabilidad de almacenamiento de la composición de revestimiento acuosa de color (Y₁) y la resistencia al agua de la película de revestimiento multicapa que se va a formar. El peso molecular promedio en número es preferiblemente 300 o más e incluso más preferiblemente 400 o más desde el punto de vista de la estabilidad de almacenamiento de la composición de revestimiento acuosa de color (Y₁). El peso molecular promedio en número es también más preferiblemente no superior a 1.500 e incluso más preferiblemente no superior a 1.200 desde el punto de vista de la resistencia al agua de la película de revestimiento multicapa que se va a formar.

25 Ejemplos de compuestos que contienen hidrógeno activo que tienen grupos hidrófilos no iónicos incluyen monoalquil éteres de polietilenglicol (nombre alternativo: ω-alcoxipolioxietilenos), tales como monometil éter de polietilenglicol y monoetil éter de polietilenglicol, monoalquil éteres de polipropilenglicol (nombre alternativo: ω-alcoxipolioxipropilenos), tales como monometil éter de polipropilenglicol y monoetil éter de polipropilenglicol, ω-alcoxipolioxietilen(oxipropileno)s, tal como ω-metoxipolioxietilen(oxipropileno) y ω-etoxipolioxietilen(oxipropileno), polietilenoglicol (propilenglicol) monoalquil éteres, tales como polietilenoglicol(propilenglicol) monometil éter y polietilenglicol (propilenglicol) monoetil éter, y polietilenglicol, polipropilenglicol, polietilenglicol(propilenglicol), α-(aminoalquil)-ω-alcoxipolioxietileno, α-(aminoalquil)-ω-alcoxipolioxipropileno, α-(aminoalquil)-ω-alcoxipolioxietileno y similares, así como cualquier combinación deseada de los anteriores.

35 Se prefieren para el compuesto que contiene hidrógeno activo que tiene un grupo hidrófilo no iónico monometil éter de polietilenglicol, monoetil éter de polietilenglicol y polietilenglicol, siendo más preferido monometil éter de polietilenglicol.

Ejemplos de productos comerciales de monometil éter de polietilenglicol incluyen "UNIOX M-400", "UNIOX M- 550", "UNIOX M-1000" y "UNIOX M-2000" de NOF Corp.

40 Además, ejemplos de productos comerciales de polietilenglicol incluyen "PEG#200", "PEG#300", "PEG#400", "PEG#600", "PEG#1000", "PEG#1500", "PEG#1540" y "PEG#2000" de NOF Corp.

45 Ejemplos compuestos que contienen hidrógeno activo que tienen grupos hidrófilos aniónicos incluyen compuestos que contienen hidrógeno activo que tienen grupos ácidos, por ejemplo, compuestos que contienen hidrógeno activo que tienen grupos carboxilo, compuestos que contienen hidrógeno activo que tienen grupos de ácido sulfónico y compuestos que contienen hidrógeno activo que tienen grupos fosfonato, así como sus sales, y cualquier combinación deseada de los anteriores. El compuesto que contiene hidrógeno activo que tiene un grupo hidrófilo aniónico es preferiblemente un compuesto que contiene hidrógeno activo que tiene un grupo carboxilo, desde el punto de vista de la compatibilidad entre el compuesto de poliisocianato bloqueado (B) que se va a obtener y los otros componentes en la composición de revestimiento.

50 Algunos o todos los grupos ácidos en el compuesto que contiene hidrógeno activo que tiene un grupo hidrófilo aniónico se neutralizan preferiblemente con un compuesto básico, para minimizar la inhibición de la reacción del bloqueo de los grupos isocianato en el compuesto de poliisocianato (b₁) con el compuesto de metileno activo (b₂).

Los grupos ácidos en el compuesto que contiene hidrógeno activo que tiene un grupo hidrófilo aniónico pueden neutralizarse antes de la reacción entre el compuesto que contiene hidrógeno activo que tiene un grupo hidrófilo aniónico y el compuesto de poliisocianato (b₁), o pueden neutralizarse después de su reacción.

55 Ejemplos de compuestos básicos incluyen hidróxidos de metales alcalinos o metales alcalinotérreos, tales como hidróxido de sodio, hidróxido de potasio, hidróxido de litio, hidróxido de calcio e hidróxido de bario; alcóxidos metálicos;

5 amoniaco; monoaminas primarias, tales como etilamina, propilamina, butilamina, bencilamina, monoetanolamina, 2,2-dimetil-3-amino-1-propanol, 2-aminopropanol, 2-amino-2-metil-1-propanol y 3-aminopropanol; monoaminas secundarias, tales como dietilamina, dietanolamina, di-n-propanolamina, di-isopropanolamina, N-metiletanolamina y N-etiletanolamina; monoaminas terciarias, tales como dimetiletanolamina, trimetilamina, trietilamina, triisopropilamina, metildietanolamina y 2-(dimetilamino)etanol; y poliaminas, tales como dietilenotriamina, hidroxietilaminoetilamina, etilaminoetilamina y metilaminopropilamina, así como cualquier combinación deseada de los anteriores. La cantidad del compuesto básico estará generalmente en el intervalo de 0,1 a 1,5 equivalente y preferiblemente de 0,2 a 1,2 equivalentes con respecto a los grupos aniónicos en el compuesto que contiene hidrógeno activo que tiene el grupo hidrófilo aniónico.

10 Ejemplos de compuestos que contienen hidrógeno activo que tienen grupos carboxilo incluyen ácidos monohidroxicarboxílico, tales como ácido glicólico, ácido láctico, ácido hidroxipiválico, ácido málico y ácido cítrico, ácidos dihidroxicarboxílico, tales como ácido 2,2-dimetilolacético, ácido 3,2-dimetiloláctico, ácido 2,2-dimetilolpropiónico, ácido 2,2-dimetilolbutanoico, ácido dimetilolheptanoico, ácido dimetilolnonanoico, ácido 2,2-dimetilolbutírico y ácido 2,2-dimetilolvalérico, productos de adición de apertura del anillo de lactona de estos ácidos
15 dihidroxicarboxílicos, glicina, 1-carboxi-1,5-pentilendiamina, ácido dihidroxibenzoico, ácido 3,5-diaminobenzoico, lisina, arginina, y similares.

Ejemplos de compuestos que contienen hidrógeno activo que tienen grupos de ácido sulfónico incluyen ácido 2-amino-1-etanosulfónico, ácido N,N-bis(2-hidroxietil)-2-aminoetanosulfónico, ácido 1,3-fenilenodiamina-4,6- disulfónico, ácido diaminobutanossulfónico, ácido 3,6-diamino-2-toluenosulfónico, ácido 2,4-diamino-5-toluenosulfónico, ácido 2-(ciclohexilamino)-etanosulfónico y ácido 3-(ciclohexilamino)-propanosulfónico.
20

Ejemplos de compuestos que contienen hidrógeno activo que tienen grupos fosfato incluyen fosfato de 2,3-dihidroxipropilfenilo, ácidos hidroxialquilfosfónicos y ácidos aminoalquilfosfónicos.

25 Cuando el compuesto que contiene hidrógeno activo que tiene un grupo hidrófilo se hace reaccionar con algunos de los grupos isocianato en el compuesto de poliisocianato (b_1), la proporción del compuesto de poliisocianato (b_1) y el compuesto que contiene hidrógeno activo que tiene un grupo hidrófilo es preferiblemente tal que el número de moles de hidrógeno activo en el compuesto que contiene hidrógeno activo está en el intervalo de 0,03 a 0,6 mol basándose en 1 mol de grupos isocianato en el compuesto de poliisocianato (b_1), desde el punto de vista de la estabilidad de almacenamiento y la capacidad de curado de la composición de revestimiento acuosa de color (Y_1), y la suavidad, claridad de imagen y resistencia al agua de la película de revestimiento multicapa que se va a formar.

30 Esta proporción es más preferiblemente no superior a 0,4 e incluso más preferiblemente no superior a 0,3 desde el punto de vista de la capacidad de curado de la composición de revestimiento acuosa de color (Y_1) y la resistencia al agua de la película de revestimiento multicapa que se va a formar.

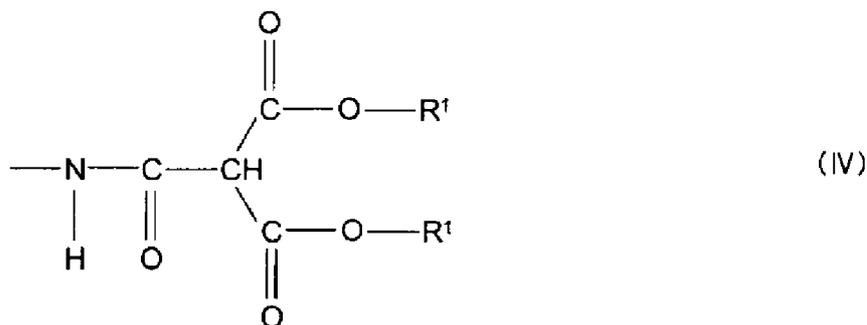
35 La proporción es también más preferiblemente 0,04 o más y más preferiblemente 0,05 o más desde el punto de vista de la estabilidad de almacenamiento de la composición de revestimiento acuosa de color (Y_1) y la suavidad y claridad de imagen de la película de revestimiento multicapa que se va a formar.

El compuesto de poliisocianato bloqueado (B) también puede añadirse como una mezcla con un tensioactivo, para la producción de la composición de revestimiento acuosa de color (Y_1). El tensioactivo es preferiblemente un tensioactivo no iónico y/o un tensioactivo aniónico, desde el punto de vista de la estabilidad de la composición de revestimiento acuosa de color (Y_1).

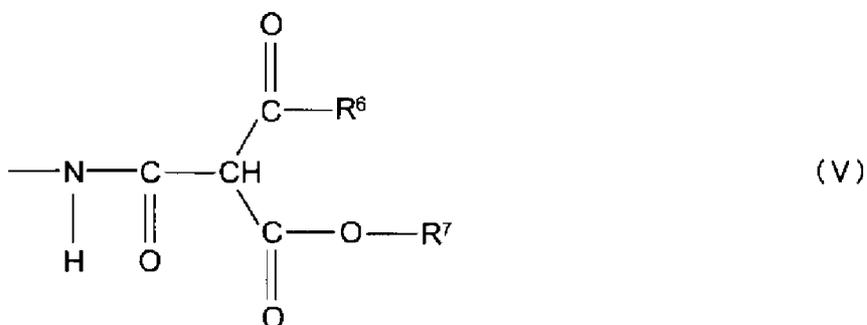
40 [Precursor del compuesto de poliisocianato bloqueado (b_3)]

El precursor del compuesto de poliisocianato bloqueado (b_3) es un compuesto en el que algunos o todos los grupos isocianato en un compuesto de poliisocianato (b_1) están bloqueados con un compuesto de metileno activo (b_2), y que pueden formarse haciendo reaccionar el compuesto de poliisocianato (b_1) que tiene dos o más grupos isocianato en la molécula con el compuesto de metileno activo (b_2).

45 El precursor del compuesto de poliisocianato bloqueado (b_3) es preferiblemente cualquiera o ambos de un precursor del compuesto de poliisocianato bloqueado (b_{31}) que tiene un grupo isocianato bloqueado representado por la siguiente fórmula (IV):



en la que cada R¹ representa independientemente un grupo hidrocarburo C1-C12 aproximadamente, y cada R¹ puede ser igual o diferente, y un precursor del compuesto de poliisocianato bloqueado (b₃₂) que tiene un grupo isocianato bloqueado representado por la siguiente fórmula (V):



5

en la que R⁶ y R⁷ representan cada uno independientemente un grupo hidrocarburo C1-C12 aproximadamente.

[Precursor del compuesto de poliisocianato bloqueado (b₃₁)]

10

El precursor del compuesto de poliisocianato bloqueado (b₃₁) es preferiblemente un en el que R¹ es un grupo alquilo C1-C3 aproximadamente, desde el punto de vista de permitir el uso de un compuesto de metileno activo que puede producirse u obtenerse relativamente fácil como el compuesto de metileno activo (b₂), que es uno de los materiales de partida para el compuesto de poliisocianato bloqueado (B).

15

Desde el punto de vista de mejorar la compatibilidad entre el compuesto de poliisocianato bloqueado (B) que se va a obtener y los otros componentes en la composición de revestimiento, R¹ es más preferiblemente un grupo alquilo C2 o C3, y desde el punto de vista de la estabilidad de almacenamiento de la composición de revestimiento acuosa de color (Y₁), y la suavidad y la claridad de imagen de la película de revestimiento multicapa que se va a formar, R¹ es más preferiblemente un grupo isopropilo.

20

El precursor del compuesto de poliisocianato bloqueado (b₃₁) puede obtenerse, por ejemplo, haciendo reaccionar un compuesto de poliisocianato (b₁) con un malonato de dialquilo que tiene un grupo hidrocarburo C1-C12 aproximadamente.

25

Ejemplos de malonatos de dialquilo incluyen malonato de dimetilo, malonato de dietilo, malonato de di-n-propilo, malonato de diisopropilo, malonato de di-n-butilo, malonato de diisobutilo, malonato de di-sec-butilo, malonato de di-terc-butilo, malonato de di-n-pentilo, malonato de di-n-hexilo y malonato de di(2-etilhexilo), así como cualquier combinación deseada de los anteriores. El malonato de dialquilo es preferiblemente malonato de dimetilo, malonato de dietilo, malonato de di-n-propilo, malonato de diisopropilo, malonato de di-n-butilo, malonato de diisobutilo, malonato de di-sec-butilo o malonato de di-terc-butilo, más preferiblemente malonato de dietilo, malonato de di-n-propilo o malonato de diisopropilo, e incluso más preferiblemente malonato de diisopropilo.

[Precursor del compuesto de poliisocianato bloqueado (b₃₂)]

30

El precursor del compuesto de poliisocianato bloqueado (b₃₂) es preferiblemente uno en el que R⁶ y R⁷ son grupos alquilo C1-C3 aproximadamente, desde el punto de vista de permitir el uso de un compuesto de metileno activo que puede producirse u obtenerse relativamente fácil como el compuesto de metileno activo (b₂), que es uno de los materiales de partida para el compuesto de poliisocianato bloqueado (B).

Desde el punto de vista de mejorar la compatibilidad entre el compuesto de poliisocianato bloqueado (B) que se va a obtener y los otros componentes en la composición de revestimiento, R⁶ y R⁷ son más preferiblemente grupos alquilo

C2 o C3, y desde el punto de vista de la estabilidad de almacenamiento de la composición de revestimiento acuosa de color (Y₁), y la suavidad y la claridad de imagen de la película de revestimiento multicapa, R⁶ y R⁷ son más preferiblemente grupos isopropilo.

5 El precursor del compuesto de poliisocianato bloqueado (b₃₂) puede obtenerse, por ejemplo, (i) haciendo reaccionar un compuesto de poliisocianato (b₁) con un éster del ácido acetoacético que tiene un grupo hidrocarburo C1-C12 aproximadamente, o (ii) haciendo reaccionar un compuesto de poliisocianato (b₁) con un éster del ácido isobutirilacético que tiene un grupo hidrocarburo C1-C12 aproximadamente. El precursor del compuesto de poliisocianato bloqueado (b₃₂) es preferiblemente uno obtenido haciendo reaccionar un compuesto de poliisocianato (b₁) con un éster del ácido isobutirilacético que tiene un grupo hidrocarburo C1-C12 aproximadamente.

