

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 388 532**

51 Int. Cl.:
B05D 7/14 (2006.01)
B05D 7/00 (2006.01)
B05D 5/06 (2006.01)
C09D 7/00 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 96 Número de solicitud europea: **05760562 .8**
96 Fecha de presentación: **16.06.2005**
97 Número de publicación de la solicitud: **1776195**
97 Fecha de publicación de la solicitud: **25.04.2007**

54 Título: **Artículos revestidos y revestimientos multi-capa**

30 Prioridad:
24.06.2004 US 876291

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
16.10.2012

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
16.10.2012

73 Titular/es:
**PPG INDUSTRIES OHIO, INC.
3800 WEST 143RD STREET
CLEVELAND, OH 44111, US**

72 Inventor/es:
**JENNINGS, Robert E.;
CLAAR, James A.;
DECKER, Eldon L. y
VANIER, Noel R.**

74 Agente/Representante:
Carpintero López, Mario

ES 2 388 532 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

Artículos revestidos y revestimientos multi-capa

Campo de la invención

5 La presente invención se refiere a artículos que tienen una superficie, en la que se deposita una capa de revestimiento que no es de cubrición y que imparte color sobre al menos una parte de la superficie. La capa de revestimiento se deposita a partir de una composición de revestimiento protector que comprende partículas que imparten color que presentan un bajo brillo (elevada transparencia) y una resina formadora de película. La presente invención también va destinada a revestimientos multi-capa que incluyen dichas capas que imparten color.

Antecedentes de la invención

10 Los sistemas de revestimiento de "color más transparencia" que implican la aplicación de un revestimiento de base pigmentado y coloreado sobre un sustrato seguida de la aplicación de un revestimiento superior transparente sobre el revestimiento de base han crecido en popularidad como acabados originales para un número de productos de consumo que incluyen, por ejemplo, recubrimientos para coches y pavimentos tales como baldosas cerámicas y pavimentos de madera. Los sistemas de revestimiento de base más transparente pueden presentar propiedades de
15 aspecto prominentes, incluyendo brillo y nitidez de imagen.

Los sistemas de "tri-revestimiento" se usan en determinadas aplicaciones de revestimiento. Dichos sistemas pueden lograr un efecto de color altamente transparente con los dos sistemas de revestimiento de base más transparente de dos etapas descritos anteriormente. Los sistemas de tri-revestimiento incluyen una capa adicional que no es de cubrición y que imparte color depositada entre la capa de revestimiento de base y la capa de revestimiento superior.
20 Un procedimiento estándar de tri-revestimiento implica la aplicación de un revestimiento de base pigmentado de primera etapa, con o sin un componente reflectante, tal como escamas de interferencia de naturaleza similar a la mica y/o metálicas, seguido de la aplicación de una capa de revestimiento que no es de cubrición y que no imparte color de segunda etapa y posteriormente un revestimiento superior transparente, aplicado sobre una capa de revestimiento de base metálica de color rojo para mejorar la intensidad de color rojo y la riqueza del revestimiento
25 metálico de color rojo. En algunos sistemas de tri-revestimiento, la capa de revestimiento que no es de cubrición y que imparte color proporciona un efecto de contraste de color sobre la capa de revestimiento de base debido a la combinación de colores aplicada. Por ejemplo, en determinadas aplicaciones, se puede aplicar una capa orgánica que no es de cubrición de color rojo sobre una capa de revestimiento de base metálica plateada para proporcionar un aspecto metálico de color rojo. En otro ejemplo, se puede aplicar una capa orgánica que no es de cubrición de color amarillo sobre una capa de revestimiento de base metálica de color rojo para proporcionar un aspecto metálico de color naranja.

En algunos casos, dichas capas de revestimiento que no son de cubrición y que imparten color se aplican sobre la capa de revestimiento de base como se ha descrito anteriormente pero sin la aplicación de una capa de revestimiento transparente adicional. En estos casos, típicamente, la capa de revestimiento que no es de cubrición y
35 que imparte color proporciona propiedades similares al revestimiento transparente tradicional.

En otros casos, las capas de revestimiento que no son de cubrición y que imparten color se pueden aplicar en forma de capa de revestimiento sencilla directamente sobre un sustrato sin revestimiento de base o capa de revestimiento transparente presente. De nuevo, típicamente dichas capas de revestimiento que no son de cubrición y que imparten color proporcionan por un lado protección y por otro, color al sustrato.

40 Históricamente, se han usado los colorantes para lograr una coloración transparente en dichas capas de revestimiento que no son de cubrición y que imparten color. En dichas aplicaciones, los colorantes son considerados colorantes orgánicos que son completamente solubles en el medio de revestimiento y que no dispersan la luz en estado solvatado. No obstante, los colorantes con frecuencia poseen una solidez más pobre que los pigmentos cuando son expuestos a la luz ambiental y a las condiciones de alterabilidad a la intemperie. Con frecuencia, los colorantes poseen persistencias de color más pobres que las de los pigmentos debido a su tendencia a migrar hasta la superficie del revestimiento. En determinados colorantes, se incorporan metales pesados para impartir coloración y, a su vez, mejoran las propiedades de solidez de los colorantes. No obstante, muchos metales pesados son considerados tóxicos y, como resultado de ello, su utilización constituye motivo de preocupación obvia desde el punto de vista de la seguridad y la salud. De manera adicional, los colorantes pueden migrar hasta la superficie de la
50 capa de revestimiento, lo que se puede traducir en una pérdida de color.

El documento US 2003/0125417 divulga una composición de revestimiento protectora y decorativa que incluye de aproximadamente 2 a 10 colorantes diferentes que, en combinación con una composición resinosa, producen un revestimiento visible deseado. La mayoría de los colorantes presentan un brillo máximo de aproximadamente 10 % y exhiben un pico de absorbancia en el espectro visible en el que al menos aproximadamente 50 % de la absorbancia total en el espectro visible tiene lugar a longitudes de onda dentro de aproximadamente 50 nm de la longitud de
55 onda de la absorbancia de pico.

De este modo, resultan necesarios en la técnica de los revestimientos artículos revestidos que presenten sobre ellos una capa de revestimiento que no sea de cubrición y que imparta color, que presente transparencia y color comparables con los de una capa de revestimiento similar que contiene colorantes y propiedades de persistencia de color similares a las de los revestimientos pigmentados de forma convencional.

5 **Sumario de la invención**

En un aspecto, la presente invención va destinada a una sistema de revestimiento multi-capa que comprende: (a) una capa de revestimiento de base depositada a partir de una composición formadora de película que comprende una aglutinante resinoso y un pigmento; (b) un capa de revestimiento que no es de cubrición y que imparte color depositada sobre al menos una parte de la capa de revestimiento de base; y (c) una capa de revestimiento transparente depositada sobre al menos una parte de la capa que no es de cubrición y que imparte color. La capa de revestimiento que no es de cubrición y que imparte color se deposita a partir de una composición de revestimiento protectora que comprende partículas que imparten color que presentan un brillo máximo de aproximadamente 10 % y una resina formadora de película. La capa de revestimiento transparente se deposita a partir de una composición formadora de película que comprende un aglutinante resinoso. Además, la presente invención se refiere a una substrato revestido con dicho sistema de revestimiento.

Los procedimientos para el uso de las presentes composiciones también se encuentran dentro del alcance de la invención, como los están los substratos revestidos de acuerdo con los presentes procedimientos.

Breve descripción de los dibujos

La Figura 1 es un gráfico de tamaño de partícula frente a diferencia en el índice de refracción para partículas de colorante suspendidas en un aglutinante resinoso.

Descripción de las realizaciones de la invención

Más allá de los ejemplos de operación, o en el caso en el que se indique lo contrario, debe entenderse que todos los números, parámetros numéricos y/o intervalos que expresan, por ejemplo, cantidades de ingredientes, condiciones de reacción y similares usados en la memoria descriptiva y en las reivindicaciones pueden ser modificados en todos los casos por el término "aproximadamente". Por consiguiente, a menos que se indique lo contrario, los parámetros numéricos explicados en la siguiente memoria descriptiva y en las reivindicaciones adjuntas son aproximaciones que pueden variar dependiendo de las propiedades deseadas a obtener por medio de la presente invención. Al menos, y no en un intento de limitar la aplicación de la doctrina de equivalentes al alcance de las reivindicaciones, cada parámetro numérico debe al menos ser interpretado a la luz del número de dígitos significativos presentado y mediante al aplicación de técnicas comunes de redondeo.

Teniendo en cuenta que los intervalos numéricos y parámetros que explican el amplio alcance de la invención son aproximaciones, los valores numéricos explicados en los ejemplos específicos se presentan de la manera más precisa posible. No obstante, cualesquiera valores numéricos contienen de forma inherente determinados errores que necesariamente resultan de la desviación estándar encontrada en sus respectivas mediciones de ensayo.