10 Ejemplos del éster del ácido isobutirilacético que tiene un grupo hidrocarburo C1-C12 aproximadamente incluyen ésteres alquílicos C1-C12 aproximadamente de ácido isobutirilacético, tales como isobutirilacetato de metilo, isobutirilacetato de etilo, isobutirilacetato de n-propilo, isobutirilacetato de isopropilo, isobutirilacetato de n-butilo, isobutirilacetato de isobutilo, isobutirilacetato de sec-butilo, isobutirilacetato de terc-butilo, isobutirilacetato de n-pentilo, isobutirilacetato de n-hexilo, isobutirilacetato de 2-etilhexilo, isobutirilacetato de fenilo y isobutirilacetato de bencilo, así como cualquier combinación deseada de los anteriores, prefiriéndose isobutirilacetato de metilo, isobutirilacetato de etilo e isobutirilacetato de isopropilo.

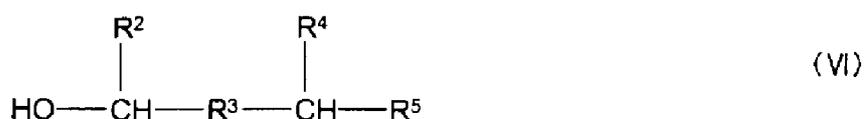
20 Además, ejemplos de ésteres de ácido acetoacético que tienen grupos hidrocarburo C1-C12 aproximadamente incluyen ésteres alquílicos C1-C12 aproximadamente de ácido acetoacético, tales como acetoacetato de metilo, acetoacetato de etilo, acetoacetato de n-propilo, acetoacetato de isopropilo, acetoacetato de n-butilo, acetoacetato de isobutilo, acetoacetato de sec-butilo, acetoacetato de terc-butilo, acetoacetato de n-pentilo, acetoacetato de n-hexilo, acetoacetato de 2-etilhexilo, acetoacetato de fenilo y acetoacetato de bencilo, así como cualquier combinación deseada de los anteriores, prefiriéndose acetoacetato de metilo, acetoacetato de etilo y acetoacetato de isopropilo.

25 Además, el precursor del compuesto de poliisocianato bloqueado (b₃) puede ser un compuesto obtenido haciendo reaccionar un compuesto de poliisocianato (b₄) que tiene dos o más grupos isocianato en la molécula, un compuesto de metileno activo (b₂) y el compuesto que contiene hidrógeno activo mencionado anteriormente. Específicamente, el compuesto que contiene hidrógeno activo mencionado anteriormente con un grupo polioxialquileno, por ejemplo, puede usarse como el compuesto que contiene hidrógeno activo, para producir un compuesto de poliisocianato bloqueado en el que algunos de los grupos isocianato en el compuesto de poliisocianato (b₄) están bloqueados con un compuesto de metileno activo (b₂), y algunos o todos los otros grupos isocianato han reaccionado con el compuesto que contiene hidrógeno activo que tiene un grupo polioxialquileno.

30 [Alcohol secundario (b₄)]

El compuesto de poliisocianato bloqueado (B) puede producirse, por ejemplo, haciendo reaccionar un precursor del compuesto de poliisocianato bloqueado (b₃) con un alcohol secundario.

No hay restricciones particulares sobre el alcohol secundario, pero preferiblemente tiene la siguiente fórmula (VI):

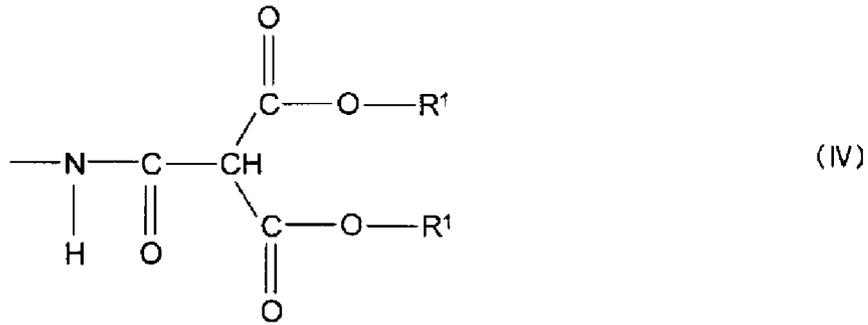


35 en la que R², R⁴ y R⁵ representan cada uno independientemente un grupo hidrocarburo C1-C12 aproximadamente, y R³ representa un grupo alquileno de cadena lineal o ramificada C1-C12 aproximadamente.

40 En el alcohol secundario (b₄), R² es preferiblemente un grupo metilo desde el punto de vista de aumentar la reactividad con el precursor del compuesto de poliisocianato bloqueado (b₃). Además, si R³, R⁴ y R⁵ tienen cada uno altos números de carbono, la polaridad del compuesto de poliisocianato bloqueado obtenido (B) puede reducirse, y la compatibilidad con los otros componentes en la composición de revestimiento puede reducirse, y, por lo tanto, R³ es preferiblemente un grupo alquileno C1-C3 aproximadamente, y R⁴ y R⁵ son preferiblemente grupos metilo.

45 Ejemplos del alcohol secundario (b₄) incluyen 4-metil-2-pentanol, 5-metil-2-hexanol, 6-metil-2-heptanol y 7-metil-2-octanol, así como cualquier combinación deseada de los anteriores. El alcohol secundario (b₄) es preferiblemente 4-metil-2-pentanol que tiene un punto de ebullición relativamente bajo, ya que esto ayudará a facilitar su eliminación cuando parte o la totalidad del alcohol secundario sin reaccionar (b₄) se elimina por destilación después de la reacción entre el precursor del compuesto de poliisocianato bloqueado (b₃) y el alcohol secundario (b₄).

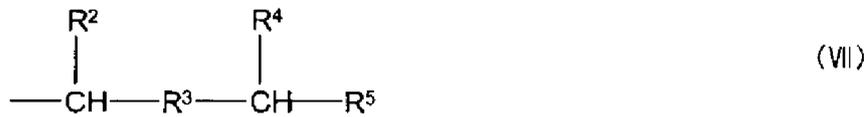
50 El compuesto de poliisocianato bloqueado (B) puede producirse, por ejemplo, haciendo reaccionar un precursor del compuesto de poliisocianato bloqueado (b₃₁) que tiene un grupo isocianato bloqueado representado por la siguiente fórmula (IV):



en la que cada R¹ representa independientemente un grupo hidrocarburo C1-C12 aproximadamente, y cada R¹ puede ser igual o diferente,

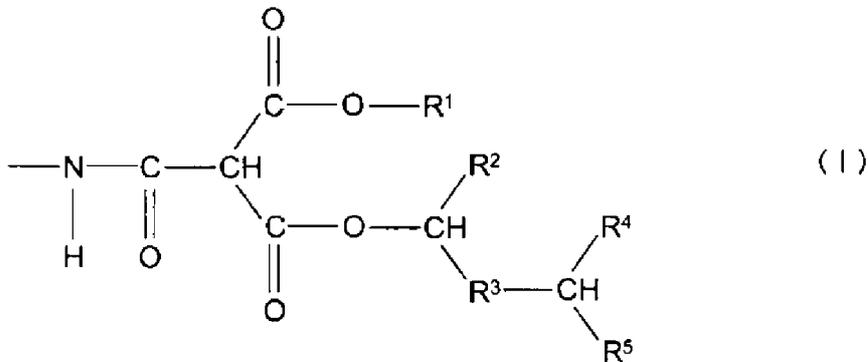
con un alcohol secundario (b₄).

- 5 En esta reacción, al menos uno de los grupos R¹ en el grupo isocianato bloqueado en el precursor del compuesto de poliisocianato bloqueado (b₃₁) se reemplaza con un grupo representado por la siguiente fórmula (VII):



en la que R², R⁴ y R⁵ representan cada uno independientemente un grupo hidrocarburo C1-C12 aproximadamente, y R³ representa un grupo alqueno de cadena lineal o ramificada C1-C12 aproximadamente.

- 10 En la reacción, el compuesto de poliisocianato bloqueado (B) obtenido tiene un grupo isocianato bloqueado representado por la siguiente fórmula (I):



en la que R¹, R², R⁴ y R⁵ representan cada uno independientemente un grupo hidrocarburo C1-C12 aproximadamente, y R³ representa un grupo alqueno de cadena lineal o ramificada C1-C12 aproximadamente,

- 15 o un grupo isocianato bloqueado representado por la siguiente fórmula (II):

de la película de revestimiento multicapa que se va a formar. El peso molecular promedio en número es también más preferiblemente 900 o más, e incluso más preferiblemente 1.000 o más desde el punto de vista de la resistencia al agua y la resistencia al desconchado de la película de revestimiento multicapa que se va a formar.

[Composición de revestimiento acuosa de color (Y₁)]

5 La composición de revestimiento acuosa de color (Y₁) para la capa base (en lo sucesivo también denominada simplemente "composición de revestimiento acuosa de color (Y₁)") es una composición de revestimiento acuosa que comprende una resina que contiene hidroxilo (A) y un compuesto de poliisocianato bloqueado (B).

10 La composición de revestimiento acuosa de color (Y₁) contiene la resina que contiene hidroxilo (A) y el compuesto de poliisocianato bloqueado (B), respectivamente, de preferiblemente 10 a 95 partes en masa y de 5 a 90 partes en masa, más preferiblemente de 20 a 90 partes en masa y de 10 a 80 partes en masa, incluso más preferiblemente de 30 a 90 partes en masa y de 10 a 70 partes en masa, y aún más preferiblemente de 50 a 90 partes en masa y de 10 a 50 partes en masa, basándose en un total de 100 partes en masa sólida de la resina que contiene hidroxilo (A) y el compuesto de poliisocianato bloqueado (B). Esto es desde el punto de vista de la suavidad, claridad de imagen y resistencia al agua de la película de revestimiento multicapa que se va a formar.

15 Además, cuando la composición de revestimiento acuosa de color (Y₁) contiene una resina acrílica que contiene hidroxilo (A₁) y una resina de poliéster que contiene hidroxilo (A₂) como la resina que contiene hidroxilo (A), la proporción de la resina acrílica que contiene hidroxilo (A₁) y la resina de poliéster que contiene hidroxilo (A₂) es tal que la resina acrílica que contiene hidroxilo (A₁) y la resina de poliéster que contiene hidroxilo (A₂) (resina acrílica que
20 contiene hidroxilo (A₁)/resina de poliéster que contiene hidroxilo (A₂)) es preferiblemente de 95/5 a 5/95, más preferiblemente de 80/20 a 20/80 e incluso más preferiblemente de 60/40 a 40/60, como la relación en masa sólida, en función de la masa sólida de la resina que contiene hidroxilo (A). Esto es desde el punto de vista de la suavidad, la claridad de imagen y la resistencia al agua de la película de revestimiento multicapa que se va a formar.

25 Además, la composición de revestimiento acuosa de color (Y₁) puede contener adicionalmente un agente de curado distinto del compuesto de poliisocianato bloqueado (B). El agente de curado puede ser un agente de curado conocido, y especialmente una resina amino.

La resina amino puede ser una resina amino metilolada parcial o una resina amino metilolada total, obtenida haciendo reaccionar un componente amino y un componente aldehído. Ejemplos de dichos componentes amino incluyen melamina, urea, benzoguanamina, acetoguanamina, esteroguanamina, espiroguanamina y diciandiamida. Ejemplos de componentes de aldehído incluyen formaldehído, paraformaldehído, acetaldehído y benzaldehído.

30 Además, la resina amino puede ser una en la que los grupos metilol de una resina amino metilolada están parcial o totalmente eterificados con un alcohol.

Ejemplos de alcoholes a usar para la eterificación incluyen alcohol metílico, alcohol etílico, alcohol n-propílico, alcohol isopropílico, alcohol n-butílico, alcohol isobutílico, 2-etilbutanol y 2-etilhexanol.

35 La resina amino es preferiblemente una resina de melamina (C). La resina de melamina (C) incluye resinas de melamina conocidas, pero mucho más preferiblemente, es una resina de melamina eterificada con metilo en la que los grupos metilol de una resina de melamina parcial o totalmente metilolada están parcial o totalmente eterificados con alcohol metílico, una resina de melamina eterificada con butilo, en la que los grupos metilol de una resina de melamina parcial o totalmente metilolada están parcial o totalmente eterificados con alcohol butílico, o una resina de melamina mixta eterificada con metil-butilo en la que los grupos metilol de una resina de melamina parcial o totalmente metilolada están parcial o totalmente eterificados con alcohol metílico y alcohol butílico.

40 Además, desde el punto de vista de mejorar la resistencia al agua de la película de revestimiento que se va a obtener, la resina de melamina (C) tiene un peso molecular promedio en peso de preferiblemente 400 a 6.000, más preferiblemente de 500 a 4.000 e incluso más preferiblemente de 600 a 3.000.

45 Las resinas de melamina (C) están disponibles comercialmente, y los ejemplos incluyen "SAIMEL 202", "SAIMEL 203", "SAIMEL 238", "SAIMEL 251", "SAIMEL 303", "SAIMEL 323", "SAIMEL 324", "SAIMEL 325", "SAIMEL 327", "SAIMEL 350", "SAIMEL 385", "SAIMEL 1156", "SAIMEL 1158", "SAIMEL 1116" y "SAIMEL 1130" (todos productos de Nihon Cytec Industries Inc.), y "U-VAN 120", "U-VAN 20HS", "U-VAN 20SE60", "U-VAN 2021", "U-VAN 2028" y "U-VAN 28-60" (todos productos de Mitsui Chemicals, Inc.).

50 Cuando la composición de revestimiento acuosa de color (Y₁) contiene una resina de melamina (C), la composición de revestimiento acuosa de color (Y₁) contiene la resina de melamina en una cantidad tal que la resina que contiene hidroxilo (A), el compuesto de poliisocianato bloqueado (B) y la resina de melamina (C) están de preferiblemente 10 a 90 partes en masa, de 5 a 85 partes en masa y de 5 a 40 partes en masa, respectivamente, más preferiblemente de 15 a 80 partes en masa, de 7 a 75 partes en masa y de 7 a 35 partes en masa respectivamente, e incluso más preferiblemente de 20 a 80 partes en masa, de 9 a 55 partes en masa y de 9 a 30 partes en masa, respectivamente,
55 en función del total de 100 partes en masa sólida de la resina que contiene hidroxilo (A), el compuesto de poliisocianato bloqueado (B) y la resina de melamina (C).

La composición de revestimiento acuosa de color (Y_1) preferiblemente contiene además un pigmento. El pigmento puede ser, por ejemplo, un pigmento de color, un pigmento extendedor o un pigmento de brillo, o cualquier combinación deseada de los anteriores, y la composición de revestimiento acuosa de color (Y_1) preferiblemente contiene al menos un pigmento de color y un pigmento de brillo.

5 Los ejemplos para el pigmento de color incluyen óxido de titanio, óxido de cinc, negro de carbón, rojo de molibdeno, azul de Prusia, azul cobalto, pigmentos a base de azo, pigmentos a base de ftalocianina, pigmentos a base de quinacridona, pigmentos a base de isoindolina, pigmentos a base de treno, pigmentos a base de perileno, pigmentos a base de dioxazina, pigmentos a base de dicetopirrolpirrol, y similares, así como cualquier combinación deseada de los anteriores.

10 Cuando la composición de revestimiento acuosa de color (Y_1) contiene un pigmento de color, la composición de revestimiento acuosa de color (Y_1) contiene el pigmento de color de 1 a 150 partes en masa, preferiblemente de 3 a 130 partes en masa y más preferiblemente de 5 a 110 partes en masa basándose en 100 partes en masa como el contenido sólido de resina total en la composición de revestimiento acuosa de color (Y_1).

15 Los ejemplos para el pigmento de brillo incluyen aluminio (incluido aluminio depositado por vapor), cobre, cinc, latón, níquel, óxido de aluminio, mica, óxido de aluminio cubierto por óxido de titanio u óxido de hierro, mica cubierta por óxido de titanio u óxido de hierro, copos de vidrio, pigmentos de holograma, y similares, así como cualquier combinación deseada de los anteriores.

20 El pigmento de brillo es preferiblemente aluminio, óxido de aluminio, mica, óxido de aluminio cubierto por óxido de titanio u óxido de hierro o mica cubierta por óxido de titanio u óxido de hierro, y es más preferiblemente aluminio. El aluminio mencionado anteriormente incluye aluminio de tipo no flotante y aluminio de tipo flotante.

Cuando la composición de revestimiento acuosa de color (Y_1) contiene un pigmento de brillo, la composición de revestimiento acuosa de color (Y_1) contiene el pigmento de brillo de generalmente 1 a 50 partes en masa, preferiblemente de 2 a 30 partes en masa y más preferiblemente de 3 a 20 partes en masa en función del total de 100 partes en masa sólida de la resina que contiene hidroxilo (A) y el compuesto de poliisocianato bloqueado (B).

25 La composición de revestimiento acuosa de color (Y_1) preferiblemente comprende además un disolvente hidrófobo desde el punto de vista de la suavidad, la claridad de imagen y la resistencia a hervidos de la película de revestimiento que se va a formar.

El disolvente hidrófobo tiene una solubilidad de preferiblemente no más de 10 g, más preferiblemente no más de 5 g e incluso más preferiblemente no más de 1 g, en 100 g de agua a 20 °C.

30 Los ejemplos del disolvente hidrófobo incluyen disolventes a base de hidrocarburo, tales como aceites volátiles de caucho, alcoholes minerales, tolueno, xileno y nafta disolvente; disolventes a base de alcohol, tales como 1-hexanol, 1-octanol, 2-octanol, 2-etil-1-hexanol, 1-decanol, alcohol bencílico, etilenglicol mono-2-etilhexil éter, mono-n-butil éter de propilenglicol, mono-n-butil éter de dipropilenglicol, mono-n-butil éter de tripropilenglicol, mono-2-etilhexil éter de propilenglicol y monofenil éter de propilenglicol; disolventes a base de éster, tales como acetato de n-butilo, acetato de isobutilo, acetato de isoamilo, acetato de metilamilo y éter de acetato de etilenglicol monobutilo; disolventes a base de cetona, tales como metil isobutil cetona, ciclohexanona, etil-n-amil cetona y diisobutil cetona; y cualquier combinación deseada de los anteriores.

35 Cuando la composición de revestimiento acuosa de color (Y_1) contiene un disolvente hidrófobo, la composición de revestimiento acuosa de color (Y_1) contiene el disolvente hidrófobo en el intervalo de preferiblemente de 2 a 100 partes en masa, más preferiblemente de 5 a 80 partes en masa e incluso más preferiblemente de 8 a 60 partes en masa, basándose en un total de 100 partes en masa sólida de la resina que contiene hidroxilo (A) y el compuesto de poliisocianato bloqueado (B).

40 Además, la composición de revestimiento acuosa de color (Y_1) puede contener además, opcionalmente, aditivos para pintura, tales como agentes espesantes, catalizadores de curado, absorbentes ultravioleta, estabilizadores de luz, agentes antiespumantes, plastificantes, disolventes orgánicos distintos de los disolventes hidrófobos mencionados anteriormente, agentes de control de superficie, agentes antisedimentación, y similares.

45 Ejemplos del agente espesante incluyen agentes espesantes inorgánicos, tales como silicatos, silicatos metálicos, montmorillonita y alúmina coloidal; agentes espesantes a base de ácido poliacrílico, tales como copolímeros de ácidos (met)acrílicos y ésteres de ácido (met)acrílico y poliacrilato de sodio; agentes espesantes asociativos que tienen una porción hidrófila y una porción hidrófoba en la molécula y que muestran un efecto espesante cuando la porción hidrófoba se adsorbe sobre la superficie de la partícula de pigmento o emulsión en la composición de revestimiento en un medio acuoso, de tal forma que las porciones hidrófobas se asocian entre sí; agentes espesantes a base de derivados celulósicos, tales como carboximetilcelulosa, metilcelulosa e hidroxietilcelulosa; agentes espesantes a base de proteínas, tales como caseína, caseinato de sodio y caseinato de amonio; agentes espesantes a base de ácido algínico, tal como alginato de sodio; agentes espesantes a base de polivinilo, tales como alcohol polivinílico, polivinilpirrolidona y copolímero de polivinilbencil éter; agentes espesantes a base de poliéter, tales como poliéteres Pluronic, poliéter dialquil ésteres, poliéter dialquil éteres y compuestos modificados con poliéter epoxi; agentes

espesantes a base de copolímero de anhídrido maleico, tales como ésteres parciales de copolímeros de vinil metil éter-anhídrido maleico; y agentes espesantes a base de poliamida, tales como sales de poliamida amina, así como cualquier combinación deseada de los anteriores.

5 Los agentes espesantes a base de ácido poliacrílico mencionados anteriormente están disponibles comercialmente, y los ejemplos incluyen "ACRYSOL ASE-60", "ACRYSOL TT-615" y "ACRYSOL RM-5" (todos nombres comerciales) de Rohm & Haas, y "SN THICKENER 613", "SN THICKENER 618", "SN THICKENER 630", "SN THICKENER 634" y "SN THICKENER 636" (todos nombres comerciales) de San Nopco, Ltd.

10 Los agentes espesantes asociativos mencionados anteriormente también están disponibles comercialmente, y los ejemplos incluyen "UH- 420", "UH-450", "UH-462", "UH-472", "UH-540", "UH-752", "UH-756 VF" y "UH-814N" (todos nombres comerciales) de Adeka Corp., "ACRYSOL RM-8W", "ACRYSOL RM-825", "ACRYSOL RM- 2020NPR", "ACRYSOL RM-12W" y "ACRYSOL SCT-275" (todos nombres comerciales) de Rohm & Haas, y "SN THICKENER 612", "SN THICKENER 621N", "SN THICKENER 625N", "SN THICKENER 627N" y "SN THICKENER 660T" (todos nombres comerciales) de San Nopco, Ltd.

15 El agente espesante a base de poliamida puede ser "AQ-630" o "AQ-870" (ambos nombres comerciales) de Kusumoto Chemicals, Ltd.

Cuando la composición de revestimiento acuosa de color (Y_1) contiene un agente espesante, la composición de revestimiento acuosa de color (Y_1) contiene el agente espesante de generalmente 0,01 a 15 partes en masa, preferiblemente de 0,05 a 10 partes en masa y más preferiblemente de 0,1 a 5 partes en masa, en función del total de 100 partes en masa sólida de la resina que contiene hidroxilo (A) y el compuesto de poliisocianato bloqueado (B).

20 La composición de revestimiento acuosa de color (Y_1) puede prepararse mezclando y dispersando la resina que contiene hidroxilo (A) y el compuesto de poliisocianato bloqueado (B), y opcionalmente un pigmento, disolvente hidrófobo y otros aditivos para pintura, en un medio acuoso, por un procedimiento común. Además, el medio acuoso puede ser agua desionizada o una mezcla de agua desionizada y un disolvente orgánico hidrófilo. Ejemplos de disolventes orgánicos hidrófilos incluyen monobutil éter de etilenglicol, monometil éter de propilenglicol y monopropil éter de propilenglicol.

25 La composición de revestimiento acuosa de color (Y_1) tiene una concentración sólida en el intervalo de generalmente el 10 al 60 % en masa, preferiblemente del 15 al 50 % en masa y más preferiblemente del 20 al 40 % en masa.

30 Como se usa en esta invención, el "contenido sólido" de la composición de revestimiento, la resina y otros componentes se refiere a los componentes no volátiles que quedan después del secado a 110 °C durante 1 hora. Por ejemplo, el contenido sólido de la composición de revestimiento consiste en los componentes no volátiles de la resina base, el agente de curado, el pigmento, etc. que quedan en la composición de revestimiento después del secado a 110 °C durante 1 hora. Por lo tanto, la concentración sólida de la composición de revestimiento puede calcularse midiendo la composición de revestimiento en un recipiente a prueba de calor, tal como una taza de papel de aluminio, esparciendo la composición de revestimiento en el fondo del recipiente y después por secado a 110 °C durante 1 hora, y midiendo la masa de los componentes en la composición de revestimiento que quedaba después del secado para determinar la relación de la masa de los componentes en la composición de revestimiento que quedaba después del secado con respecto a la masa total de la composición de revestimiento antes del secado.

35 No hay restricciones particulares en el procedimiento de aplicación de la composición de revestimiento acuosa de color (Y_1), y los ejemplos incluyen revestimiento por pulverización con aire, revestimiento por pulverización sin aire, revestimiento por atomización rotativa, revestimiento por cortina y similares, prefiriéndose el revestimiento por pulverización con aire y el revestimiento por atomización rotativa. Si se desea, se puede aplicar una carga electrostática durante el revestimiento.

La composición de revestimiento acuosa de color (Y_1) se aplica a un espesor de película curada en el intervalo de generalmente 3 a 50 μm , preferiblemente de 5 a 35 μm , y más preferiblemente de 10 a 20 μm .

45 Lo siguiente puede ser al menos parte del motivo de que se obtengan excelente suavidad, claridad de imagen y adhesión después de la prueba de resistencia al agua usando la composición de revestimiento acuosa de color (Y_1) en el procedimiento de formación de una película de revestimiento multicapa de la descripción.

50 En primer lugar, dado que el compuesto de poliisocianato bloqueado (B) en la composición de revestimiento acuosa de color (Y_1) tiene un grupo hidrocarburo con una estructura ramificada específica, esto inhibe la formación de una capa mixta de la película de revestimiento de imprimación sin curar y la película de revestimiento de capa base sin curar cuando la composición de revestimiento acuosa de color para una capa base se ha aplicado sobre la película de revestimiento de imprimación y, por lo tanto, mejora la suavidad y la claridad de imagen de la película de revestimiento multicapa que se forma.

55 En segundo lugar, dado que el compuesto de poliisocianato bloqueado (B) tiene un grupo hidrófilo, la estabilidad de almacenamiento se mejora, y la adhesión después de la prueba de resistencia al agua después del almacenamiento se mejora.

[Etapa 1-3]

En la etapa 1-3, un artículo a revestir que tiene una película de revestimiento de imprimación sin curar y una película de revestimiento de capa base sin curar se reviste con una composición de revestimiento transparente (Z) para formar una película de revestimiento transparente sin curar sobre este.

5 Desde el punto de vista de evitar defectos de revestimiento, tal como hervidos, la película de revestimiento de capa base sin curar se somete preferiblemente a precalentamiento o soplado de aire en condiciones en las que la película de revestimiento base esencialmente no se cura, antes de la aplicación de la composición de revestimiento transparente (Z).

10 El precalentamiento se realiza por calentamiento a una temperatura de preferiblemente 40 °C a 100 °C, más preferiblemente de 50 °C a 90 °C, e incluso más preferiblemente de 60 °C a 80 °C, preferiblemente durante 30 segundos a 15 minutos, más preferiblemente de 1 minuto a 10 minutos, e incluso más preferiblemente de 2 minutos a 5 minutos. El soplado de aire puede realizarse mediante granallado de la superficie revestida del artículo a revestir con aire calentado a una temperatura de generalmente temperatura normal o de 25 °C a 80 °C, durante un periodo de 30 segundos a 15 minutos.

15 Desde el punto de vista de mejorar la suavidad y la claridad de imagen de la película de revestimiento multicapa que se va a formar y de minimizar los hervidos, la película de revestimiento base puede someterse opcionalmente a precalentamiento, soplado de aire, o similares, antes de la aplicación de la composición de revestimiento transparente (Z), para ajustar la concentración sólida de la película de revestimiento dentro de un intervalo de generalmente el 60 al 100 % en masa, preferiblemente del 80 al 100 % en masa, y más preferiblemente del 90 al 100 % en masa.

20 [Composición de revestimiento transparente (Z)]

25 La composición de revestimiento transparente (Z) puede ser una composición de revestimiento transparente termoestable que se conoce para revestir, por ejemplo, carrocerías de automóviles, piezas de automóviles, electrodomésticos, y similares. Específicamente, la composición de revestimiento transparente (Z) puede ser una composición de revestimiento termoestable de tipo disolvente orgánico, una composición de revestimiento termoestable acuosa, un revestimiento en polvo termoestable, o una composición de revestimiento de suspensión en polvo termoestable que contiene una resina base con un grupo funcional reticulable, y un agente de reticulación, y la composición de revestimiento transparente (Z) es preferiblemente una composición de revestimiento termoestable de tipo disolvente orgánico.

30 Ejemplos de grupos funcionales reticulables incluyen carboxilo, hidroxilo, epoxi, silanol, alcoxisililo y grupos insaturados reactivos. Ejemplos de resinas base con un grupo funcional reticulable incluyen resinas acrílicas, resinas de poliéster, resinas alquídicas, resinas de uretano, resinas epoxi y resinas de flúor.

35 Ejemplos del agente de reticulación incluyen compuestos de poliisocianato con grupos isocianato no bloqueados, compuestos de poliisocianato bloqueados, resinas de melamina, resinas de urea, compuestos que contienen grupos carboxilo, resinas que contienen grupos carboxilo, resinas que contienen grupos epoxi y compuestos que contienen grupos epoxi.

Los compuestos de poliisocianato con grupos isocianato no bloqueados incluyen el "compuesto de poliisocianato (b₁)" mencionado para el "compuesto de poliisocianato bloqueado (B)".

40 El compuesto de poliisocianato bloqueado puede ser, además de los mencionados en la presente memoria descriptiva, uno obtenido bloqueando un compuesto de poliisocianato (b₁) con un agente de bloqueo conocido, por ejemplo, un agente de bloqueo a base de alcohol, a base de fenol, a base de oxima, a base de amida, a base de ácido, a base de imidazol, a base de piridina o a base de mercaptano.

45 Las combinaciones de resina base/agente de reticulación preferidas para la composición de revestimiento transparente (Z) incluyen una resina que contiene un grupo carboxilo/resinas que contienen un grupo epoxi, resina que contiene hidroxilo/compuestos de poliisocianato, resina que contiene hidroxilo/compuestos de poliisocianato bloqueados, y combinaciones de resina que contiene hidroxilo/resina de melamina.

50 Además, la composición de revestimiento transparente (Z) puede ser una composición de revestimiento de un componente o una composición de revestimiento de tipo multicomponente, tal como una composición de revestimiento de resina de uretano de dos componentes, y cuando se va a curar con calor a una temperatura de 70 °C o superior y por debajo de 120 °C, es preferiblemente una composición de revestimiento de resina de uretano de un componente que contiene un compuesto de poliisocianato bloqueado como agente de curado o una composición de revestimiento de resina de uretano de dos componentes que contiene un compuesto de poliisocianato como agente de curado.

55 La composición de revestimiento transparente (Z) puede contener, opcionalmente, pigmentos de color, pigmentos de brillo, tintes y similares en intervalos que no perjudican a la transparencia, y pueden contener además pigmentos extendedores, absorbentes ultravioleta, estabilizadores de luz, agentes antiespumantes, agentes espesantes, agentes preventivos de oxidación, agentes de control de superficie y similares.