De igual forma, debe entenderse que se pretende que cualquier intervalo numérico citado en el presente documento incluye los sub-intervalos subsumidos en el mismo. Por ejemplo, se pretende que un intervalo de "1 a 10" incluya todos los sub-intervalos entre (e incluyendo) el valor mínimo citado de 1 y el valor máximo citado de 10, es decir, que presente un valor mínimo igual o mayor que 1 y un valor máximo igual o menor que 10.

Según se usa en la presente memoria, la expresión "capa de revestimiento que no es de cubrición" se refiere a una capa de revestimiento en la que, cuando se deposita sobre una superficie, la superficie que queda debajo de la capa de revestimiento resulta visible. En determinadas realizaciones de la presente invención, la superficie que queda bajo la capa de revestimiento que no es de cubrición es visible cuando se aplica la capa que no es de cubrición, con un espesor de película seca típico y conocido en la técnica de los revestimientos de re-acabado para automóviles, tal como de 0,5 a 5,0 milésimas de pulgada (de 12,7 a 127 micrómetros). Una forma para evaluar la ausencia de cubrición es por medio de la medida de la opacidad. Según se usa en el presente documento, la "opacidad" se refiere al grado en el que el material oscurece el substrato.

El "porcentaje de opacidad" se refiere en el presente documento a la proporción de la reflectancia de una película seca de revestimiento sobre un substrato negro de 5 % o menos de reflectancia, con respecto a la reflectancia de la misma película de revestimiento, aplicada y secada de forma equivalente, sobre un substrato de 85 % de reflectancia. El porcentaje de opacidad de una película seca de revestimiento depende del espesor de película seca del revestimiento y de la concentración de partículas que imparten color. En determinadas realizaciones de la presente invención, la capa de revestimiento que no es de cubrición y que imparte color presenta un porcentaje de opacidad de no más de 90 %, tal como no más de 50 %, a un espesor de película de una (1) milésima de pulgada (aproximadamente 25 micrómetros).

Según se usa en el presente documento, la expresión "composición de revestimiento protector" se refiere a una composición que, cuando es depositada sobre una superficie, proporciona protección de esa superficie frente a la

degradación debido a las condiciones ambientales circundantes con el fin de retener la integridad de esa superficie, a diferencia de las tintas. Ejemplos no limitantes de degradación debida a condiciones ambientales incluyen oxidación y degradación frente a la luz. Además, normalmente la composición de revestimiento protector posee propiedades mecánicas tales como resistencia al rayado y al desgaste usual.

5 Según se usa en el presente documento, la expresión "partículas que imparten color" se refiere a partículas que presentan poca o escasa solubilidad en la composición de revestimiento protector y que imparten color a la composición. Ejemplos no limitantes de las citadas partículas que imparten color usadas en el presente documento, incluyen pigmentos que imparten color tales como rojo, verde, amarillo y azul, entre otros. Composiciones de pigmento apropiadas que pueden formar las partículas que imparten color y que se pueden usar en la presente invención incluyen, sin limitación, pigmentos azo (monoazo, disazo, β -naftol, naftol AS, tipo sal (laca colorante de pigmento azo), benzimidazolona, condensación de disazo, complejo de metal azo, (isoindolinona, isoindolina) y sustancias policíclicas (ftalocianina, quinacridona, perileno, perinona, dicetopirrolol pirrol, tioindigo, antraquinona (indantrona, antrapirimidina, flavantrona, pirantrona, antantrona, dioxazina, triarilcarbonio, quinoftalona) y sus mezclas.

10 15 En la presente invención, las partículas que imparten color presentes en la composición de revestimiento protector presentan un brillo máximo de 10 %, tal como un brillo máximo de 5 % o un brillo máximo de 1 % o, en otras realizaciones, un brillo máximo de 0,5 %. Según se usa en el presente documento, "brillo" se refiere a la medición de la transparencia del material y se define por medio de ASTM D1003.

20 Los valores de brillo para las partículas que imparten color descritas en el presente documento se pueden determinar en primer lugar teniendo las partículas que imparten color dispersadas en un líquido (tal como agua, disolvente orgánico, o un dispersante, como se ha descrito en el presente documento) y posteriormente midiendo estas dispersiones diluidas en un disolvente, por ejemplo, acetato de butilo, usando un instrumento de Byk-Gardner TCS (The Color Sphere) que presenta un longitud de trayectoria de célula de 500 micrómetros. Debido que el % de brillo de una muestra líquida depende de la concentración, los inventores especifican en el presente documento el % de brillo a una transmitancia de aproximadamente 15 % a aproximadamente 20 %, a la longitud de onda de absorbancia máxima. Como se muestra de forma general en la Figura 1, se puede conseguir un brillo aceptable para partículas relativamente grandes cuando la diferencia del índice de refracción entre las partículas y el medio que las rodea es baja. Por el contrario, para partículas de pequeño tamaño, diferencias mayores de índice de refracción entre la partícula y el medio que la rodea pueden proporcionar un brillo aceptable.

25 30 De manera general, para conseguir el brillo deseado (dispersión mínima) de no más de 10 %, las partículas que imparten color presentan un tamaño de partícula principal medio de no más de 150 nanómetros. Por tanto, en determinadas realizaciones, las partículas que imparten color presentes en la composición de revestimiento protector tienen dicho tamaño de partícula principal. Por ejemplo, dichas partículas se pueden preparar por medio de molienda de pigmentos en masa con un medio de molienda que presenta un tamaño de partícula de aproximadamente 0,3 milímetros, tal como de aproximadamente 0,2 milímetros o, en algunos casos, de aproximadamente 0,1 milímetros.

35 En determinadas realizaciones de la presente invención, las partículas de pigmento se muelen hasta tamaños de nanopartícula en un molino de alta energía en un sistema de disolvente orgánico, tal como acetato de butilo, usando un dispersante, tal como Solsperse® 32.500 o Sosperse® 32.000 ambos disponibles en The Lubrizol Corporation of Wickliffe, Ohio o en agua usando un dispersante, tal como Solsperse® 27.000 disponible en The Lubrizol Corporation con una resina de molienda polimérica opcional. Otros procedimientos apropiados para la producción de las partículas que imparten color de la presente invención incluyen cristalización, precipitación, condensación en fase gas y rozamiento químico (es decir, solución parcial). Debe apreciarse que se podrían emplear cualesquiera de los procedimientos conocidos para producir las partículas que imparten color, con la condición de que se minimice la re-aglomeración de las partículas que imparten color o se evite de forma conjunta.

40 Se puede obtener una medición de tamaño medio de partícula principal con un microscopio de transmisión electrónica de Philips CM12 (TEM) a 100 kV, como se comprende por parte de los expertos en la técnica.

45 En determinadas realizaciones, las partículas que imparten color pueden estar presentes en la composición de revestimiento protector en una cantidad de al menos 0,01 por ciento hasta 50 por ciento, basado en el peso de sólidos totales de la composición de revestimiento protector. La cantidad de partículas que imparten color presentes en el revestimiento protector de la presente invención puede variar entre cualesquiera combinaciones de los valores comentados, incluidos los valores comentados.

50 En determinadas realizaciones, la capa de revestimiento que no es de cubrición y que imparte color comprende partículas que imparten color de un color o, en otras realizaciones; dicha capa comprende una mezcla de partículas de al menos dos o más colores.

55 La composición de revestimiento protector usada en la presente invención incluye una resina formadora de película. Según se usa en el presente documento, "formadoras de película" se refiere a resinas que pueden formar una película continua auto-portante sobre al menos una superficie horizontal de un sustrato tras la retirada de

cualesquiera disolventes o vehículos presentes en la composición o tras el curado a temperatura ambiente o temperatura elevada.

5 Las resinas formadoras de película convencionales que se pueden usar en dichas composiciones de revestimiento protector incluyen las que se usan de forma típica en las composiciones de revestimiento OEM para automoción, composiciones de revestimiento para re-acabado en automoción, composiciones de revestimiento industriales, composiciones de revestimiento para arquitectura, composiciones de revestimiento en forma de polvo, composiciones de revestimiento para bobinas y composiciones de revestimiento aeroespaciales, entre otras.

10 Resina apropiadas incluyen, por ejemplo, las formadas a partir de la reacción de un polímero que presenta al menos un tipo de grupo funcional reactivo y un agente de curado que presenta grupos funcionales reactivos con el(los) grupo(s) funcional(es) del polímero. Según se usa en el presente documento, el término "polímero" se entiende que engloba oligómeros e incluye, sin limitación, tanto homopolímeros como copolímeros. Los polímeros pueden ser, por ejemplo, acrílicos, de poliéster, poliuretano o poliéter, polivinilo, celulósicos, acrilato, polímeros basados en silicio, sus copolímeros y sus mezclas, y pueden contener grupos funcionales tales como epoxi, ácido carboxílico, hidroxilo, isocianato, amida, carbamato y grupos carboxilato.