- 5 La composición de revestimiento transparente (Z) puede aplicarse sobre el artículo a revestir que tiene una película de revestimiento de capa base sin curar, mediante un procedimiento conocido, tales como revestimiento por pulverización de aire, revestimiento por pulverización sin aire o revestimiento por atomización rotativa, mientras se aplica una carga electrostática si se desea, e incluso se puede aplicar una carga electrostática durante el revestimiento. La composición de revestimiento transparente (Z) se reviste a un espesor de película curada en el intervalo de generalmente 10 a 80 μm , preferiblemente de 15 a 60 μm y más preferiblemente de 20 a 50 μm .
- Además, la película de revestimiento transparente sin curar se puede dejar en reposo a temperatura ambiente (25 °C) durante 1 a 60 minutos o precalentarse a una temperatura de 40 °C a 80 °C durante 1 a 60 minutos, si se desea, antes de la etapa 1-4.
- 10 [Etapa 1-4]
- En la etapa 1-4, la película de revestimiento de imprimación sin curar, la película de revestimiento de capa base sin curar y la película de revestimiento transparente sin curar se curan calentándolas.
- 15 La película de revestimiento de imprimación sin curar, la película de revestimiento de capa base sin curar y la película de revestimiento transparente sin curar pueden curarse por medios de calentamiento (secado en estufa) de película de revestimiento comunes, tal como calentamiento por aire caliente, calentamiento por infrarrojos o calentamiento de alta frecuencia.
- 20 Desde el punto de vista del ahorro de energía y/o resistencia al calor del material base, la película de revestimiento de imprimación sin curar, la película de revestimiento de capa base sin curar y la película de revestimiento transparente sin curar se calientan a una temperatura de preferiblemente 70 °C o más y por debajo de 120 °C, más preferiblemente de 70 °C a 110 °C, e incluso más preferiblemente de 80 °C a 100 °C.
- 25 Además, la película de revestimiento de imprimación sin curar, la película de revestimiento de capa base sin curar y la película de revestimiento transparente sin curar se calientan durante preferiblemente 10 a 60 minutos y más preferiblemente de 15 a 40 minutos. La película de revestimiento de imprimación sin curar, la película de revestimiento de capa base sin curar y la película de revestimiento transparente sin curar se curan en las condiciones descritas anteriormente.
- 30 Específicamente, el primer procedimiento de formación de una película de revestimiento multicapa que incluye las etapas 1-1 a 1-4 es preferiblemente uno en el que una película de revestimiento multicapa que comprende la película de revestimiento de imprimación, la película de revestimiento base y la película de revestimiento transparente, se forma sobre un artículo a revestir, tal como una carrocería de automóvil o una pieza de automóvil mediante un sistema de 3 capas y 1 secado en estufa.
- [Según procedimiento de formación de una película de revestimiento multicapa (procedimiento 2) también descrito en esta invención]
- El procedimiento 2 también descrito en esta invención comprende la siguiente etapa 2-1 a etapa 2-3.
- 35 [Etapa 2-1]
- En la etapa 2-1, un artículo a revestir se reviste con una composición de revestimiento de imprimación (X), y se forma una película de revestimiento de imprimación sin curar sobre el artículo a revestir.
- La etapa 2-1 es idéntica o similar a la etapa 1-1 del procedimiento 1.
- 40 [Etapa 2-2]
- En la etapa 2-2, el artículo a revestir que tiene la película de revestimiento de imprimación sin curar se reviste con una composición de revestimiento acuosa de color (Y₂) para una película de revestimiento de acabado, y se forma una película de revestimiento de acabado sin curar sobre él.
- 45 La composición de revestimiento acuosa de color (Y₂) para una película de revestimiento de acabado (en lo sucesivo también denominada simplemente "composición de revestimiento acuosa de color (Y₂)") es una composición de revestimiento para una película de revestimiento de acabado, y comprende una resina que contiene hidroxilo (A) y un compuesto de poliisocianato bloqueado (B).
- La composición de revestimiento acuosa de color (Y₂) puede contener los mismos componentes que la composición de revestimiento acuosa de color (Y₁) para una capa base, descrita anteriormente para la "etapa 1-2", y puede aplicarse mediante el mismo procedimiento que para la composición de revestimiento acuosa de color (Y₁).
- 50 Además, la composición de revestimiento acuosa de color (Y₂) puede contener adicionalmente un agente de curado distinto del compuesto de poliisocianato bloqueado (B). El agente de curado puede ser un agente de curado conocido, y especialmente una resina amino.

La resina amino puede ser una mencionada para la "composición de revestimiento acuosa de color (Y₁)", y es preferiblemente una resina de melamina (C).

5 Cuando la composición de revestimiento acuosa de color (Y₂) contiene una resina de melamina (C), la composición de revestimiento acuosa de color (Y₂) contiene la resina de melamina en una cantidad tal que la resina que contiene hidroxilo (A), el compuesto de poliisocianato bloqueado (B) y la resina de melamina (C) están de preferiblemente 10 a 90 partes en masa, de 5 a 85 partes en masa y de 5 a 40 partes en masa, respectivamente, más preferiblemente de 15 a 80 partes en masa, de 7 a 75 partes en masa y de 7 a 35 partes en masa respectivamente, e incluso más preferiblemente de 20 a 80 partes en masa, de 9 a 55 partes en masa y de 9 a 30 partes en masa, respectivamente, en función del total de 100 partes en masa sólida de la resina que contiene hidroxilo (A), el compuesto de poliisocianato bloqueado (B) y la resina de melamina (C).

[Etapa 2-3]

En la etapa 2-3, la película de revestimiento de imprimación sin curar y la película de revestimiento de acabado sin curar se curan por calentamiento.

La etapa 2-3 puede realizarse de la misma manera que la etapa 1-4 del procedimiento 1.

15 Antes de la etapa posterior, la película de revestimiento de imprimación sin curar y/o la película de revestimiento de acabado sin curar puede dejarse opcionalmente en reposo a temperatura ambiente (25 °C) durante 1 a 60 minutos, o precalentarse en condiciones en las que la película de revestimiento esencialmente no se cura (por ejemplo, a una temperatura de 40 °C a 80 °C durante 1 a 60 minutos), o puede ser soplada con aire.

20 En el procedimiento 2 también descrito en esta invención, la composición de revestimiento de imprimación (X) se aplica a un espesor de película curada en el intervalo de generalmente 3 a 40 µm, preferiblemente de 5 a 30 µm y más preferiblemente de 7 a 20 µm. Además, la composición de revestimiento acuosa de color (Y₂) se reviste a un espesor de película curada en el intervalo de generalmente 5 a 50 µm, preferiblemente de 10 a 45 µm y más preferiblemente de 20 a 40 µm.

25 Específicamente, se prefiere el procedimiento 2 también descrito en esta invención para la formación de una película de revestimiento multicapa compuesta por una película de revestimiento de imprimación y una película de revestimiento de acabado, sobre un artículo a revestir, tal como una carrocería de automóvil o una pieza de automóvil mediante un sistema de 2 capas y 1 secado en estufa.

[Tercer procedimiento de formación de una película de revestimiento multicapa (procedimiento 3) también descrito en esta invención]

30 El procedimiento 3 también descrito en esta invención comprende la siguiente etapa 3-1 a etapa 3-3.

[Etapa 3-1]

En la etapa 3-1, el artículo a revestir se reviste con una composición de revestimiento acuosa de color (Y₁) para una capa base, para formar una película de revestimiento de capa base sin curar sobre el artículo a revestir.

El artículo a revestir es idéntico al artículo a revestir descrito para la "etapa 1-1" del procedimiento 1.

35 La composición de revestimiento acuosa de color (Y₁) para una capa base a usar en el procedimiento 3 tiene una composición idéntica a la de la composición de revestimiento acuosa de color (Y₁) para una capa base descrita en la "etapa 1-2" del procedimiento 1, y puede aplicarse de manera idéntica o similar.

[Etapa 3-2]

40 En la etapa 3-2, un artículo a revestir que tiene una película de revestimiento de capa base sin curar se reviste con una composición de revestimiento transparente (Z) para formar una película de revestimiento transparente sobre él.

La composición de revestimiento transparente (Z) tiene una composición idéntica a la de la composición de revestimiento transparente (Z) explicada en la "etapa 1-3" del procedimiento 1, y puede aplicarse de manera similar.

[Etapa 3-3]

45 En la etapa 3-3, la película de revestimiento de capa base sin curar y la película de revestimiento transparente sin curar se curan por calentamiento.

La etapa 3-3 puede realizarse de la misma manera que la etapa 1-4 del procedimiento 1.

50 Antes de la etapa posterior, la película de revestimiento de capa base sin curar y/o la película de revestimiento transparente sin curar puede dejarse opcionalmente en reposo a temperatura ambiente (25 °C) durante 1 a 60 minutos, o precalentarse en condiciones en las que la película de revestimiento esencialmente no se cura (por ejemplo, a una temperatura de 40 °C a 80 °C durante 1 a 60 minutos), o puede ser soplada con aire.

En el procedimiento 3 también descrito en esta invención, la composición de revestimiento acuosa de color (Y_1) se aplica a un espesor de película curada en el intervalo de generalmente 3 a 50 μm , preferiblemente de 5 a 35 μm y más preferiblemente de 10 a 20 μm . Además, la composición de revestimiento transparente (Z) se aplica a un espesor de película curada en el intervalo de generalmente 10 a 80 μm , preferiblemente de 15 a 60 μm y más preferiblemente de 20 a 45 μm .

Específicamente, se prefiere el procedimiento 3 también descrito en esta invención para la formación de una película de revestimiento multicapa compuesta por una película de revestimiento base y una película de revestimiento transparente, sobre un artículo a revestir, tal como una carrocería de automóvil o una pieza de automóvil mediante un sistema de 2 capas y 1 secado en estufa.

Ejemplos

La presente descripción se explicará ahora con mayor detalle usando ejemplos y ejemplos comparativos. Sin embargo, debe entenderse que la descripción no se limita solo a estos ejemplos. Los valores de "partes" y "%" se basan en la masa. Además, los espesores de película de las películas de revestimiento se basan en las películas de revestimiento curadas.

[Producción de la resina acrílica que contiene hidroxilo (A_1)] [Ejemplo de producción 1]

En un reactor equipado con un termómetro, un termostato, un agitador, un condensador de reflujo y un separador de agua se añadieron 60 partes de monobutil éter de etilenglicol y 15 partes de alcohol isobutílico, y el contenido se calentó a 110 °C en una corriente de nitrógeno. Cuando la temperatura del contenido alcanzó 110 °C, se añadió gota a gota una mezcla de 10 partes de estireno, 48 partes de metacrilato de metilo, 26 partes de acrilato de n-butilo, 10 partes de metacrilato de 2-hidroxietilo, 6 partes de ácido acrílico y 1 parte de azobisisobutironitrilo en el reactor durante un periodo de 3 horas.

Tras la finalización de la adición, se maduró a 110 °C durante 30 minutos, y se añadió gota a gota una mezcla de 1 parte de azobisisobutironitrilo y 15 partes de monobutil éter de etilenglicol en el reactor durante 1 hora. Después de una maduración adicional a 110°C durante 1 hora, la mezcla se enfrió y se neutralizó con una cantidad igual de dimetilaminoetanol, y se añadió agua desionizada para obtener una solución de resina acrílica que contenía hidroxilo (A_{1-1}). El contenido sólido de la solución de resina acrílica que contenía hidroxilo (A_{1-1}) era del 50 %.

[Producción de la resina de poliéster que contiene hidroxilo (A_2)] [Ejemplo de producción 2]

Después de cargar 109 partes de trimetilolpropano, 141 partes de 1,6-hexanodiol, 126 partes de anhídrido 1,2-ciclohexanodicarboxílico y 120 partes de ácido adípico en un reactor equipado con un termómetro, un termostato, un agitador, un condensador de reflujo y un separador de agua, el contenido se calentó de 160 °C a 230 °C durante un periodo de 3 horas, y el contenido se sometió a una reacción de condensación a 230 °C durante 4 horas mientras se eliminó por destilación el agua de condensación producida con un separador de agua.

A continuación, se añadieron adicionalmente 38,3 partes de anhídrido trimelítico al reactor para la adición de grupos carboxilo al producto de reacción de condensación obtenido, la reacción se realizó a 170 °C durante 30 minutos, y después el contenido se diluyó con monobutil éter de etilenglicol para obtener una solución de resina de poliéster que contenía hidroxilo (A_{2-1}) con una concentración sólida del 70 %. La solución de resina de poliéster que contenía hidroxilo (A_{2-1}) tenía un valor de ácido de 46 mgKOH/g, un valor de hidroxilo de 150 mgKOH/g y un peso molecular promedio en número de 1.400.

[Producción del compuesto de poliisocianato bloqueado (B)] [Ejemplo de producción 3]

Después de cargar 480 partes de "SUMIDUR N-3300" (nombre comercial de Sumika Bayer Urethane Co., Ltd., poliisocianato que contiene una estructura de isocianurato derivado de diisocianato de hexametileno, contenido sólido: aproximadamente el 100 %, contenido del grupo isocianato: 21,8 %), 150 partes de acetato de etilo y 365 partes de malonato de diisopropilo en un reactor equipado con un termómetro, un termostato, un agitador, un condensador de reflujo, un tubo de entrada de nitrógeno, un gotero y una trampa simple para el disolvente eliminado, el contenido se agitó en una corriente de nitrógeno.

A continuación, se añadieron 4 partes de una solución en metanol al 28 % de metóxido de sodio al reactor, y el contenido se agitó a 65 °C durante 8 horas. El contenido de isocianato en la solución de resina obtenida fue de 0,07 mol/kg. Después de añadir 870 partes de 4-metil-2-pentanol al reactor, el disolvente en el reactor se eliminó por destilación durante un periodo de 3 horas en condiciones de presión reducida, mientras se mantuvo el contenido a una temperatura de 90 °C a 95 °C, y después se añadieron adicionalmente 120 partes de 4-metil-2-pentanol al reactor para obtener 1400 partes de una solución de un compuesto de poliisocianato bloqueado (B-1). La trampa simple para el disolvente eliminado incluía 183 partes de isopropanol. La concentración sólida de la solución del compuesto de poliisocianato bloqueado (B-1) fue aproximadamente del 60 %.

ES 2 803 502 T3

[Ejemplo de producción 4]

Después de cargar 450 partes de "DURANATE TPA-100"

5 (nombre comercial de Asahi Kasei Chemicals Corp., poliisocianato que contiene una estructura de isocianurato, derivado de diisocianato de hexametileno, contenido sólido: aproximadamente el 100 %, contenido del grupo isocianato: 23,0 %), 150 partes de acetato de etilo y 310 partes de malonato de dietilo en un reactor equipado con un termómetro, un termostato, un agitador, un condensador de reflujo, un tubo de entrada de nitrógeno, un gotero y una trampa simple para el disolvente eliminado, el contenido se agitó en una corriente de nitrógeno.

10 A continuación, se añadieron 4 partes de una solución en metanol al 28 % de metóxido de sodio al reactor, y el contenido se agitó a 65 °C durante 8 horas. El contenido de isocianato en la solución de resina obtenida fue de 0,07 mol/kg. Después de añadir 870 partes de 4-metil-2-pentanol al reactor, el disolvente se eliminó por destilación durante un periodo de 3 horas en condiciones de presión reducida, mientras se mantuvo el contenido a una temperatura de 90 °C a 95 °C, y después se añadieron adicionalmente 120 partes de 4-metil-2-pentanol al reactor para obtener 1350 partes de una solución de un compuesto de poliisocianato bloqueado (B-2). La trampa simple para el disolvente eliminado incluía 140 partes de etanol. La concentración sólida de la solución del compuesto de poliisocianato bloqueado (B-2) obtenido fue aproximadamente del 60 %.

15

[Ejemplo de producción 5]

20 Después de cargar 480 partes de "SUMIDUR N-3300", 150 partes de acetato de etilo, 330 partes de malonato de diisopropilo y 27 partes de acetoacetato de isopropilo en un reactor equipado con un termómetro, un termostato, un agitador, un condensador de reflujo, un tubo de entrada de nitrógeno, un gotero y una trampa simple para el disolvente eliminado, el contenido se agitó en una corriente de nitrógeno. A continuación, se añadieron 4 partes de una solución en metanol al 28 % de metóxido de sodio al reactor, y el contenido se agitó a 65 °C durante 8 horas. El contenido de isocianato en la solución de resina obtenida fue de 0,08 mol/kg.

25 Después de añadir 870 partes de 4-metil-2-pentanol al reactor, el disolvente se eliminó por destilación durante un periodo de 3 horas en condiciones de presión reducida, mientras se mantuvo el reactor a una temperatura de 90 °C a 95 °C, y después se añadieron adicionalmente 120 partes de 4-metil-2-pentanol al reactor para obtener 1390 partes de una solución de un compuesto de poliisocianato bloqueado (B-3). La trampa simple para el disolvente eliminado incluía 173 partes de isopropanol. La concentración sólida de la solución del compuesto de poliisocianato bloqueado (B-3) obtenido fue aproximadamente del 60 %.

25

[Ejemplo de producción 6]

30 Después de cargar 480 partes de "SUMIDUR N-3300", 150 partes de acetato de etilo, 280 partes de malonato de dietilo y 30 partes de isobutirilacetato de etilo en un reactor equipado con un termómetro, un termostato, un agitador, un condensador de reflujo, un tubo de entrada de nitrógeno, un gotero y una trampa simple para el disolvente eliminado, se añadieron 4 partes de una solución de metanol en metóxido sódico al 28 % al reactor mientras se agitaba el contenido en una corriente de nitrógeno, y el contenido se agitó adicionalmente a 65 °C durante 8 horas.

35 El contenido de isocianato en la solución de resina obtenida fue de 0,08 mol/kg.

40 Después de añadir 870 partes de 4-metil-2-pentanol al reactor, el disolvente se eliminó por destilación durante un periodo de 3 horas en condiciones de presión reducida, mientras se mantuvo el reactor a una temperatura de 90 °C a 95 °C, y después se añadieron adicionalmente 120 partes de 4-metil-2-pentanol para obtener 1350 partes de una solución de un compuesto de poliisocianato bloqueado (B-4). La trampa simple para el disolvente eliminado incluía 133 partes de etanol. La concentración sólida de la solución del compuesto de poliisocianato bloqueado (B-4) obtenido fue aproximadamente del 60 %.

40

[Ejemplo de producción 7]

45 Después de cargar 480 partes de "SUMIDUR N-3300", 150 partes de acetato de etilo y 360 partes de malonato de diisopropilo en un reactor equipado con un termómetro, un termostato, un agitador, un condensador de reflujo, un tubo de entrada de nitrógeno, un gotero y una trampa simple para el disolvente eliminado, se añadieron 4 partes de una solución en metanol al 28 % de metóxido de sodio al reactor mientras se agitaba el contenido en una corriente de nitrógeno, y el contenido se agitó adicionalmente a 65 °C durante 8 horas. El contenido de isocianato en la solución de resina obtenida fue de 0,07 mol/kg.

50 Después de añadir 990 partes de 5-metil-2-hexanol al reactor, el disolvente se eliminó por destilación durante un periodo de 3 horas en condiciones de presión reducida, mientras se mantuvo el reactor a una temperatura de 90 °C a 95 °C, y después se añadieron adicionalmente 120 partes de 5-metil-2-hexanol al reactor para obtener 1400 partes de una solución de un compuesto de poliisocianato bloqueado (B-5). La trampa simple para el disolvente eliminado incluía 180 partes de isopropanol. La concentración sólida de la solución del compuesto de poliisocianato bloqueado (B-5) obtenido fue aproximadamente del 60 %.

50

[Ejemplo de producción 8]

Después de cargar 450 partes de "DURANATE TPA-100", 150 partes de acetato de etilo y 360 partes de malonato de diisopropilo en un reactor equipado con un termómetro, un termostato, un agitador, un condensador de reflujo, un tubo de entrada de nitrógeno, un gotero y una trampa simple para el disolvente eliminado, se añadieron 4 partes de una solución en metanol al 28 % de metóxido de sodio al reactor mientras se agitaba el contenido en una corriente de nitrógeno, y el contenido se agitó adicionalmente a 65 °C durante 8 horas. El contenido de isocianato en la solución de resina obtenida fue de 0,07 mol/kg.

Después de añadir 1110 partes de 6-metil-2-heptanol al reactor, el disolvente se eliminó por destilación durante un periodo de 6 horas en condiciones de presión reducida, mientras se mantuvo el reactor a una temperatura de 80 °C a 85 °C, y después se añadieron adicionalmente 120 partes de 6-metil-2-heptanol al reactor para obtener 1430 partes de una solución de un compuesto de poliisocianato bloqueado (B-6). La trampa simple para el disolvente eliminado incluía 170 partes de isopropanol. La concentración sólida de la solución del compuesto de poliisocianato bloqueado (B-6) obtenido fue aproximadamente del 60 %.

[Ejemplo de producción 9]

Después de cargar 480 partes de "SUMIDUR N-3300", 150 partes de acetato de etilo y 310 partes de malonato de dietilo en un reactor equipado con un termómetro, un termostato, un agitador, un condensador de reflujo, un tubo de entrada de nitrógeno, un gotero y una trampa simple para el disolvente eliminado, se añadieron 4 partes de una solución en metanol al 28 % de metóxido de sodio mientras se agitaba el contenido en una corriente de nitrógeno, y el contenido se agitó adicionalmente a 65 °C durante 8 horas. El contenido de isocianato en la solución de resina obtenida fue de 0,06 mol/kg.

Después de añadir 630 partes de n-butanol al reactor, el disolvente se eliminó por destilación durante un periodo de 3 horas en condiciones de presión reducida mientras se mantuvo una temperatura del reactor de 90 °C a 95 °C, y se añadieron 90 partes de n-butanol al reactor para obtener 1270 partes de una solución del compuesto de poliisocianato bloqueado (B-7). La trampa simple para el disolvente eliminado incluía 100 partes de etanol. La concentración sólida de la solución del compuesto de poliisocianato bloqueado (B-7) obtenido fue aproximadamente del 60 %.

[Ejemplo de producción 10]

Después de cargar 480 partes de "SUMIDUR N-3300", 150 partes de acetato de etilo y 310 partes de malonato de dietilo en un reactor equipado con un termómetro, un termostato, un agitador, un condensador de reflujo, un tubo de entrada de nitrógeno, un gotero y una trampa simple para el disolvente eliminado, se añadieron 4 partes de una solución en metanol al 28 % de metóxido de sodio al reactor mientras se agitaba el contenido en una corriente de nitrógeno, y el contenido se agitó adicionalmente a 65 °C durante 8 horas. El contenido de isocianato en la solución de resina obtenida fue de 0,06 mol/kg.

Después de añadir 630 partes de 2-butanol al reactor, el disolvente se eliminó por destilación durante un periodo de 3 horas en condiciones de presión reducida mientras se mantuvo una temperatura del reactor de 90 °C a 95 °C, y se añadieron adicionalmente 90 partes de 2-butanol al reactor para obtener 1250 partes de una solución de un compuesto de poliisocianato bloqueado (B-8). La trampa simple para el disolvente eliminado incluía 70 partes de etanol. La concentración sólida de la solución del compuesto de poliisocianato bloqueado (B-8) obtenido fue aproximadamente del 60 %.

[Ejemplo de producción 11]

Después de cargar 480 partes de "SUMIDUR N-3300", 150 partes de acetato de etilo y 310 partes de malonato de dietilo en un reactor equipado con un termómetro, un termostato, un agitador, un condensador de reflujo, un tubo de entrada de nitrógeno, un gotero y una trampa simple para el disolvente eliminado, se añadieron 4 partes de una solución en metanol al 28 % de metóxido de sodio al reactor mientras se agitaba el contenido en una corriente de nitrógeno, y el contenido se agitó adicionalmente a 65 °C durante 8 horas. El contenido de isocianato en la solución de resina obtenida fue de 0,06 mol/kg.

Después de añadir 1110 partes de 2-etil-1-hexanol al

reactor, el disolvente se eliminó por destilación durante un periodo de 6 horas en condiciones de presión reducida, mientras se mantuvo el reactor a una temperatura de 80 °C a 85 °C, y después se añadieron adicionalmente 120 partes de 2-etil-1-hexanol al reactor para obtener 1410 partes de una solución de un compuesto de poliisocianato bloqueado (B-9). La trampa simple para el disolvente eliminado incluía 130 partes de etanol. La concentración sólida de la solución del compuesto de poliisocianato bloqueado (B-9) obtenido fue aproximadamente del 60 %.

[Ejemplo de producción 12]

Después de cargar 480 partes de "SUMIDUR N-3300", 150 partes de acetato de etilo y 310 partes de malonato de dietilo en un reactor equipado con un termómetro, un termostato, un agitador, un condensador de reflujo, un tubo de

entrada de nitrógeno, un gotero y una trampa simple para el disolvente eliminado, se añadieron 4 partes de una solución en metanol al 28 % de metóxido de sodio mientras se agitó el contenido en una corriente de nitrógeno, y el contenido se agitó adicionalmente a 65 °C durante 8 horas. El contenido de isocianato en la solución de resina obtenida fue de 0,06 mol/kg.

5 Después, se añadieron 1000 partes de monopropil éter de propilenglicol al reactor, el disolvente se eliminó por destilación durante un periodo de 3 horas en condiciones de presión reducida mientras se mantuvo una temperatura del reactor de 90 °C a 95 °C, y se añadieron 120 partes de monopropil éter de propilenglicol al reactor para obtener 1380 partes de una solución de un compuesto de poliisocianato bloqueado (B-10). La trampa simple para el disolvente eliminado incluía 125 partes de etanol. La concentración sólida de la solución del compuesto de poliisocianato
10 bloqueado (B-10) obtenido fue aproximadamente del 60 %.

[Ejemplo de producción 13]

Después de cargar 360 partes de "SUMIDUR N-3300", 60

partes de "UNIOX M-550" (producto de NOF Corp., monometil éter de polietilenglicol, peso molecular promedio: aproximadamente 550) y 0,2 partes de 2,6-di-terc-butil-4-metilfenol en un reactor equipado con un termómetro, un
15 termostato, un agitador, un condensador de reflujo, un tubo de entrada de nitrógeno, un gotero y una trampa simple para el disolvente eliminado, el contenido se agitó en una corriente de nitrógeno mientras se calentaba a 130 °C durante 3 horas.

A continuación, se cargaron 110 partes de acetato de etilo y 252 partes de malonato de diisopropilo en el reactor, y se añadieron 3 partes de una solución en metanol al 28 % de metóxido de sodio al reactor mientras se agitaba el
20 contenido en una corriente de nitrógeno, y después la agitación continuó a 65 °C durante 8 horas. El contenido de isocianato en la solución de resina obtenida fue de 0,12 mol/kg.

Después de añadir 683 partes de 4-metil-2-pentanol al reactor, el disolvente se eliminó por destilación durante un periodo de 3 horas en condiciones de presión reducida mientras se mantuvo una temperatura del reactor de 80 °C a
25 85 °C, para obtener 1010 partes de una solución del compuesto de poliisocianato bloqueado (B-11). La trampa simple para el disolvente eliminado incluía 95 partes de isopropanol. La concentración sólida de la solución del compuesto de poliisocianato bloqueado (B-11) obtenido fue aproximadamente del 60 %.

[Ejemplo de producción 14]

Después de cargar 360 partes de "SUMIDUR N-3300", 50 partes de "UNIOX M-400" (producto de NOF Corp., monometil éter de polietilenglicol, peso molecular promedio: aproximadamente 400), 5 partes de "PEG#600" (producto
30 de NOF Corp., polietilenglicol, peso molecular promedio: aproximadamente 600) y 0,2 partes de 2,6-di-terc-butil-4-metilfenol en un reactor equipado con un termómetro, un termostato, un agitador, un condensador de reflujo, un tubo de entrada de nitrógeno, un gotero y una trampa simple para el disolvente eliminado, el contenido se agitó mientras se calentaba a 130 °C durante 3 horas en una corriente de nitrógeno.

A continuación, se añadieron 110 partes de acetato de etilo y 247 partes de malonato de diisopropilo en el reactor y 3 partes de una solución en metanol al 28 % de metóxido de sodio al reactor mientras se agitaba el contenido en una
35 corriente de nitrógeno, y después el contenido se agitó a 65 °C durante 8 horas. El contenido de isocianato en la solución de resina obtenida fue de 0,11 mol/kg.

Después de añadir 670 partes de 4-metil-2-pentanol al reactor, el disolvente se eliminó por destilación durante un periodo de 3 horas en condiciones de presión reducida mientras se mantuvo una temperatura del reactor de 80 °C a
40 85 °C, para obtener 1010 partes de una solución del compuesto de poliisocianato bloqueado (B-12). La trampa simple para el disolvente eliminado incluía 92 partes de isopropanol. La concentración sólida de la solución del compuesto de poliisocianato bloqueado (B-12) obtenido fue aproximadamente del 60 %.

[Producción de la dispersión de pigmento]

[Ejemplo de producción 15]

45 Después de añadir 42,9 partes de la solución de resina de poliéster que contenía hidroxilo (A₂-1) obtenida en el Ejemplo de producción 2 (contenido sólido: 30 partes), 112 partes de "JR- 806" (nombre comercial de Tayca Corp., dióxido de rutilo-titanio), 8 partes de "Ketchen black EC600 J" (nombre comercial de Lion Corp., carbono conductor) y 137,1 partes de agua desionizada en un recipiente de mezcla, se añadió 2-(dimetilamino)etanol y el pH del contenido se ajustó a 8,0 para obtener una solución mixta. A continuación, la solución mixta obtenida y las perlas de vidrio con
50 diámetros de aproximadamente 1,3 mmφ como medio de dispersión se añadieron a una botella de vidrio de boca ancha, la botella de vidrio de boca ancha se selló, y se usó un agitador de pintura para dispersar el pigmento durante 4 horas para obtener una dispersión de pigmento (P-1).

[Ejemplo de producción 16]

Después de añadir 42,9 partes de la solución de resina de poliéster que contenía hidroxilo (A₂-1) obtenida en el

Ejemplo de producción 2 (contenido sólido: 30 partes), 120 partes de "JR-806" (nombre comercial de Tayca Corp., dióxido de rutilo-titanio) y 137,1 partes de agua desionizada en el recipiente de mezcla, se añadió más cantidad de 2-(dimetilamino)etanol y el pH del contenido se ajustó a 8,0 para obtener una solución mixta. A continuación, la solución mixta obtenida y las perlas de vidrio con diámetros de aproximadamente 1,3 mmφ como medio de dispersión se añadieron a una botella de vidrio de boca ancha, la botella de vidrio de boca ancha se selló, y se usó un agitador de pintura para dispersar el pigmento durante 4 horas para obtener una dispersión de pigmento (P-2).

[Producción de la composición de revestimiento de imprimación (X)]

[Ejemplo de producción 17]

Después de añadir 30 partes de una solución de la resina acrílica que contenía hidroxilo (A₁₋₁) obtenida en el Ejemplo de producción 1 (contenido sólido: 15 partes), 50 partes de "TAKELAC WS5000" (contenido sólido: 15 partes) (nombre comercial de Mitsui Takeda Chemicals, Inc., dispersión de poliuretano, de tipo autorreticulación que contiene un grupo silanol, contenido sólido: 30 %), 133,3 partes de "SUPERCHLON E-403" (contenido sólido: 40 partes) (nombre comercial de Nippon Paper Group, Inc., dispersión acuosa de polipropileno clorado, contenido de cloro de la resina: 15 %, contenido sólido: 30 %) y 300 partes de la dispersión de pigmento (P-1) obtenida en el Ejemplo de producción 15 a un recipiente de mezcla, el contenido se mezcló, y después el pH, la concentración y la viscosidad se ajustaron con "ACRYSOL ASE-60" (nombre comercial de Rohm & Haas, agente espesante a base de ácido poliacrílico), 2-(dimetilamino)etanol y agua desionizada, para obtener una composición acuosa de revestimiento de imprimación (X-1) con un pH de 8,0, una concentración sólida del 45 % y una viscosidad de 40 segundos (copa Ford N.º 4, 20 °C).