15 Los polímeros acrílicos, si se usan, son típicamente copolímeros de ácido acrílico o ácido metacrílico o ésteres de hidroxialquilo de ácido acrílico o metacrílico tales como metacrilato de hidroxietilo o acrilato de hidroxipropilo con uno o más de otros monómeros insaturados etilénicamente polimerizables tales como ésteres de alquilo de ácido acrílico que incluyen metacrilato de metilo y acrilato de 2-etil hexilo y compuestos de vinilo aromático tales como estireno, alfa-metil estireno y vinil tolueno. La proporción de reaccionantes y condiciones de reacción se escogen para que
20 den como resultado un polímero acrílico con hidroxilo colgante o funcionalidad de ácido carboxílico, incluyendo etilenglicol, neopentilglicol, trimetilolpropano y pentaeritritol.

Poli(ácidos carboxílicos) apropiados incluyen ácido adípico, ácido 1,4-ciclohexil dicarboxílico y ácido hexahidroftálico. Además de los poli(ácidos carboxílicos) mencionados anteriormente, se pueden usar equivalentes funcionales de los ácidos, tales como anhídridos, según los cuales ellos existen o ésteres de alquilo inferiores de
25 ácidos tales como ésteres de metilo. De igual forma, se pueden usar cantidades pequeñas de ácidos monocarboxílicos tales como ácido esteárico.

Se pueden preparar poli(oligómeros de éster) que contienen grupos hidroxilo haciendo reaccionar un anhídrido de un ácido dicarboxílico tal como anhídrido hexahidroftálico con un diol tal como neopentilglicol en una proporción de 1:2.

30 Cuando se desea mejorar el secado al aire, se puede usar secado de ácidos grasos de aceite que incluyen los derivados de aceite de linaza, aceite de soja, aceite de resina, aceite de ricino deshidratado y aceite de tung.

También se pueden usar polímeros de poliuretano que contienen grupos isocianato o hidroxilo. Los poli(poliolios de uretano) o los poliuretanos con terminación NCO que se pueden usar incluyen los preparados haciendo reaccionar poliolios que incluyen poliolios poliméricos con poliisocianatos. El isocianato terminal que contiene urea o los grupos
35 de amina primaria o secundaria que se pueden usar incluyen los preparados haciendo reaccionar poliaminas que incluyen poliaminas poliméricas con poliisocianatos. Se ajusta la proporción equivalente de hidroxilo/isocianato o amina/isocianato y se escogen las condiciones de reacción para obtener el grupo terminal deseado. Ejemplos de poliisocianatos apropiados incluyen los descritos en la patente de Estados Unidos N°. 4.046.729 en la columna 5, línea 26 hasta la columna 6 línea 28. Ejemplos de poliolios apropiados incluyen los descritos en la patente de Estados Unidos N°. 4.046.729 en la columna 7 línea 52 hasta la columna 10 línea 35. Ejemplos de poliaminas apropiadas incluyen las descritas en la patente de Estados Unidos N°. 4.046.729 en la columna 6 línea 61 hasta la columna 7 línea 32 y en la patente de Estados Unidos N°. 3.799.854 en la columna 3 líneas de 13 a 50.

45 Como se ha comentado previamente, también se puede usar un polímero basado en silicio. Según se usa en el presente documento, por "polímeros basado en silicio" se entiende un polímero que comprende una o más unidades de -SiO- en la cadena principal. Dichos polímeros basados en silicio pueden incluir polímeros híbridos, tal como los que comprenden bloques poliméricos orgánicos con una o más unidades de -SiO- en la cadena principal.

50 Como se ha mencionado anteriormente, determinadas composiciones de revestimiento protector usadas en la presente invención pueden incluir una resina formadora de película que se forma a partir del uso de un agente de curado. Agentes de curado apropiados para su uso en las composiciones de revestimiento protector en la presente invención pueden incluir resinas de aminoplasto y resinas de fenoplasto y sus mezclas, como agentes de curado para materiales que contienen grupo funcional de OH, COOH, amida y carbamato. Ejemplos de resinas de aminoplasto y fenoplasto apropiadas como agentes de curado en las composiciones aptas para curado que se pueden usar en la presente invención incluyen los descritos en la patente de Estados Unidos N°. 3.919.351 en la columna 5, línea 22 a columna 6 línea 25.

55 También resultan apropiados poliisocianatos y poliisocianatos en forma de bloques como agentes de curado para materiales que contienen grupos OH y de amina primaria y/o secundaria. Ejemplos de poliisocianatos e isocianatos en forma de bloques apropiados para su uso como agentes de curado en las composiciones aptas para curado que se pueden usar en la presente invención incluyen los descritos en la patente de Estados Unidos N°. 4.546.045 en la

columna 5 líneas 16 a 38; y en la patente de Estados Unidos N°. 5.468.802 en la columna 3 líneas 46 a 60.

- 5 Los anhídridos como agentes de curado para materiales que contienen grupos OH y de amina primaria y/o secundaria se conocen bien en la técnica. Ejemplos de anhídridos apropiados para su uso como agentes de curado en las composiciones de revestimiento protector que se pueden usar en la presente invención incluyen los descritos en la patente de Estados Unidos N°. 4.798.746 en la columna 10 líneas 16 a 50; y en la patente de Estados Unidos N°. 4.732.790 en la columna 3, líneas 41 a 57.
- 10 Los poliepóxidos como agentes de curado para los materiales que contienen grupo funcional COOH son bien conocidos en la técnica. Ejemplos de poliepóxidos apropiados para su uso como agentes de curado en las composiciones de revestimiento protector que se pueden usar en la presente invención incluyen los descritos en la patente de Estados Unidos N°. 4.681.811 en la columna 5 líneas 33 a 58.
- 15 Los poliácidos como agentes de curado para materiales que contienen el grupo funcional epoxi son bien conocidos en la técnica. Ejemplos de poliácidos apropiados para su uso como agentes de curado en las composiciones de revestimiento protector de la presente invención incluyen los descritos en la patente de Estados Unidos N°. 4.681.811 en la columna 6 línea 45 hasta la columna 9 línea 54.
- 20 Los polioles, es decir, un material que presenta una media de dos o más grupos hidroxilo por molécula, se pueden usar como agentes de curado para materiales que contienen grupo funcional de NCO y anhídridos y ésteres y se conocen bien en la técnica. Ejemplos de dichos polioles incluyen los que se describen en la patente de Estados Unidos N°. 4.046.729 en la columna 7 línea 52 hasta la columna 8 línea 9; columna 8 línea 29 hasta la columna 9 línea 66; y en la patente de Estados Unidos N°. 3.919.315 en la columna 2 línea 64 hasta la columna 3 línea 33.
- 25 También se pueden usar poliaminas como agentes de curado para materiales que contienen grupo funcional NCO y para carbonatos y ésteres sin impedimentos estérico y se conocen bien en la técnica. Ejemplos de poliaminas apropiadas para su uso en las composiciones de revestimiento protector que se pueden usar en la presente invención incluyen las descritas en la patente de Estados Unidos 4.046.729 en la columna 6 línea 61 hasta la columna 7 línea 26; y en la patente de Estados Unidos N°. 3.799.854 en la columna 3 líneas 13 a 50.
- 30 Cuando se desea, se pueden usar mezclas apropiadas de agentes de curado. Además, las composiciones de revestimiento protector usadas en la presente invención se pueden formular como composición de un componente cuando se mezcla un agente de curado, tal como una resina de aminoplasto y/o un compuesto de isocianato en forma de bloques tal como los descritos anteriormente, con otros componentes de la composición. La composición de un componente puede ser estable al almacenamiento según es formulada. De manera alternativa, dichas composiciones se pueden formular en forma de composición de dos componentes en las que, por ejemplo, se puede añadir un agente de curado de poliisocianato tal como los descritos anteriormente a una mezcla pre-conformada de los otros componentes de composición justo antes de la aplicación. La mezcla pre-conformada puede comprender agentes de curado por ejemplo, resinas de aminoplasto y/o compuestos de isocianato en forma de bloques tales como los descritos anteriormente.
- 35 En determinadas realizaciones, generalmente la resina formadora de película se encuentra presente en la composición de revestimiento protector en una cantidad mayor de aproximadamente 30 por ciento en peso, tal como mayor de aproximadamente 40 % en peso y menor de 90 % en peso, estando basado el porcentaje en peso en el peso total de sólidos de la composición. Por ejemplo, el porcentaje en peso de la resina puede estar entre 30 y 90 por ciento en peso. Cuando se usa un agente de curado, generalmente se encuentra presente en una cantidad de hasta 70 % en peso, típicamente entre 10 y 70 % en peso; este porcentaje en peso está basado también en el peso total de sólidos de la composición de revestimiento.
- 40 Las composiciones de revestimiento protector usadas en la presente invención se pueden formar a partir de resinas formadoras de película que son líquidas, es decir, sistemas de base acuosa o basados en disolventes. Diluyentes apropiados incluyen disolventes orgánicos, agua y/o mezclas de agua/disolventes orgánicos. Los disolventes orgánicos en los cuales se pueden dispersar las composiciones de revestimiento protector incluyen, por ejemplo, alcoholes, cetonas, hidrocarburos aromáticos, éteres de glicol, ésteres y sus mezclas. De manera general, el diluyente se encuentra presente en cantidades que varían de 5 a 80 % en peso basado en el peso total de la composición, tal como de 30 a 50 %.
- 45 Las composiciones de revestimiento protector usadas en la presente invención también pueden comprender ingredientes opcionales tales como los que se conocen en la técnica de los revestimientos de superficie de formulación. Dichos ingredientes opcionales pueden comprender, por ejemplo, agentes tensioactivos, agentes de control de flujo, agentes tixotrópicos, sustancias de relleno, agentes anti-formación de gas, co-disolventes orgánicos, catalizadores, antioxidantes, estabilizadores de luz, absorbedores de UV y otras sustancias auxiliares habituales. Se pueden usar cualesquiera aditivos conocidos en la técnica, sin problemas de compatibilidad, con tal de que la capa de revestimiento resultante depositada a partir de la composición no sea de cobertura como se ha comentado anteriormente. Ejemplos no limitantes de los presentes materiales se describen en las patentes de Estados Unidos Nos. 4.220.679; 4.403.003; 4.147.769 y 5.071.904. En determinados casos, cada uno de los ingredientes opcionales pueden estar presentes con problemas, con tal de que la capa de revestimiento resultante depositada a partir de la
- 55