[Ejemplo de producción 18]

Después de añadir 10 partes de una solución de la resina acrílica que contenía hidroxilo (A₁₋₁) obtenida en el Ejemplo de producción 1 (contenido sólido: 5 partes), 16,7 partes de "DURANATE MFK60X" (contenido sólido: 10 partes) (nombre comercial de Asahi Kasei Corp., compuesto de poliisocianato bloqueado de tipo metileno, contenido sólido: 60 %), 50 partes de "TAKELAC WS5000" (contenido sólido: 15 partes) (nombre comercial de Mitsui Takeda Chemicals, Inc., dispersión de poliuretano, de tipo autorreticulación que contiene un grupo silanol, contenido sólido: 30 %), 133,3 partes de "SUPERCHLON E-403" (contenido sólido: 40 partes) (nombre comercial de Nippon Paper Group, Inc., dispersión acuosa de polipropileno clorado, contenido de cloro de la resina: 15 %, contenido sólido: 30 %) y 300 partes de la dispersión de pigmento (P-1) obtenida en el Ejemplo de producción 15 a un recipiente de mezcla, el contenido se mezcló, y después el pH, la concentración y la viscosidad se ajustaron con "ACRYSOL ASE-60" (nombre comercial de Rohm & Haas, agente espesante a base de ácido poliacrílico), 2-(dimetilamino)etanol y agua desionizada, para obtener una composición acuosa de revestimiento de imprimación (X-2) con un pH de 8,0, una concentración sólida del 45 % y una viscosidad de 40 segundos (copa Ford N.º 4, 20 °C).

[Producción de la dispersión acuosa de resina acrílica que contiene hidroxilo (A₁₁)]

[Ejemplo de producción 19]

Después de cargar 120 partes de agua desionizada y 0,8 partes de "ADEKA REASOAP SR-1025" (nombre comercial de Adeka Corp., agente emulsionante, ingrediente activo: 25 %) en un reactor equipado con un termómetro, un termostato, un agitador, un condensador de reflujo, un tubo de entrada de nitrógeno y un gotero, el contenido se agitó en una corriente de nitrógeno y se calentó a 80 °C.

A continuación, el 5 % de la emulsión monomérica de la sección de núcleo total descrita a continuación y 2,5 partes de una solución acuosa de persulfato de amonio al 6 % se introdujeron en el reactor, y la mezcla se mantuvo a 80 °C durante 15 minutos. A continuación, el resto de la emulsión monomérica de la sección de núcleo se añadió gota a gota en el reactivo mantenido a la misma temperatura durante un periodo de 3 horas, y tras la finalización de la adición gota a gota, la mezcla se maduró durante 1 hora. A continuación, la emulsión monomérica de la sección de coraza se añadió gota a gota durante un periodo de 1 hora y se maduró durante 1 hora, y a continuación la mezcla se enfrió a 30 °C mientras se añadieron gradualmente 3,8 partes de una solución acuosa de 2-(dimetilamino)etanol al 5 % al reactor, y posteriormente se descargó mientras se filtraba con una tela de nylon de malla 100, para obtener una dispersión acuosa de resina acrílica que contenía hidroxilo (A₁₁₋₁) con un diámetro de partícula medio de 100 nm y un contenido sólido del 30 %. La resina acrílica que contenía hidroxilo en la dispersión acuosa de resina acrílica obtenida que contenía hidroxilo (A₁₁₋₁) tenía un valor de ácido de 17,2 mgKOH/g y un valor de hidroxilo de 27,2 mgKOH/g.

Emulsión monomérica de la sección de núcleo:

Se obtuvo una emulsión monomérica de la sección de núcleo agitando 54 partes de agua desionizada, 3,1 partes de "ADEKA REASOAP SR-1025", 1,0 partes de metacrilato de alilo, 10,0 partes de estireno, 35,0 partes de acrilato de n-butilo, 10,0 partes de metacrilato de metilo, 20,0 partes de acrilato de etilo y 1,0 partes de metacrilato de 2-hidroxietilo.

Emulsión monomérica de la sección de coraza:

Se obtuvo una emulsión monomérica de la sección de coraza agitando 50 partes de agua desionizada, 1,8 partes de "ADEKA REASOAP SR-1025", 0,04 partes de persulfato de amonio, 5,3 partes de acrilato de 2-hidroxietilo, 2,6 partes

de ácido metacrílico, 8,0 partes de acrilato de etilo y 7,1 partes de metacrilato de metilo.

[Ejemplos de producción 20 a 24]

5

Se obtuvieron la dispersión acuosa de resina acrílica que contenía hidroxilo (A₁₁-2) a la dispersión acuosa de resina acrílica que contenía hidroxilo (A₁₁-6) de la misma manera que en el Ejemplo de producción 19, excepto por el cambio de las composiciones como se muestra en la Tabla 1.

La dispersión acuosa de resina acrílica que contiene hidroxilo (A₁₁-1) y de la dispersión acuosa de resina acrílica que contiene hidroxilo (A₁₁-3) a la dispersión acuosa de resina acrílica que contiene hidroxilo (A₁₁-6) corresponden a la dispersión acuosa de resina acrílica que contiene hidroxilo de tipo núcleo-coraza (A₁₁₁).

10

La Tabla 1 muestra las composiciones (partes), contenido sólido (%), valores de ácido (mgKOH/g) y valores de hidroxilo (mgKOH/g) de las dispersiones acuosas de resina acrílica que contiene hidroxilo (A₁₁-1) a (A₁₁-6).

Tabla 1

Ejemplo de producción		19	20	21	22	23	24		
Dispersión acuosa de resina acrílica que contiene hidroxilo (A ₁) N.º		A ₁₁ -1	A ₁₁ -2	A ₁₁ -3	A ₁₁ -4	A ₁₁ -5	A ₁₁ -6		
Agua desionizada		120,0	120,0	120,0	120,0	120,0	120,0		
ADEKA REASOAP SR-1025		0,8	0,8	0,8	0,8	0,8	0,8		
Solución acuosa de persulfato de amonio al 6 %		2,5	2,5	2,5	2,5	2,5	2,5		
Emulsión monomérica de la sección de núcleo	Agua desionizada		54,0	104,0	54,0	54,0	54,0	54,0	
	ADEKA REASOAP SR-1025		3,1	4,9	3,1	3,1	3,1	3,1	
	Monómero (I ₁)		AMA	1,0	-	1,0	-	1,0	1,0
	Monómero (I ₂)	Monómero insaturado polimerizable hidrófobo	St	10,0	10,0	-	10,0	10,0	10,0
			nBA	35,0	33,0	-	36,0	35,0	35,0
		MMA	EA	20,0	30,0	30,0	20,0	20,0	20,0
			HEMA	1,0	6,3	1,0	1,0	1,0	1,0
	MAAc		-	2,6	-	-	-	-	
Emulsión monomérica de la sección de coraza	Agua desionizada		50,0	-	50,0	50,0	50,0	50,0	
	ADEKA REASOAP SR-1025		1,8	-	1,8	1,8	1,8	1,8	
	Persulfato de amonio al 6 %		0,04	-	0,04	0,04	0,04	0,04	
	Monómero insaturado polimerizable que contiene hidroxilo (II ₁)		HEMA	5,3	-	5,3	5,3	5,3	5,3
	Monómero insaturado polimerizable que contiene carboxilo (II ₂)		MAAc	2,6	-	2,6	2,6	8,0	0,1
	Otro monómero insaturado polimerizable (II ₃)	St	-	-	-	-	-	1,5	
		nBA	-	-	-	-	-	1,0	
		MMA	7,1	-	7,1	7,1	4,0	7,1	
		EA	8,0	-	8,0	8,0	5,7	8,0	
	Solución acuosa de 2-(dimetilamino)etanol al 5 %		3,8	3,8	3,8	3,8	3,8	3,8	
Concentración sólida [%]		30,0	30,0	30,0	30,0	30,0	30,0		
Valor de ácido [mgKOH/g]		17,2	17,2	17,2	17,2	52,2	0,65		
Valor del grupo hidroxilo [mgKOH/g]		27,2	27,2	27,2	27,2	27,2	27,2		

Los símbolos en la Tabla 1 tienen los siguientes significados.

AMA: Metacrilato de alilo

St: Estireno

nBA: Acrilato de n-butilo

5 MMA: Metacrilato de metilo

EA: Acrilato de etilo

HEMA: Metacrilato de 2-hidroxietilo

MAAc: Ácido metacrílico

[Producción de la resina de poliéster que contiene hidroxilo (A₂)]

10 [Ejemplo de producción 25]

Después de cargar 109 partes de trimetilolpropano, 141 partes de 1,6-hexanodiol, 146 partes de anhídrido hexahidroftálico y 139 partes de ácido adípico en un reactor equipado con un termómetro, un termostato, un agitador, un condensador de reflujo y un separador de agua, y el calentamiento entre 160 °C y 230 °C durante un periodo de 3 horas, la reacción de condensación se realizó a 230 °C durante 4 horas. A continuación, se añadieron adicionalmente 28,8 partes de anhídrido trimelítico al producto de reacción de condensación obtenido, y la reacción se realizó a 170 °C durante 30 minutos para introducir grupos carboxilo en el producto de reacción de condensación. A continuación, el producto de reacción de condensación se diluyó con 2-etil-1-hexanol, para obtener una resina de poliéster que contenía hidroxilo (A₂-2) con una concentración sólida del 70 %. La resina de poliéster que contenía hidroxilo (A₂-2) obtenida tenía un valor de ácido de 45 mgKOH/g, un valor de hidroxilo de 100 mgKOH/g y un peso molecular promedio en número de 2.500.

[Producción de la dispersión de pigmento de brillo (AL)]

[Ejemplo de producción 26]

Se obtuvo una dispersión de pigmento de brillo (AL) añadiendo 19 partes de la pasta de pigmento de aluminio "GX-180A" (nombre comercial de Asahi Kasei Metals Co., Ltd., contenido metálico: 74 %), 34,8 partes de 2-etil-1-hexanol, 8 partes de una solución de una resina que contenía fosfato (PR-1) (*1) y 0,2 partes de 2-(dimetilamino)etanol en un recipiente de mezcla, y mezclándolos uniformemente.

(*1) Solución de resina dispersada que contenía un grupo fosfato (PR-1):

Después de añadir un disolvente mixto que comprendía 27,5 partes de metoxipropanol y 27,5 partes de isobutanol en un reactor equipado con un termómetro, un termostato, un agitador, un condensador de reflujo, un tubo de entrada de nitrógeno y un gotero, y el calentamiento del reactor a 110 °C, se añadieron 121,5 partes de una mezcla que comprendía 25 partes de estireno, 27,5 partes de

metacrilato de n-butilo, 20 partes de "acrilato de isostearilo" (nombre comercial de Osaka Organic Chemical Industry, Ltd., acrilato de alquilo ramificado superior), 7,5 partes de acrilato de 4-hidroxibutilo, 15 partes de un monómero insaturado polimerizable que contenía un grupo fosfato (*2), 12,5 partes de fosfato del ácido 2-metacrililoiloxietilo, 10 partes de isobutanol y 4 partes de peroxioctanoato de terc-butilo al reactor durante un periodo de 4 horas.

A continuación, se añadió gota a gota una mezcla que comprendía 0,5 partes de peroxioctanoato de terc-butilo y 20 partes de isopropanol al reactor durante un periodo de una hora. A continuación, el contenido se maduró mientras se agitó durante 1 hora, para obtener una solución de una resina dispersada que contenía un grupo fosfato (PR-1) con una concentración sólida del 50 %. La resina dispersada que contenía un grupo fosfato (PR-1) tenía un valor de ácido derivado de grupo fosfato de 83 mgKOH/g, un valor de hidroxilo de 29 mgKOH/g y un peso molecular promedio en peso de 10.000.

(*2) Monómero insaturado polimerizable que contiene un grupo fosfato:

Después de poner 57,5 partes de ácido monobutilfosfórico y 41 partes de isobutanol en un reactor equipado con un termómetro, un termostato, un agitador, un condensador de reflujo, un tubo de entrada de nitrógeno y un gotero, el reactor se calentó a 90 °C, y se añadieron gota a gota 42,5 partes de metacrilato de glicidilo al reactor durante un periodo de 2 horas, y después el contenido se agitó durante 1 hora para su maduración.

A continuación, se añadieron 59 partes de isopropanol al reactor para obtener una solución de monómero insaturado polimerizable que contenía un grupo fosfato con una concentración sólida del 50 %. El monómero insaturado polimerizable que contenía un grupo fosfato obtenido tenía un valor de ácido derivado de un grupo fosfato de 285 mgKOH/g.

[Producción de la composición de revestimiento acuosa de color (Y₁)]

[Ejemplo de producción 27]

5 Después de poner 133,3 partes de la dispersión acuosa de resina acrílica que contenía hidroxilo (A₁₁-1) obtenida en el Ejemplo de producción 19 (contenido sólido: 40 partes), 51,4 partes de una solución de la resina de poliéster que contenía hidroxilo (A₂-2) obtenida en el Ejemplo de producción 25 (contenido sólido: 36 partes), 33,4 partes de una solución del compuesto de poliisocianato bloqueado (B-1) obtenida en el Ejemplo de producción 3 (contenido sólido: 20 partes), 62 partes de la dispersión de pigmento de brillo (AL) obtenida en el Ejemplo de producción 26, y 10 partes de 2-etil-1-hexanol en un recipiente de mezcla, el contenido se mezcló uniformemente, y el pH, la concentración sólida y la viscosidad se ajustaron con "ACRYSOL ASE-60", 2-(dimetilamino)etanol y agua desionizada para obtener una composición de revestimiento acuosa de color (Y₁-1) que tenía un pH de 8,0, una concentración sólida del 25 %, y una viscosidad de 40 segundos (copa Ford N.º 4, 20 °C).

[Ejemplos de producción 28 a 34 y 36 a 46, y Ejemplo de producción de referencia 35]

15 Se obtuvieron la composición de revestimiento acuosa de color (Y₁-2) a la composición de revestimiento acuosa de color (Y₁-20) de la misma manera que en el Ejemplo de producción 27, excepto que las composiciones se cambiaron como se muestra en la Tabla 2 a continuación.

[Ejemplo de producción 47]

20 Después de poner 133,3 partes de la dispersión acuosa de resina acrílica que contenía hidroxilo (A₁₁-1) obtenida en el Ejemplo de producción 19 (contenido sólido: 40 partes), 34,3 partes de una solución de la resina de poliéster que contenía hidroxilo (A₂-2) obtenida en el Ejemplo de producción 25 (contenido sólido: 24 partes), 41,7 partes de una solución del compuesto de poliisocianato bloqueado (B-1) obtenida en el Ejemplo de producción 3 (contenido sólido: 25 partes), 240 partes de la dispersión de pigmento (P-2) obtenida en el Ejemplo de producción 16 y 10 partes de 2-etil-1-hexanol en un recipiente de mezcla, el contenido se mezcló uniformemente y el pH,

25 la concentración sólida y la viscosidad se ajustaron con "ACRYSOL ASE-60", 2-(dimetilamino)etanol y agua desionizada para obtener una composición de revestimiento acuosa de color (Y₂-1) que tenía un pH de 8,0, una concentración sólida del 45 % y una viscosidad de 60 segundos (copa Ford N.º 4, 20 °C).

[Ejemplo de producción 48]

Se obtuvo la composición de revestimiento acuosa de color (Y₂-2) de la misma manera que en el Ejemplo de producción 47, excepto que la composición se cambió como se muestra en la Tabla 2 a continuación.

Los números en la Tabla 2 indican cantidades de contenido sólido.

Tabla 2

Ejemplo de producción		27	28	29	30	31	32	33	34	Ej. de Prod. de Ref. 35	36	37
Composición acuosa de revestimiento de color (Y)	Tipo	Y1-1	Y1-2	Y1-3	Y1-4	Y1-5	Y1-6	Y1-7	Y1-8	Y1-9	Y1-10	Y1-11
	Cantidad	A11-1	A11-1	A11-1	A11-1	A11-1	A11-1	A11-1	A11-1	-	A11-2	A11-3
Resina que contiene hidroxilo (A)	Dispersión acuosa de resina acrílica que contiene hidroxilo (A11)	40	40	40	40	40	40	40	40	-	40	40
	Resina de poliéster que contiene hidroxilo (A2)	A2-2	A2-2	A2-2	A2-2	A2-2	A2-2	A2-2	A2-2	A2-2	A2-2	A2-2
Compuesto de polisisocianato bloqueado (B)	Tipo	B-1	B-2	B-3	B-4	B-5	B-6	B-11	B-12	B-1	B-1	B-1
	Cantidad	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20
Resina de melamina	SAIMEL 325	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	Resina dispersada	PR-1	4,0	4,0	4,0	4,0	4,0	4,0	4,0	4,0	4,0	4,0
Dispersión de pigmento de brillo (AL)	Pigmento de aluminio	14,0	14,0	14,0	14,0	14,0	14,0	14,0	14,0	14,0	14,0	14,0
	Resina dispersada	A2-1	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Dispersión de pigmento (P-2)	Blanco titanio	JR-806	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-

Tabla 2 (continuación)

Ejemplo de producción		38	39	40	41	42	43	44	45	46	47	48
Resina que contiene hidroxilo (A)	Composición acuosa de revestimiento de color (Y)	Y1-12	Y1-13	Y1-14	Y1-15	Y1-16	Y1-17	Y1-18	Y1-19	Y1-20	Y2-1	Y2-2
	Dispersión acuosa de resina acrílica que contiene hidroxilo (A11)	A11-4	A11-5	A11-6	A11-1							
Compuesto de polissocianato bloqueado (B)	Resina de poliéster que contiene hidroxilo (A2)	A2-2	A2-2	A2-2	A2-2	A2-2	A2-2	A2-2	A2-2	A2-2	A2-2	A2-2
	Resina de melamina	B-1	B-1	B-1	B-1	-	B-7	B-8	B-9	B-10	B-1	-
Dispersión de pigmento de brillo (AL)	Resina dispersada	20,0	20,0	20,0	10,0	-	20,0	20,0	20,0	20,0	25,0	-
	Pigmento de aluminio	-	-	-	10,0	20,0	-	-	-	-	-	25,0
Dispersión de pigmento (P-2)	Resina dispersada	4,0	4,0	4,0	4,0	4,0	4,0	4,0	4,0	4,0	-	-
	Blanco titanio	14,0	14,0	14,0	14,0	14,0	14,0	14,0	14,0	14,0	-	-
		A2-1	-	-	-	-	-	-	-	-	11,0	11,0
		JR-806	-	-	-	-	-	-	-	-	96,0	96,0

[Ejemplo 1]

Una placa de polipropileno desengrasada (placa de PP) se revistió por pulverización con aire con la composición de revestimiento de imprimación (X-1) obtenida en el Ejemplo de producción 17 a un espesor de película curada de 15 μm , y se formó una película de revestimiento de imprimación sin curar en la placa de PP. La placa de PP con una película de revestimiento de imprimación sin curar se dejó en reposo durante 3 minutos y después se precalentó a 60 °C durante 3 minutos. A continuación, la placa de PP con una película de revestimiento de imprimación sin curar se revistió con la composición de revestimiento acuosa de color (Y₁₋₁) obtenida en el Ejemplo de producción 27 a un espesor de película curada de 15 μm usando una revestidora de atomización rotativa electrostática, y se formó una película de revestimiento de capa base sin curar sobre la misma.

La placa de PP con una película de revestimiento de capa base sin curar se dejó en reposo durante 5 minutos y después se precalentó a 60 °C durante 5 minutos. La placa de PP con una película de revestimiento de capa base sin curar se revistió con la composición de revestimiento transparente "SOFLEX #520 CLEAR" (nombre comercial de Kansai Paint Co., Ltd., composición de revestimiento transparente de tipo disolvente orgánico a base de acriluretano de 2 componentes que contiene un compuesto de poliisocianato, en lo sucesivo también denominada "composición de revestimiento transparente (Z-1)") a un espesor de película curada de 35 μm usando una revestidora de atomización rotativa electrostática, y se formó una película de revestimiento transparente sin curar sobre la misma. La placa de PP con una película de revestimiento transparente sin curar se dejó en reposo durante 7 minutos y después se calentó a 80 °C durante 30 minutos, curando así la película de revestimiento de imprimación, la película de revestimiento base y la película de revestimiento base para fabricar una lámina de prueba.

[Ejemplos 2 a 8 y 10 a 15, Ejemplo de referencia 9 y Ejemplos comparativos 1 a 5]

Las láminas de prueba se fabricaron de la misma manera que en el Ejemplo 1, excepto que la composición de revestimiento acuosa de color (Y₁₋₁) se cambió a una de la composición de revestimiento acuosa de color (Y₁₋₂) a la composición de revestimiento acuosa de color (Y₁₋₂₀), como se muestra en la Tabla 3 y la Tabla 4.

[Ejemplo 16]

Se fabricó una lámina de prueba de la misma manera que en el Ejemplo 1, excepto que la composición de revestimiento transparente (Z-1) se cambió a "MAGICRON TC-71" (nombre comercial de Kansai Paint Co., Ltd., composición de revestimiento transparente termoestable que comprende una resina acrílica que contiene hidroxilo y una resina de melamina) (en lo sucesivo también denominada "composición de revestimiento transparente (Z-2)"), como se muestra en la Tabla 3.

[Ejemplos 17 y 18]

Se fabricaron láminas de prueba de la misma manera que en el Ejemplo 1, excepto que la temperatura de secado en estufa se cambió a 70 °C o 115 °C, como se muestra en la Tabla 3.

[Ejemplo 19]

Se fabricó una lámina de prueba de la misma manera que en el Ejemplo 1, excepto que la composición de revestimiento de imprimación (X-1) se cambió a la composición de revestimiento de imprimación (X-2), como se muestra en la Tabla 3.

[Ejemplo de referencia 20]

Una placa de polipropileno desengrasada (placa de PP) se revistió por pulverización con aire con la composición de revestimiento de imprimación (X-1) obtenida en el Ejemplo de producción 17 a un espesor de película curada de 20 μm , y se formó una película de revestimiento de imprimación sin curar en la placa de PP. La placa de PP con una película de revestimiento de imprimación sin curar se dejó en reposo durante 3 minutos y después se precalentó a 60 °C durante 3 minutos. A continuación, la placa de PP con una película de revestimiento de imprimación sin curar se revistió con la composición de revestimiento acuosa de color (Y₂₋₁) obtenida en el Ejemplo de producción 47 a un espesor de película curada de 35 μm usando una revestidora de atomización rotativa electrostática, y se formó una película de revestimiento de acabado sin curar sobre la misma. La placa de PP con una película de revestimiento de acabado sin curar se dejó en reposo durante 3 minutos, después se precalentó a 60 °C durante 3 minutos y se calentó a 80 °C durante 30 minutos, para el curado de la película de revestimiento de imprimación sin curar y la película de revestimiento de acabado sin curar, para fabricar una lámina revestida de prueba.

[Ejemplo comparativo 6]

Se fabricó una lámina de prueba de la misma manera que en el Ejemplo 20, excepto que la composición de revestimiento acuosa de color (Y₂₋₁) se cambió a la composición de revestimiento acuosa de color (Y₂₋₂), como se muestra en la Tabla 4.

[Ejemplo 21]

Una lámina de acero laminada en frío tratada con fosfato de cinc se sometió a electrodeposición con una composición de revestimiento por electrodeposición catiónica a base de resina epoxi termoestable (nombre comercial: "ELECROTON GT-10" de Kansai Paint Co., Ltd.) a un espesor de película curada de 20 µm, y después la lámina de acero laminada en frío con el revestimiento por electrodeposición se calentó a 170 °C durante 30 minutos para su curado. La lámina de acero laminada en frío con el revestimiento por electrodeposición se revistió con una composición de revestimiento de imprimación (nombre comercial: "TP-65-5" de Kansai Paint Co., Ltd., composición de revestimiento de tipo disolvente orgánico a base de resina de poliéster/resina amino) a un espesor de película curada de 20 µm usando una revestidora de atomización rotativa electrostática, y se formó una película de revestimiento de imprimación sin curar sobre la misma.

Después de dejar lámina de acero laminada en frío con la película de revestimiento de imprimación sin curar en reposo durante 5 minutos, se precalentó a 80 °C durante 5 minutos y después durante 7 minutos, después de lo cual la lámina de acero laminada en frío con una película de revestimiento de imprimación sin curar se revistió con la composición de revestimiento acuosa de color (Y₁-1) obtenida en el Ejemplo de producción 27 a un espesor de película curada de 15 µm usando una revestidora de atomización rotativa electrostática, y se formó una película de revestimiento de capa base sin curar sobre la misma.

Después de dejar la lámina de acero laminada en frío con la película de revestimiento de capa base sin curar en reposo durante 5 minutos, se precalentó a 60 °C durante 5 minutos, y después la lámina de acero laminada en frío con la película de revestimiento de capa base sin curar se revistió con una composición de revestimiento transparente (Z-1) a un espesor de película curada de 35 µm usando una revestidora de atomización rotativa electrostática, y se formó una película de revestimiento transparente sin curar sobre la misma. La lámina de acero laminada en frío con la película de revestimiento transparente sin curar se dejó en reposo durante 7 minutos y después se calentó a 115 °C durante 30 minutos, para el curado de la película de revestimiento de imprimación sin curar, la película de revestimiento de capa base sin curar y la película de revestimiento transparente sin curar, para fabricar una lámina de prueba.

[Ejemplo comparativo 7]

Se fabricó una lámina de prueba de la misma manera que en el Ejemplo 21, excepto que la composición de revestimiento acuosa de color (Y₁-1) se cambió a la composición de revestimiento acuosa de color (Y₁-16), como se muestra en la Tabla 4.

[Ejemplo de referencia 22]

Una lámina de acero laminada en frío tratada con fosfato de cinc se sometió a electrodeposición con una composición de revestimiento por electrodeposición catiónica a base de resina epoxi termoestable (nombre comercial: "ELECROTON GT-10" de Kansai Paint Co., Ltd.) a un espesor de película curada de 20 µm, y después la lámina de acero laminada en frío con el revestimiento por electrodeposición se calentó a 170 °C durante 30 minutos para su curado. La lámina de acero laminada en frío con el revestimiento por electrodeposición se revistió con una composición de revestimiento de imprimación (nombre comercial: "TP-65-5" de Kansai Paint Co., Ltd.) a un espesor de película curada de 20 µm usando una revestidora de atomización rotativa electrostática, y se formó una película de revestimiento de imprimación sin curar sobre la misma.

Después de dejar lámina de acero laminada en frío con la película de revestimiento de imprimación sin curar en reposo durante 5 minutos, se precalentó a 80 °C durante 5 minutos y después durante 7 minutos, después de lo cual la lámina de acero laminada en frío con una película de revestimiento de imprimación sin curar se revistió con la composición de revestimiento acuosa de color (Y₂-1) obtenida en el Ejemplo de producción 47 a un espesor de película curada de 35 µm usando una revestidora de atomización rotativa electrostática, y se formó una película de revestimiento de acabado sin curar sobre la misma. La lámina de acero laminada en frío con la película de revestimiento de acabado sin curar se dejó en reposo durante 3 minutos y después se precalentó a 60 °C durante 3 minutos y se calentó a 115 °C durante 30 minutos, para el curado de la película de revestimiento de imprimación sin curar y la película de revestimiento de acabado sin curar, para fabricar una lámina revestida de prueba.

[Ejemplo comparativo 8]

Se fabricó una lámina de prueba de la misma manera que en el Ejemplo 22, excepto que la composición de revestimiento acuosa de color (Y₂-1) se cambió a la composición de revestimiento acuosa de color (Y₂-2), como se muestra en la Tabla 4.

[Ejemplo de referencia 23]

Una lámina de acero laminada en frío tratada con fosfato de cinc se sometió a electrodeposición con una composición de revestimiento por electrodeposición catiónica a base de resina epoxi termoestable (nombre comercial: "ELECROTON GT-10" de Kansai Paint Co., Ltd.) a un espesor de película curada de 20 µm, y después la lámina de acero laminada en frío con el revestimiento por electrodeposición se calentó a 170 °C durante 30 minutos para su curado. A continuación, la lámina de acero laminada en frío con el revestimiento por electrodeposición se revistió con la

composición de revestimiento acuosa de color (Y₁₋₁) obtenida en el Ejemplo de producción 27 a un espesor de película curada de 20 µm usando una revestidora de atomización rotativa electrostática, y se formó una película de revestimiento de capa base sin curar sobre la misma.

5 Después de dejar la lámina de acero laminada en frío con la película de revestimiento de capa base sin curar en reposo durante 3 minutos, se precalentó a 60 °C durante 3 minutos, y después la lámina de acero laminada en frío con la película de revestimiento de capa base sin curar se revistió con una composición de revestimiento transparente (Z-1) a un espesor de película curada de 35 µm usando una revestidora de atomización rotativa electrostática, y se formó una película de revestimiento transparente sin curar sobre la misma. La lámina de acero laminada en frío con la película de revestimiento transparente sin curar se dejó en reposo durante 3 minutos y después se precalentó a 10 60 °C durante 3 minutos y se calentó a 115 °C durante 30 minutos, para el curado de la película de revestimiento de capa base sin curar y la película de revestimiento transparente sin curar, para fabricar una lámina revestida de prueba.

[Ejemplo comparativo 9]

15 Se fabricó una lámina de prueba de la misma manera que en el Ejemplo 23, excepto que la composición de revestimiento acuosa de color (Y₁₋₁) se cambió a la composición de revestimiento acuosa de color (Y₁₋₁₆), como se muestra en la Tabla 4.

[Evaluación]

Cada una de las láminas de prueba en los Ejemplos 1 a 8, 10 a 19, 21, Ejemplos de referencia 9, 20, 22 y 23, y Ejemplos comparativos 1 a 9 se evaluó mediante el siguiente procedimiento de prueba. Los resultados se resumen en la Tabla 3 y Tabla 4.

20 [Procedimientos de prueba]

Suavidad:

Cada lámina de prueba se exploró con un "Wave Scan DOI" (nombre comercial de BYK Gardner) y se evaluó basándose en el valor medido de Wc. Un valor menor para Wc significa mayor suavidad de la superficie de revestimiento.

25 Claridad de imagen:

Cada lámina de prueba se exploró con un "Wave Scan DOI" (nombre comercial de BYK Gardner) y se evaluó basándose en el valor medido de Wa. Un valor menor de Wa significa mayor claridad de imagen de la superficie de revestimiento.