composición no sea de cubrición como se ha comentado anteriormente. Ejemplo no limitantes de estos materiales se describen en las patentes de Estados Unidos Nos. 4.220.679; 4.403.003; 4.147.769 y 5.071.904, que se incorporan en el presente documento por referencia. En determinados casos, cada uno de los ingredientes opcionales puede estar presente en cantidades tan bajas como 0,01 % en peso y tan elevadas como 2,0 % en peso. Normalmente, la cantidad total de los ingredientes opcionales varía de 0,01 a 25 % en peso, basándose en el peso total de la composición.

En determinadas realizaciones, la composición de revestimiento protector puede además comprender un pigmento de efecto óptico. Según se usa en el presente documento, la expresión "pigmento de efecto óptico" se refiere a pigmentos usados para modificar las características ópticas de la capa de revestimiento. Ejemplos no limitantes de los pigmentos de efecto óptico apropiados incluyen pigmentos basados en mica, pigmentos basados en borosilicato, cristales de oxocloruro de bismuto, pigmentos basados en aluminio, escamas de cristal líquido o sus combinaciones. La cantidad de dicho pigmento de efecto óptico presente en la composición de revestimiento protector no se encuentra particularmente limitada, con tal de que la capa de revestimiento resultante depositada a partir de la composición no sea de cubrición como se ha descrito anteriormente.

Además, en determinadas realizaciones, la capa que no es de cubrición y que imparte color se deposita sobre una superficie reflectante. Por ejemplo, en determinadas realizaciones, la capa que no es de cubrición y que imparte color se deposita sobre una superficie que comprende una material reflectante que presenta una reflectancia total de al menos 30 %, tal como al menos 40 %. "Reflectancia total" se refiere en el presente documento a la proporción de luz reflejada desde un objeto con respecto a la luz incidente que impacta con el objeto en el espectro visible que integra sobre todos los ángulos de visión. "Espectro visible" se refiere en el presente documento a la parte del espectro electromagnético entre las longitudes de onda de 400 a 700 nanómetros. "Ángulo de visión" se refiere en el presente documento al ángulo existente entre el rayo de visión y la normal a la superficie en el punto de incidencia. los valores de reflectancia descritos en el presente documento se determinan usando un Espectrofotómetro Minolta CM-3600d con el procedimiento descrito en la sección de los Ejemplos.

En determinadas realizaciones, el material reflectante comprende una substrato tal como, por ejemplo, aluminio pulido, acero laminado en frío, metal revestido de cromo o metal depositado a vacío sobre plástico, entre otros. En otras realizaciones, el material reflectante puede comprender una superficie previamente revestida que, por ejemplo, puede comprender una capa de revestimiento de base depositada a partir de la composición de revestimiento, tal como por ejemplo una capa de revestimiento de base metálica de plata, un capa de revestimiento de base metálica coloreada o una capa de revestimiento de base de color blanco, entre otras.

Dichas capas de revestimiento de base pueden depositarse a partir de la composición formadora de película de revestimiento de base que, por ejemplo, puede incluir cualquiera de las resinas formadoras de película descritas previamente usadas en la composición de revestimiento protector descrita anteriormente. Por ejemplo, la composición formadora de película del revestimiento de base puede comprender un aglutinante resinoso y uno o más pigmentos que actúan como colorante. Aglutinantes resinosos útiles son polímeros acrílicos, poliésteres, incluyendo alquidas y poliuretanos, tal como cualquiera de los descritos anteriormente con detalle. Los aglutinantes resinosos para el revestimiento de base, por ejemplo, pueden comprender materiales basados en disolventes orgánicos o composiciones de revestimiento basadas en agua.

Como se aprecia, la composición de revestimiento de base puede contener pigmentos como colorantes. Pigmentos apropiados para la composición de revestimiento de base incluyen, por ejemplo, pigmentos metálicos, que incluyen escamas de aluminio, escamas de cobre o de bronce y mica revestida con óxido de metal; pigmentos de color no metálico, tales como dióxido de titanio, óxido de hierro, óxido de cromo, cromato de plomo y negro de carbono; así como también pigmentos orgánicos, tales como, por ejemplo, azul de ftalocianina y verde de ftalocianina.

Ingredientes opcionales apropiados para la inclusión en la composición de revestimiento de base incluyen los que son bien conocidos en la técnica de la formulación de revestimientos de superficie, tal como los materiales descritos anteriormente. El contenido de sólidos de la composición de revestimiento de base con frecuencia, de manera general, varía de 15 a 60 % en peso, o de 20 a 50 % en peso.

La composición de revestimiento de base se puede aplicar a un substrato por medio de cualquier técnica de revestimiento convencional tal como cepillado, pulverización, inmersión o fluido entre otras. Se pueden usar las técnicas de pulverización normales y el equipamiento para pulverización con aire, pulverización sin aire y pulverización electrostática, bien en procedimientos manuales o automáticos. Durante la aplicación del revestimiento de base al substrato, con frecuencia el espesor de película del revestimiento de base formado sobre el substrato varía de 0,1 a 5 milésimas de pulgada (de 2,5 a 127 micrómetros) o de 0,1 a 2 milésimas de pulgada (de 2,5 a 50,8 micrómetros).

Tras formar la película del revestimiento de base sobre el substrato, se puede curar el revestimiento de base o de manera alternativa se puede someter a una etapa de secado en la cual se extrae el disolvente fuera de la película de revestimiento de base por medio de calentamiento o un período de secado al aire antes de la aplicación posterior de las composiciones de revestimiento. Las condiciones de secado apropiadas dependen de la composición de revestimiento de base particular, y de la humedad ambiental si la composición es de base acuosa, pero con

frecuencia, un tiempo de secado de 1 a 15 minutos a una temperatura de 75° a 200 °F (de 21 °C a 93 °C) resulta apropiado.

5 Haciendo de nuevo referencia a la capa de revestimiento que no es de cubrición y que imparte color, las partículas que imparte color incluidas en la composición de revestimiento protector a partir de las cuales dicha capa es depositada pueden, en determinadas realizaciones, dispersarse de forma estable en un medio acuoso. En las presente realizaciones, dicha composición de revestimiento protector se puede preparar (a) proporcionando las partículas que imparten color descritas anteriormente, (b) mezclando las partículas que imparten color con (1) uno o más monómeros insaturados etilénicamente polimerizables; o (2) una mezcla de uno o más monómeros insaturados polimerizables con uno o más polímeros; o (3) uno o más polímeros, para formar una mezcla; (c) sometiendo la mezcla a condiciones de elevada cizalladura de tensión en presencia de un medio acuoso para que la mezcla forma partículas dando lugar a micro-partículas; y (d) de manera opcional, polimerizar dichos monómeros insaturados etilénicamente bajo condiciones de polimerización de radicales libres.

15 En determinadas realizaciones, las partículas que imparten color se encuentran presentes en dichas dispersiones acuosas en una cantidad de al menos 0,1 % en peso, o al menos 5 % en peso o al menos 10 % en peso, basado en el peso de los sólidos totales presentes en la dispersión. De igual forma, las partículas que imparten color pueden estar presentes en dichas dispersiones acuosas en una cantidad de hasta 50 % en peso, o hasta 40 % en peso o hasta 35 % en peso, basado en el peso de sólidos totales presentes en la dispersión. La cantidad de partículas que imparten color presentes en dichas dispersiones acuosas puede variar entre cualesquiera combinaciones de los valores citados, incluidos los valores citados.