Adhesión después de la prueba de resistencia al agua (inicial):

30 Cada lámina de prueba se sumergió durante 240 horas en agua tibia a 40 °C y después se levantó y se secó a 20 °C durante 12 horas, después de lo cual la película de revestimiento multicapa de la lámina de prueba se cortó a modo de entramado con un cortador alcanzando el material de base, para formar rejillas de 100 cuadrados con tamaños de 2 mm x 2 mm. A continuación, se fijó cinta de celofán a la superficie y la cinta de celofán se desprendió bruscamente a 20 °C, después de lo cual se examinó y se evaluó el estado residual de la película de revestimiento de rejilla cuadrada según la siguiente escala.

35 VG: Quedaban 100 de las películas de revestimiento de rejilla cuadrada, sin desconchado de los bordes de las películas de revestimiento en los bordes de las muescas del cortador.

G: Quedaban 100 de las películas de revestimiento de rejilla cuadrada, pero los bordes de las películas de revestimiento en los bordes de las muescas del cortador se desconcharon.

40 F: Quedaban 90-99 de las películas de revestimiento de rejilla cuadrada.

P: Quedaban 89 o menos de las películas de revestimiento de rejilla cuadrada.

Adhesión después de la prueba de resistencia al agua (después del almacenamiento):

45 Cada composición de revestimiento acuosa de color (Y) se usó después de su almacenamiento durante 1 mes a 40 °C, para fabricar una lámina de prueba con una película de revestimiento multicapa. Cada lámina de prueba se sumergió durante 240 horas en agua tibia a 40 °C y después se levantó y se secó a 20 °C durante 12 horas, después de lo cual la película de revestimiento multicapa de la lámina de prueba se cortó a modo de entramado con un cortador alcanzando el material de base, para formar rejillas de 100 cuadrados con tamaños de 2 mm x 2 mm. Se fijó cinta de celofán a la superficie y la cinta de celofán se desprendió bruscamente a 20 °C, después de lo cual se examinó y se evaluó el estado residual de la película de revestimiento de rejilla cuadrada según la siguiente escala.

50 VG: Quedaban 100 de las películas de revestimiento de rejilla cuadrada, sin desconchado de los bordes de las

ES 2 803 502 T3

películas de revestimiento en los bordes de las muescas del cortador.

G: Quedaban 100 de las películas de revestimiento de rejilla cuadrada, pero los bordes de las películas de revestimiento en los bordes de las muescas del cortador se desconcharon.

F: Quedaban 90-99 de las películas de revestimiento de rejilla cuadrada.

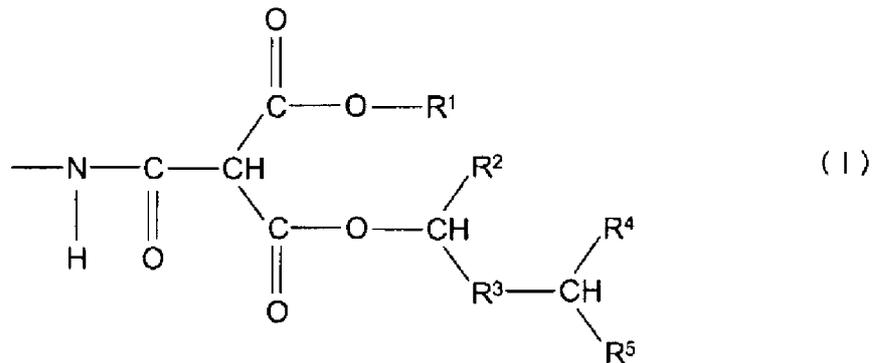
5 P: Quedaban 89 o menos de las películas de revestimiento de rejilla cuadrada.

Tabla 3

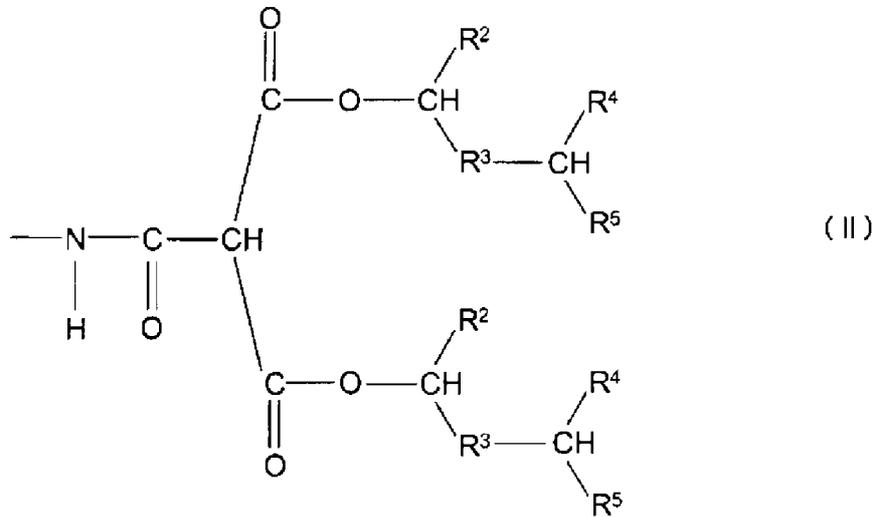
	Artículo revestido	Procedimiento de formación de una película de revestimiento multicapa (Procedimiento N.º)	Composición de revestimiento de imprimación	Composición acuosa de revestimiento de color	Composición de revestimiento transparente	Temperatura de secado en estufa (°C)	Suavidad	Claridad de imagen	Adhesión después de prueba de resistencia al agua (inicial)	Adhesión después de la prueba de resistencia al agua (después del almacenamiento)
1	PP	1	X-1	Y ₁₋₁	Z-1	80	8	8	VG	G
2	PP	1	X-1	Y ₁₋₂	Z-1	80	9	9	G	F-G
3	PP	1	X-1	Y ₁₋₃	Z-1	80	9	9	G	F-G
4	PP	1	X-1	Y ₁₋₄	Z-1	80	9	9	G	F-G
5	PP	1	X-1	Y ₁₋₅	Z-1	80	8	9	G	G
6	PP	1	X-1	Y ₁₋₆	Z-1	80	8	9	G	G
7	PP	1	X-1	Y ₁₋₇	Z-1	80	8	7	VG	VG
8	PP	1	X-1	Y ₁₋₈	Z-1	80	8	7	VG	VG
Ej. de ref. 9	PP	1	X-1	Y ₁₋₉	Z-1	80	9	8	F-G	F-G
10	PP	1	X-1	Y ₁₋₁₀	Z-1	80	9	9	F-G	F-G
11	PP	1	X-1	Y ₁₋₁₁	Z-1	80	8	9	G	G
12	PP	1	X-1	Y ₁₋₁₂	Z-1	80	9	8	F-G	F-G
13	PP	1	X-1	Y ₁₋₁₃	Z-1	80	9	8	G	F-G
14	PP	1	X-1	Y ₁₋₁₄	Z-1	80	9	9	G	F-G
15	PP	1	X-1	Y ₁₋₁₅	Z-1	80	8	9	G	F-G
16	PP	1	X-1	Y ₁₋₁	Z-2	115	9	9	G	F-G
17	PP	1	X-1	Y ₁₋₁	Z-1	115	8	9	VG	G
18	PP	1	X-1	Y ₁₋₁	Z-1	70	8	8	G	F-G
19	PP	1	X-2	Y ₁₋₁	Z-1	80	8	9	G	G
Ej. de ref. 20	PP	2	X-1	Y ₂₋₁	-	80	9	9	F-G	F-G
21	Lámina de acero	1	TP85-5	Y ₁₋₁	Z-1	115	8	9	VG	G
Ej. de ref. 22	Lámina de acero	2	TP85-5	Y ₂₋₁	-	115	9	9	G	F-G
Ej. de ref. 23	Lámina de acero	3	-	Y ₁₋₁	Z-1	115	9	9	G	F-G

Tabla 4

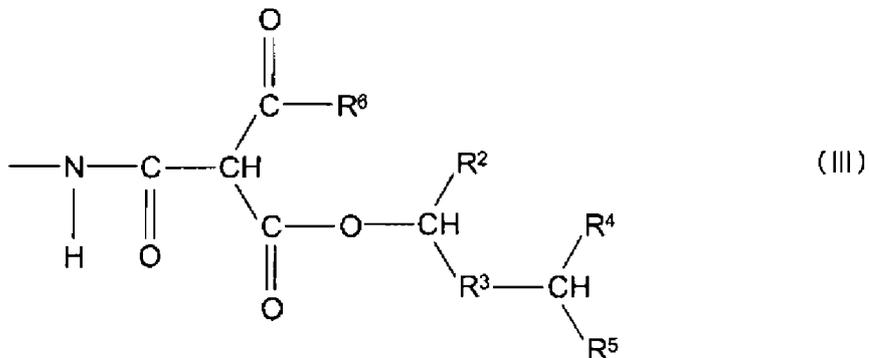
	Artículo revestido	Procedimiento de formación de una película de revestimiento multicapa (Procedimiento N.º)	Composición de revestimiento de imprimación	Composición acuosa de revestimiento de color	Composición de revestimiento transparente	Temperatura de secado en estufa (°C)	Suavidad	Claridad de imagen	Adhesión después de la prueba de resistencia al agua (inicial)	Adhesión después de la prueba de resistencia al agua (después del almacenamiento)	
Comp. Ejemplo	1	PP	X-1	Y ₁₋₁₆	Z-1	80	9	9	P	P	
	2	PP	X-1	Y ₁₋₁₇	Z-1	80	10	12	F	F	
	3	PP	X-1	Y ₁₋₁₈	Z-1	80	10	12	F	F	
	4	PP	X-1	Y ₁₋₁₉	Z-1	80	10	12	F	F	
	5	PP	X-1	Y ₁₋₂₀	Z-1	80	10	12	F	F	
	6	PP	2	X-1	Y ₂₋₂	-	80	10	10	P	P
	7	Lámina de acero	1	TP65-5	Y ₁₋₁₆	Z-1	115	9	9	F	P
	8	Lámina de acero	2	TP65-5	Y ₂₋₂	-	115	10	10	P	P
	9	Lámina de acero	3	-	Y ₁₋₁₆	Z-1	115	11	10	F	P



en la que R¹, R², R⁴ y R⁵ representan independientemente un grupo hidrocarburo C1-12, y R³ representa un grupo alqueno de cadena lineal o ramificada C1-12, grupos isocianato bloqueados representados por la siguiente fórmula (II):



5 en la que R², R³, R⁴ y R⁵ tienen las mismas definiciones que anteriormente, y grupos isocianato bloqueados representados por la siguiente fórmula (III):



10 en la que R², R³, R⁴ y R⁵ tienen las mismas definiciones que anteriormente, y R⁶ representa un grupo hidrocarburo C1-12.

[J4]

El procedimiento según cualquiera de J1 a J3, en el que R¹ en la fórmula (I) es un grupo isopropilo.

[J10]

5 El procedimiento según cualquiera de J1 a J9, en el que la composición de revestimiento acuosa de color (Y₁), o la composición de revestimiento acuosa de color (Y₂), contiene la resina que contiene hidroxilo (A) y el compuesto de poliisocianato bloqueado (B) de 10 a 95 partes en masa y de 5 a 90 partes en masa, respectivamente, basándose en un total de 100 partes en masa sólida de la resina que contiene hidroxilo (A) y el compuesto de poliisocianato bloqueado (B).

[J11]

10 El procedimiento según cualquiera de J1 a J10, en el que la composición de revestimiento acuosa de color (Y₁), o la composición de revestimiento acuosa de color (Y₂), contiene además una resina de melamina (C), y la composición de revestimiento acuosa de color (Y₁), o la composición de revestimiento acuosa de color (Y₂), contiene la resina que contiene hidroxilo (A), el compuesto de poliisocianato bloqueado (B) y la resina de melamina (C) de 10 a 90 partes en masa, de 5 a 85 partes en masa, y 5-40 partes en masa, respectivamente, basándose en un total de 100 partes en masa sólida de la resina que contiene hidroxilo (A), el compuesto de poliisocianato bloqueado (B) y la resina de melamina (C).

15 [J12]

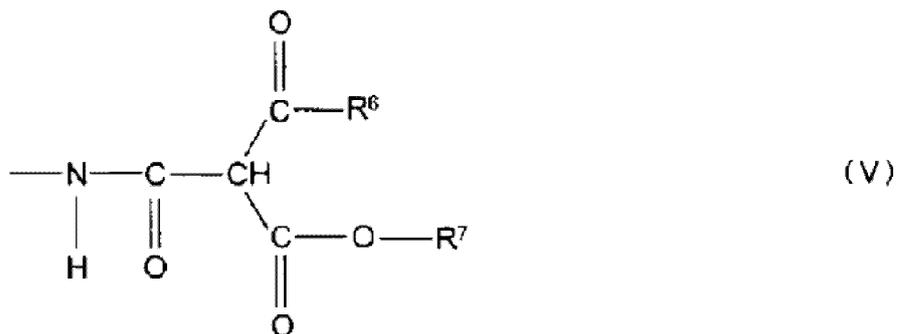
El procedimiento según cualquiera de J1 a J11, en el que la composición de revestimiento transparente (Z) contiene un compuesto de poliisocianato con un grupo poliisocianato no bloqueado.

[J13]

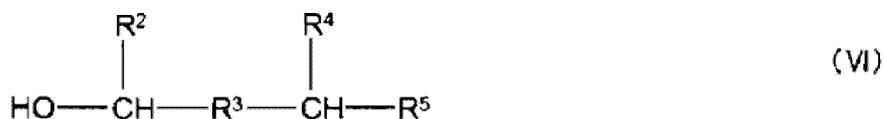
20 El procedimiento según cualquiera de J1 a J12, en el que la etapa de curado se realiza a una temperatura de 70 °C o más y por debajo de 120 °C.

[J14]

Un artículo revestido que tiene una película de revestimiento multicapa formada por el procedimiento según cualquiera de J1 a J13.



en la que R^6 es como se ha definido anteriormente, y R^7 representa un grupo hidrocarburo C1-12, con un alcohol secundario (b_4) representado por la siguiente fórmula (VI):



- 5 en la que R^2 , R^3 , R^4 y R^5 son como se han definido anteriormente.
6. El procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, en el que el compuesto de poliisocianato bloqueado (B) es un compuesto de poliisocianato bloqueado (B') que tiene un grupo hidrófilo.
7. El procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, en el que la composición de revestimiento acuosa de color (Y_1) contiene la resina que contiene hidroxilo (A) y el compuesto de poliisocianato bloqueado (B) de 10 a 95 partes en masa y de 5 a 90 partes en masa, respectivamente, basándose en un total de 100 partes en masa sólida de la resina que contiene hidroxilo (A) y el compuesto de poliisocianato bloqueado (B).
8. El procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, en el que la composición de revestimiento acuosa de color (Y_1) contiene además una resina de melamina (C), y la composición de revestimiento acuosa de color (Y_1) contiene la resina que contiene hidroxilo (A), el compuesto de poliisocianato bloqueado (B) y la resina de melamina (C) de 10 a 90 partes en masa, de 5 a 85 partes en masa y de 5 a 40 partes en masa, respectivamente, basándose en un total de 100 partes en masa sólida de la resina que contiene hidroxilo (A), el compuesto de poliisocianato bloqueado (B) y la resina de melamina (C).
9. El procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8, en el que la composición de revestimiento transparente (Z) contiene un compuesto de poliisocianato con un grupo poliisocianato no bloqueado.
10. El procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9, en el que la etapa de curado se realiza a una temperatura de 70 °C o más y por debajo de 120 °C.
11. Un artículo revestido que tiene una película de revestimiento multicapa formada por el procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 10.