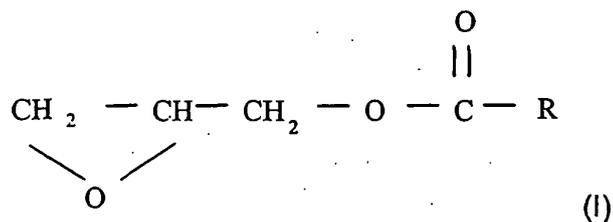
20 En determinadas realizaciones, la dispersión acuosa se prepara mezclando, de manera opcional en presencia de un medio acuoso, las partículas que imparten color con (1) uno o más monómeros insaturados etilénicamente polimerizables; y/o (2) una mezcla de uno o más monómeros insaturados polimerizables con uno o más polímeros; y/o (3) uno o más polímeros, para formar una mezcla. Posteriormente, se somete la mezcla a condiciones de elevada tensión de cizalladura (descritas con detalle a continuación) en presencia de un medio acuoso para que la mezcla forme partículas dando lugar a micro-partículas. Si se encuentran presentes, los monómeros insaturados etilénicamente se pueden posteriormente polimerizar en condiciones de radicales libres como se describe a continuación.

30 En dichas dispersiones acuosas, generalmente, el medio acuoso en el que se dispersan las partículas que imparten color es exclusivamente agua. No obstante, para algunos sistemas de polímero y/o de monómero, puede resultar deseable incluir también una cantidad pequeña de un disolvente orgánico inerte que pueda contribuir a rebajar la viscosidad del polímero objeto de dispersión. En determinadas realizaciones, la cantidad de disolvente orgánico presente en la dispersión acuosa es menor de 20 % en peso, tal como menor de 10 % en peso, o, en algunas realizaciones, menor de 5 % en peso, o menor de 2 % en peso, basado en el peso total de la dispersión. Por ejemplo, si la fase orgánica presenta una viscosidad de Brookfield mayor que 1000 centipoise a 25 °C o una viscosidad de W Gardner Holdt, se puede usar algún disolvente. Ejemplos de disolvente apropiados que se pueden incorporar incluyen, pero sin limitarse a, monobutil éter de propilenglicol, monohexil éter de etilenglicol, monobutil éter de etilenglicol, n-butanol, alcohol bencílico y licores minerales.

40 Cuando se incluyen, los monómeros insaturados etilénicamente polimerizables pueden incluir cualesquiera de los monómeros insaturados etilénicamente, incluyendo monómeros de vinilo conocidos en la técnica. Ejemplos no limitantes de monómeros útiles que contienen un grupo funcional de ácido carboxílico insaturado etilénicamente incluyen ácido (met)acrílico, acrilato de beta-carboxietilo, ácido acriloxipropiónico, ácido crotónico, ácido fumárico, ésteres de monoalquilo de ácido fumárico, ácido maleico, ésteres de monoalquilo de ácido maleico, ácido itacónico, ésteres de monoalquilo de ácido itacónico y sus mezclas. Según se usa en la presente memoria, se pretende que el término "(met)acrílico" y los términos derivados del mismo incluyan tanto acrílico como metacrílico.

45 Ejemplos no limitantes de otros monómeros insaturados etilénicamente útiles libres de grupos funcionales de ácido carboxílico incluyen ésteres de alquilo de ácidos (met)acrílicos, por ejemplo (met)acrilato de etilo, (met)acrilato de metilo, (met)acrilato de butilo, (met)acrilato de 2-etilhexilo, (met)acrilato de 2-hidroxietilo, (met)acrilato de hidroxipropilo, (met)acrilato de hidroxibutilo, (met)acrilato isobornilo, (met)acrilato de laurilo y di(met)acrilato de etilenglicol, compuestos aromáticos de vinilo tales como estireno y vinil tolueno; (met)acrilamidas tales como N-butoximetil acrilamida; acrilonitrilo; ésteres de dialquilo de ácidos maleico y fumárico; y haluros de vinilo y vinilideno; acetato de vinilo; éteres de vinilo; éteres de alilo; alcoholes de alilo, sus derivados y sus mezclas.

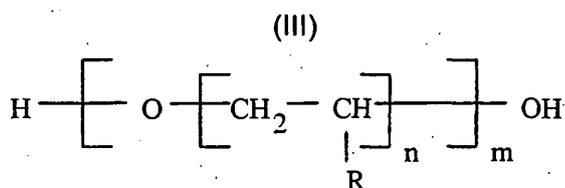
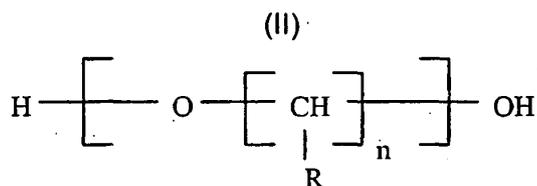
55 Los monómeros insaturados etilénicamente pueden incluir monómeros funcionales de beta-hidroxi éster, insaturados etilénicamente, tales como los descritos a partir de la reacción de un monómero funcional de ácido insaturado etilénicamente, tal como un ácido monocarboxílico, por ejemplo, ácido acrílico, y un compuesto epoxi que no participa en la polimerización iniciada por radicales libres con el monómero de ácido insaturado. Ejemplos de dichos compuestos epoxi son éteres de glucidilo y ésteres. Éteres de glucidilo apropiados incluyen éteres de glucidilo de alcoholes y fenoles tales como éter de butilo y glucidilo, éter de glucidilo y octilo, éter de fenilo y glucidilo y similares. Compuestos epoxi apropiados incluyen los que tienen la siguiente estructura (I):



5 en la que R es un radical de hidrocarburo que contiene de 4 a 26 átomos de carbono. Ésteres de glucidilo apropiados incluyen los que se encuentran disponibles comercialmente en Shell Chemical Company con el nombre de CARDURA E y en Exxon Chemical Company con el nombre comercial de GLYDEXX-10. De manera alternativa, se pueden preparar los monómeros funcionales de beta-hidroxi éster a partir de un monómero funcional de epoxi etilénicamente insaturado, por ejemplo (met)acrilato de glucidilo y éter de alilo y glucidilo, y un ácido carboxílico saturado, tal como ácido monocarboxílico saturado por ejemplo ácido isosteárico.

10 Como se ha comentado previamente, las partículas que imparten color también se mezcla con uno o más polímeros. Polímeros apropiados incluyen, sin limitación, los que se han descrito previamente con respecto a las resinas formadoras de película comentadas anteriormente. Otros polímeros útiles pueden incluir poliamidas, tales como acrilamida, metacrilamida, N-alquilacrilamidas y N-alquilmetacrilamidas.

15 También se pueden usar poliéteres para preparar la dispersión acuosa de partículas que imparten color que se pueden usar en determinadas realizaciones de la presente invención. Ejemplos de polímeros de poliéter apropiados pueden incluir, por ejemplo, polioles de poliéter tales como poli(polioles de éter de alquileo) que presentan las fórmulas (II) o (III) siguientes:



20 en las que el sustituyente R es hidrógeno o un grupo alquilo inferior que contiene de 1 a 5 átomos de carbono incluyendo sustituyentes mixtos, y n presenta un valor que varía de 2 a 6 y m presenta un valor que varía de 8 a 100 o más. Poli(polioles de éter de alquileo) ejemplares incluyen poli(oxitetrametilen)glicoles, poli(oxitetraetilen)glicoles, poli(oxi-1,2-propilen)glicoles y poli(oxi-1,2-butilen)glicoles.

25 También son útiles poli(polioles de éter) a partir de la oxialquilación de varios polioles, por ejemplo, glicoles tales como etilenglicol, 1,6-hexanodiol, bisfenol A y similares, u otros polioles superiores tales como trimetilolpropano, pentaeritritol y similares. Se pueden preparar polioles de funcionalidad superior que se pueden utilizar como se indica, por ejemplo, por medio de oxialquilación de compuestos tales como sacarosa o sorbitol. Un procedimiento de oxialquilación comúnmente usado es la reacción de un poliol con un óxido de alquileo, por ejemplo, óxido de propileno o de etileno, en presencia de un catalizador ácido o básico. Ejemplos específicos de polímeros incluyen los comercializados con los nombres de TERATHANE y TERACOL, disponibles en E. I. Du Pont de Nemours and Company, Inc.

30 Procedimientos apropiados para homo- y co-polimerizar monómeros insaturados etilénicamente y/o otros monómeros polimerizables de adición y polímeros pre-conformados resultan bien conocidos por los expertos en la técnica de síntesis de polímeros y su discusión adicional no se considera necesaria a la vista de la presente divulgación. Por ejemplo, la polimerización de monómeros insaturados etilénicamente se puede llevar a cabo en una solución en volumen de disolvente orgánico o acuosa, tal como benceno o n-hexano, en emulsión, o en una dispersión acuosa. Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology, Vol. 1(1963) en la página 305. La

5 polimerización se puede llevar a cabo por medio de un sistema de iniciador apropiado, incluyendo iniciadores de radicales libres tales como peróxido de benzoilo o azobisisobutironitrilo, iniciación aniónica e iniciación organometálica. El peso molecular se puede controlar por medio de la elección del disolvente o el medio de polimerización, la concentración de iniciador o monómero, la temperatura y el uso de agentes de transferencia de cadena. Si se requiere información adicional, dichos procedimientos de polimerización se describen en Kirk-Othmer, Vol. 1, páginas 203-205, 259-297 y 305-307.

10 De manera general, los polímeros que son útiles en la preparación de la dispersión acuosa de micro-partículas que comprende partículas que imparten color que pueden estar presentes en la composición de revestimiento protector usado en la presente invención pueden presentar un peso molecular medio en peso (Mw) que varía de 1.000 a 20.000, o de 1.100 a 15.000 o de 2.000 a 12.000, según se determina por medio de cromatografía de permeabilidad de gel usando un estándar de poliestireno. Los polímeros apropiados para su uso en la preparación de dichas dispersiones acuosas de partículas que imparten color pueden ser termoestables o termoplásticos.

15 Los polímeros útiles en la preparación de la dispersión acuosa de micropartículas que comprende partículas que imparten color también pueden incluir uno o más materiales típicamente denominados como agentes de reticulación. Agentes de reticulación apropiados incluyen los comentados anteriormente, tales como poliisocianatos y resinas de aminoplasto, entre otros.

20 En determinadas realizaciones, la dispersión acuosa de micropartículas que comprende las partículas que imparten color se prepara mezclando las partículas que imparten color con una mezcla de uno o más monómeros insaturados etilénicamente y polimerizables descritos anteriormente, y uno o más de los polímeros descritos anteriormente. De igual forma, si se desea, se pueden usar mezclas de los poliisocianatos anteriores y resinas de aminoplasto, así como también mezclas de uno o ambos de estos materiales con uno o más polímeros y/o uno o más monómeros insaturados etilénicamente descritos anteriormente.

25 En determinadas realizaciones, la dispersión acuosa de micro-partículas comprende micro-partículas de material compuesto que presentan una primera fase que comprende uno o más monómeros y/o uno o más polímeros previamente descritos (y, si se usa, disolvente orgánico), y una segunda fase que comprende las partículas que imparten color.

30 Según se usa en el presente documento, la expresión "micropartícula de material compuesto" significa una combinación de dos o más materiales diferentes. Las partículas formadas a partir de los materiales generalmente presentan una dureza en su superficie que es diferente de la dureza de las partes internas de la partícula que se encuentra bajo su superficie. De manera más específica, la superficie de la partícula se puede modificar de cualquier manera conocida en la técnica, incluyendo, pero sin limitarse a, variación química o física de sus características de superficie usando técnicas conocidas en la técnica.

35 Por ejemplo, se puede formar una partícula a partir de un material principal que se encuentra revestido, enfundado o encapsulado con uno o más materiales secundarios de Wypych. Handbook of Fillers, 2º Ed. (1999) páginas 15-202.

40 Uno o más monómeros y/o uno o más polímeros pueden estar presentes en la dispersión acuosa en una cantidad de al menos 10 % en peso, tal como al menos 20 % en peso, o, en algunas circunstancias, al menos 30 % en peso, basado en el peso total de sólidos presentes en la dispersión. De igual forma, uno o más monómeros y/o uno o más polímeros pueden estar presentes en la dispersión en una cantidad de hasta 80 % en peso, tal como hasta 70 % en peso o, en algunas realizaciones, hasta 60 % en peso, basado en el peso total de sólidos presentes en la dispersión. La cantidad de uno o más monómeros y/o de uno o más polímeros presentes en la dispersión puede variar entre cualesquiera combinaciones de los presentes valores incluidos los intervalos citados.

45 Como se ha comentado anteriormente, los procedimientos conocidos para la preparación de partículas que imparten color de material compuesto emplean de forma convencional técnicas de polimerización en emulsión en las que los monómeros se polimerizan en presencia de partículas de tamaño nanométrico y/o partículas que imparten color para formar una dispersión estable de micro-partículas de material compuesto. De manera general, dichos monómeros pueden comprender niveles relativamente elevados de monómeros hidrófilos, por ejemplos monómeros que contienen un grupo de ácido carboxílico, así como niveles relativamente elevados de tensioactivos hidrófilos o dispersantes. La naturaleza hidrófila de dichas dispersiones, si se encuentran incluidas en la composición de revestimiento, puede afectar de manera negativa a la resistencia a la humedad o puede conferir sensibilidad al agua no deseada. La dispersión acuosa de micro-partículas que comprende partículas que imparten color de la presente invención puede minimizar o eliminar de forma conjunta los efectos negativos anteriormente mencionados debido a que el sistema de aglutinante (es decir, polímero y tensioactivo, si hay alguno) típicamente presenta un valor ácido menor o igual que 40 mg KOH/gramo de sistema de aglutinante, o menor o igual que 30 mg de KOH/gramo de sistema de aglutinante, o menor o igual que 20 mg de KOH/gramo de sistema de aglutinante.

55 En determinadas realizaciones, se prepara la dispersión acuosa de las micro-partículas que comprende las partículas que imparten color, posteriormente las partículas que imparten color se mezclan con uno o más monómeros polimerizables y/o uno o más polímeros comentados anteriormente, sometiendo la mezcla a condiciones de elevada cizalladura de tensión en presencia de un medio acuoso con el fin de que la mezcla forme

partículas para dar lugar a micro-partículas. La elevada cizalladura de tensión se puede conseguir por medio de cualesquiera técnicas de elevada cizalladura de tensión bien conocidas en la técnica.

5 Según se usa en la presente memoria, la expresión "condiciones de elevada cizalladura de tensión" se entiende que incluyen no solo técnicas de elevada tensión, tal como por medio de técnicas de impacto líquido-líquido comentadas con detalle a continuación, sino también cizalladura a alta velocidad a través de medios mecánicos. Debe entenderse que, si se desea, se puede utilizar cualquier modo de aplicación de la tensión a la mezcla, con tal de que se aplique la suficiente tensión con el fin de lograr la formación de partículas de la mezcla y la distribución de tamaño de partícula de requisito.

10 La mezcla se puede someter a la tensión apropiada por medio del uso de un dispositivo de emulsión de MICROFLUIDIZER® que se encuentra disponible en Microfluidics Corporation en Newton, Massachusetts. El dispositivo de emulsión de impacto de alta presión de MICROFLUIDIZER® se describe con detalle en la patente de EE.UU. Nº. 4.533.254, que se incorpora por referencia. El dispositivo consiste en una bomba de alta presión (de hasta aproximadamente $1,4 \times 10^5$ kPa (20.000 psi)) y una cámara de interacción en la que tiene lugar el emulsionado. La bomba obliga a la muestra, típicamente en medio acuoso, a pasar al interior de la cámara donde se divide en al menos dos corrientes que pasan a velocidad muy elevada a través de al menos dos rendijas y experimentan choque, dando lugar a la formación de partículas pequeñas, es decir, la mezcla "forma partículas". De manera general, se hace pasar la mezcla de pre-emulsión a través del dispositivo de emulsión a una presión de entre aproximadamente $3,5 \times 10^4$ y aproximadamente 1×10^5 kPa (de 5.000 a 15.000 psi). Los pases múltiples pueden dar lugar a una tamaño de partícula medio más pequeño y a un intervalo más estrecho para la distribución de tamaño de partícula: Cuando se usa el dispositivo de emulsión de MICROFLUIDIZER® anteriormente mencionado, se aplica tensión por medio de impacto líquido-líquido como se ha descrito. Como se ha comentado anteriormente, se pueden utilizar otros modos de aplicación de tensión a la mezcla de pre-emulsionado, con tal de que se aplique suficiente tensión para lograr la distribución de tamaño de partícula de requisito. Por ejemplo, una forma alternativa de aplicar tensión sería mediante el uso de energía de ultrasonidos.

25 Tensión se define como fuerza por unidad de área. Aunque el mecanismo preciso por el cual el dispositivo de emulsionado MICROFLUIDIZER® ejerce tensión sobre la mezcla de pre-emulsionado con el fin de dar lugar a la formación de partículas no se comprende en su totalidad, desde el punto de vista teórico se piensa que la tensión es ejercida en más de una forma. Se piensa que una forma de ejercer la tensión es mediante cizalladura, es decir, la fuerza es tal que una capa o plano se mueve en paralelo con respecto a un plano paralelo adyacente. La tensión también puede ejercerse a partir de todos los lados como un volumen, tensión de compresión. En este caso, la tensión se podría ejercer sin cizalladura alguna. Otra forma de producir tensión intensa es mediante cavitación. La cavitación tiene lugar cuando la presión dentro de un líquido se reduce lo suficiente para provocar la vaporación. La formación y el colapso de las burbujas de vapor tienen lugar de forma violenta durante un período de tiempo reducido y genera una tensión intensa. Aunque no se pretende quedar avalado por teoría alguna, se piensa que tanto la cizalladura como la cavitación contribuyen a producir la tensión que da lugar a que la mezcla de pre-emulsionado forme partículas.

40 Como se ha comentado anteriormente, en varias realizaciones de la presente invención, las partículas que imparte color se pueden mezclar con uno o más monómeros insaturados etilénicamente polimerizables, o con uno o más monómeros insaturados etilénicamente polimerizables y uno o más polímeros. Si se emplea cualquiera de los presentes procedimientos, los monómeros insaturados etilénicamente y polimerizables (y los polímeros si se usan) se mezclan con las partículas que imparten color y un medio acuoso para formar una mezcla de pre-emulsión. Posteriormente se somete la mezcla de pre-emulsión a condiciones de elevada tensión como se ha descrito anteriormente para que la mezcla forme partículas dando lugar de este modo a la formación de micro-partículas. Las especies polimerizables dentro de cada partícula se polimerizan posteriormente (es decir, el polímero se forma in situ, típicamente bajo condiciones apropiadas de polimerización por medio de radicales libres como se describe a continuación) bajo condiciones suficientes para producir micro-partículas de material compuesto (presentando cada una primera fase orgánica o una fase polimérica y una segunda fase de partículas que imparten color) que se dispersan de forma estable en el medio acuoso.

50 En algunos casos, un tensioactivo o dispersante puede estar presente para estabilizar la dispersión. Normalmente, el tensioactivo se encuentra presente cuando el componente orgánico referido anteriormente se mezcla en el medio acuoso antes de la formación de las micro-partículas. De manera alternativa, se puede introducir el tensioactivo en el medio en un momento justo antes de que se hayan formado las micro-partículas.

55 Los tensioactivos aniónicos, catiónicos y no iónicos resultan apropiados para su uso en la preparación de dichas dispersiones acuosas. Otros materiales bien conocidos por los expertos en la técnica también resultan apropiados para su uso en la presente memoria. De manera general, se usan tensioactivos tanto iónicos como no iónicos juntos y la cantidad de tensioactivo puede variar de aproximadamente 1 a aproximadamente 10 por ciento, típicamente menos de 2 por ciento, basado en los sólidos totales presentes en la dispersión acuosa.

Debe entenderse que, la cantidad de tensioactivo necesaria para producir una dispersión estable de micro-partículas con frecuencia se puede minimizar mediante el uso de otros ingredientes que facilitan la estabilidad de la dispersión. Por ejemplo, se puede usar un polímero que contiene funcionalidad de ácido que se puede neutralizar con una amina para formar un polímero dispersable en agua con el fin de dispersar otros ingredientes que incluyen las partículas que imparten color.

Con el fin de llevar a cabo la polimerización de los monómeros insaturados etilénicamente en presencia de las partículas que imparten color (y el polímero, si se usa), típicamente se encuentra presente un iniciador de radicales libres. Se pueden usar iniciadores tanto solubles en agua como solubles en aceite. Ejemplos de iniciadores solubles en agua incluyen peroxodisulfato de amonio, peroxodisulfato de potasio y agua oxigenada. Ejemplos de iniciadores solubles incluyen hidroperóxido de t-butilo, peróxido de dilaurilo y 2,2'-azobis(isobutironitrilo). De manera general, la reacción se lleva a cabo a una temperatura que varía de 20° a 80° C. La polimerización se puede llevar a cabo en un procedimiento discontinuo o continuo. La duración de tiempo necesario para llevar a cabo la polimerización puede variar de 10 minutos a 6 horas, con la condición de que el tiempo sea suficiente para formar un polímero in situ a partir de uno o más monómeros insaturados etilénicamente.

Una vez que se han formado las micropartículas y el procedimiento de polimerización, si es que existe, se ha completado, el producto resultante es una dispersión estable de micro-partículas en un medio acuoso que pueden contener alguno disolvente orgánico. Parte o la totalidad del disolvente orgánico se puede retirar por medio de destilación a presión reducida a una temperatura de menos que 40 °C. Por "dispersión estable" se entiende que las micro-partículas no se depositan, no coagulan ni flocculan en reposo.

En determinadas realizaciones, la presente invención va destinada a un artículo que tiene una capa de revestimiento que no es de cubrición y que imparte color depositada sobre el mismo, en el que la capa de revestimiento está depositada a partir de una composición de revestimiento protector que comprende una dispersión acuosa de micro-partículas que comprende partículas que imparten color que tienen un brillo máximo de aproximadamente 10 %, en el que la dispersión acuosa de micro-partículas se prepara por medio de cualquiera de los procedimientos anteriormente descritos.

Debe entenderse que la dispersión acuosa de micro-partículas que comprenden partículas que imparten color puede ser el componente principal formador de película de dichas composiciones de revestimiento, o, de manera alternativa, dichas composiciones pueden también incluir un sistema de aglutinante resinoso que comprende uno o más polímeros formadores de película que pueden o no incluir grupos funcionales reactivos, y/o, si resulta apropiado, un agente de curado que presente grupos funcionales reactivos con los del polímero formador de película. Como se ha mencionado anteriormente, uno o más polímeros, o uno o más polímeros formados in situ por medio de polimerización de uno o más monómeros usados en la preparación de las micro-partículas, puede contener grupos funcionales reactivos. Dichos polímeros que presentan grupos reactivos se encuentran disponibles para la reacción, con un agente de reticulación, por ejemplo, con un aminoplasto o poliisocianato incluido en la fase orgánica de la micro-partícula, o para la reacción con cualquiera de los agentes de reticulación, es decir, de curado (descritos anteriormente) incluidos en la composición de revestimiento.

Debe entenderse que la cantidad de dispersión acuosa de micro-partículas que comprende las partículas que imparten color presente en las composiciones de revestimiento protector puede variar ampliamente dependiendo de una variedad de factores, por ejemplo, el color final deseado, el procedimiento de curado usado, las propiedades de comportamiento de revestimiento deseadas, etc. Por ejemplo, la dispersión acuosa de micro-partículas que comprende partículas que imparten color puede esta presente en la composición de revestimiento en una cantidad tan reducida como 0,5 % en peso (por ejemplo cuando se usa como paste de tinte de pigmento) y tan elevada como 100 % en peso (por ejemplo, cuando se usa como la propia composición de revestimiento).

En determinadas realizaciones, la dispersión acuosa de micro-partículas que comprende las partículas que imparten color se puede preparar (a) proporcionando las partículas que imparten color descritas anteriormente; (b) mezclando en presencia de un disolvente orgánico (descrito anteriormente) las partículas que imparten color con uno o más polímeros dispersables en agua y basados en disolvente; (c) sometiendo la mezcla a condiciones de elevada cizalladura de tensión, tal como cualesquiera procedimientos de tensión de cizalladura descritos anteriormente, en presencia de un medio acuoso, como se ha descrito anteriormente, para formar micro-partículas de material compuesto dispersadas en el medio acuoso. Las micro-partículas de material compuesto tienen una primera fase que comprende uno o más polímeros dispersables en agua y basados en disolvente y, de manera opcional, el disolvente orgánico, y una segunda fase que comprende las partículas que imparten color.

Ejemplos no limitantes de disolventes orgánicos apropiados pueden incluir éteres de glicol, tales como butil carbitol, éter de propilenglicolmonobutilo, etilenglicolmonobutilo; alcoholes, tales como butanol, a-etilhexanol, alcohol tridecílico; cetonas, tales como metil isobutil cetona, metilpropil cetona; ésteres, tales como acetato de butilo; hidrocarburos aromáticos, tales como xileno y tolueno; e hidrocarburos alifáticos tales como heptano.

Uno o más polímeros dispersables en agua y basados en disolvente apropiados para su uso en las realizaciones descritas de forma inmediatamente anterior, son cualquier variedad de polímeros que sean dispersables, solubles o emulsionables en un medio acuoso, dichos polímeros pueden comprender cualquier variedad de grupos hidrófilos,

por ejemplo, grupos hidroxilo, grupos amino, grupos de ácido carboxílico o mezclas de dichos grupos hidrófilos. dichos grupos hidrófilos pueden estar presentes sobre el polímero en una cantidad suficiente para dar lugar al polímero dispersable, soluble o emulsionable en un medio acuoso. Los polímeros se pueden obtener de forma que sean dispersables en medio acuoso bien sin son suficientemente hidrófilos, o por medio de neutralización o solución con un ácido o base para facilitar la dispersión.

Se pueden usar las composiciones de revestimiento protector de la presente invención para formar una única capa que no es de cubrición que imparte color; o, en algunas realizaciones, las composiciones de revestimiento protector pueden formar una capa de un sistema de multi-capas, que incluye una capa de revestimiento transparente depositada sobre la capa que no es de cubrición que imparte color. Como resultado de ello, la presente invención también va destinada a revestimientos multi-capas que comprenden (a) una capa que no es de cubrición que imparte color depositada a partir de una composición de revestimiento protector que comprende partículas que imparten color que tiene un brillo máximo de 10 % y una resina formadora de película; y (b) una capa de revestimiento transparente depositada sobre la capa que no es de cubrición que imparte color.

La capa de revestimiento transparente se puede depositar a partir de una composición que comprende cualesquiera de las resinas formadoras de película descritas anteriormente y se puede aplicar sobre la capa que no es de cubrición que imparte color con el fin de impartir propiedades de profundidad y/o protectoras adicionales a la superficie que existe por debajo. Los aglutinantes resinosos para el revestimiento de base pueden ser materiales orgánicos basados en disolvente o composiciones de revestimiento basadas en agua. Ingredientes opcionales apropiados para la inclusión en la composición de revestimiento transparente incluyen los que se conocen bien en la técnica de formulación de revestimientos superficiales de formulación, tal como los materiales descritos anteriormente. La composición de revestimiento transparente se puede aplicar a un sustrato por medio de cualquier técnica de revestimiento convencional tal como cepillado, pulverización, inmersión o flujo entre otras.

La presente invención también va destinada a una sistema de revestimiento multi-capas que comprende (a) una capa de revestimiento de base depositada a partir de una composición formadora de película que comprende un aglutinante resinoso y un pigmento; (b) una capa que no es de cubrición y que imparte color depositada sobre al menos una parte de la capa de revestimiento de base, en el que la capa que no es de cubrición que imparte color se deposita a partir de una composición de revestimiento protector que comprende (i) partículas que imparten color que tienen un brillo máximo de 10 %; y (ii) una resina formadora de película; y (c) una capa de revestimiento transparente depositada sobre al menos una parte de la capa que no es de cubrición y que imparte color, en la que la capa de revestimiento transparente se deposita a partir de una composición formadora de película que comprende un aglutinante resinoso.

Como se entendería por parte del experto en la técnica, el espesor de la película de revestimiento y las temperaturas de curado y las condiciones para la capa de revestimiento que no es de cubrición y que imparte color dependen del tipo de capa de revestimiento objeto de formación, es decir, una capa sencilla o en forma de capa de un sistema de multi-capas; así como la propia composición de revestimiento, es decir, si es termoestable o termoplástica, si es apta para curado a temperatura ambiente o bajo calor, y, si es termoestable, el tipo de reacción de curado requerida.

Las composiciones de revestimiento protector a partir de las cuales se deposita la capa de revestimiento que no es de cubrición y que imparte color se pueden aplicar por medio de cualquier procedimiento convencional tal como enjuague, cepillado, inmersión, revestimiento de flujo, revestimiento con rodillos, pulverización convencional y pulverización electrostática. Las técnicas de pulverización son las más usadas. Típicamente, el espesor de película para los revestimientos curados es de al menos 0,1 milésimas de pulgada (0,00254 mm) y puede variar entre 0,5 y 5 milésimas de pulgada (de 0,0127 mm a 0,127 mm)

Tras la aplicación, se pueden curar dichas composiciones de revestimiento protector. Se pueden curar varias composiciones de revestimiento a temperatura ambiente, tal como las que presentan un agente de curado de poliisocianato o polianhídrido, o se pueden curar a temperaturas mínimamente elevadas para acelerar el curado. Un ejemplo sería forzar el curado con aire en una superficie de calado inferior a una temperatura de aproximadamente 40 °C a 60 °C, que resulta común en la industria de re-acabado para automoción. Normalmente, las composiciones aptas para curado a temperatura ambiente se preparan en forma de dos (2) sistemas de envase ("2K") en los que el agente de curado ("envase reticulador") se mantiene separado de la resina formadora de película ("envase de resina") que contiene el grupo funcional reactivo. Los envases se combinan por antes de la aplicación.

Las composiciones termoestables aptas para curado tal como las que usan un agente de curado de isocianato en forma de bloques, aminoplasto, fenoplasto, poliepóxido o poliácido se pueden preparar en forma de sistema de un envase ("1K"). Estas composiciones se someten a curado a temperaturas elevadas, típicamente durante 1 a 30 minutos de aproximadamente 250 °F a aproximadamente 450 °F (de 121 °C a 232° C), dependiendo fundamentalmente la temperatura del tipo de sustrato usado. El tiempo de residencia (es decir, el tiempo durante el cual el sustrato se encuentra expuesto a una temperatura elevada para el curado) depende de las temperaturas de curado usadas así como del espesor de película en húmedo de la composición de revestimiento aplicada. Por ejemplo, las partes elastoméricas de para automoción revestidas requieren un tiempo de residencia prolongado a una temperatura de curado menor (por ejemplo, 30 minutos a 250 °F (121 °C)), mientras que los recipientes para bebidas de aluminio revestido requieren un tiempo de residencia muy reducido a una temperatura de curado muy

elevada (por ejemplo, 1 minuto a 375 °F (191 °C)). También se pueden curar los sistemas 1K por medio de exposición a radiación actínica, tal como luz UV o haz de electrones.

5 No debe considerarse que los siguientes ejemplos que ilustran la invención limiten la misma a sus detalles. Todas las partes y porcentajes de los ejemplos, así como también a lo largo de la memoria descriptiva, están en peso a menos que se especifique lo contrario.

Ejemplos

Los ejemplos 1 a 4 describen la preparación de partículas que imparten color que tienen un brillo máximo de 10 %.

Ejemplo 1

10 Se molió Chromothal® Yellow 8GN (disponible en Ciba Geigy Chemicals Corporation, Tarrytown, Nueva York) y se dispersó en un molino Advantis® (disponible en Draisperke, Inc., Mahwah, Nueva Jersey). La tabla 1 explica los componentes y las condiciones de molienda para producir las dispersiones de partículas que imparten color.

15 Para el análisis, se diluyó la dispersión final de partículas que impartían color con acetato de n-butilo. La Tabla 2 lista las propiedades de la dispersión final de partículas que imparten color. Se obtuvo el tamaño de partícula medio principal con un microscopio de transmisión electrónica Philips CM12 (TEM) a 100 kV. Se midió el % de brillo con un instrumento de Byk-Gardner TCS (The Color Sphere) que presentaba un longitud de trayectoria de pocillo de 500 micras.

Ejemplo 2

Se molió y se dispersó un pigmento cian de Heliogen® Blue L 7081 D (disponible en BASF Corporation, Mount Oliver, Nueva Jersey) y posteriormente se analizó como en el Ejemplo 1. Véase Tablas 1 y 2.

20 Ejemplo 3

Se molió y se dispersó un pigmento verde de Monolite® Green 860/Monastrol Green 6 Y (disponible en Avecia) y posteriormente se analizó como en el Ejemplo 1. Véase Tablas 1 y 2.

Ejemplo 4

25 Se molió y se dispersó un pigmento rojo de Irgazin® Red 379 (disponible en Ciba Specialty Chemicals Corporation) y posteriormente se analizó como en el Ejemplo 1. Véase Tablas 1 y 2.

TABLA 1

% de base de molienda (en peso)	Ejemplo 1	Ejemplo 2	Ejemplo 3	Ejemplo 4
Pigmento	8,17	13,24	9,34	9,52
Solsperse® 5000 ¹	0	2,07	0,89	0
Solsperse® 22000 ²	0	0	0	0,94
Zonyl® FSO ³	0,12	0	0	0
Solsperse® 32500 ⁴	0	29,94	41,12	26,35
Dispersante ⁵	10,73	0	0	0
Polímero acrílico de molienda ⁶	30,20	0	0	0
Acetato de n-butilo	37,60	48,86	36,60	37,10
Acetato de Dowanol PM ⁷	13,23	5,89	12,05	0
Tiempo de residencia en el molino (s)	185	55	103	25
Tamaño medio (mm)	0,3	0,3	0,2	0,1

(continuación)

% de base de molienda (en peso)	Ejemplo 1	Ejemplo 2	Ejemplo 3	Ejemplo 4
¹ Disponible comercialmente en Lubrizol Corporation, Wickliffe, Ohio. ² Disponible comercialmente en Lubrizol Corporation, Wickliffe, Ohio. ³ Disponible comercialmente en E.I. DuPont DeNemours, Inc., Wilmington, Delaware. ⁴ Disponible comercialmente en Lubrizol Corporation, Wickliffe, Ohio. ⁵ Un polímero que contiene un grupo de amonio cuaternario preparado como se describe de forma general en la patente de EE.UU. N°. 6.365.666 B, por medio de técnicas de polimerización de radical de transferencia de átomos a partir de los siguientes monómeros en base en peso: 4,7 % de metacrilato de glucidilo, 20,3 % de metacrilato de bencilo, 14,1 % de metacrilato de butilo, 52,3 % de metacrilato de 2-etilhexilo y 7,1 % de metacrilato de hidroxipropilo. El polímero presenta un M(n) de 9505 y un M(w) de 15,445 determinado por medio de cromatografía de permeabilidad de gel usando un estándar de poliestireno. ⁶ Un polímero acrílico iminado con propilen imina preparado por medio de técnicas de polimerización en solución a partir de los siguientes monómeros en base en peso: 29,32 % de estireno, 19,55 % de acrilato de 2-etilhexilo, 19,04 % de metacrilato de butilo, 9,77 % de acrilato de 2-hidroxietilo, 1,86 de ácido metacrílico y 0,59 % de ácido acrílico. ⁷ Disponible comercialmente en Dow Chemical Co., Midland, Michigan.				

TABLA 2

% de base de molienda (en peso)	Ejemplo 1	Ejemplo 2	Ejemplo 3	Ejemplo 4
Tamaño de partícula principal TEM (nm)	100	30	20	40
% de brillo ⁸	9,18	0,13	0,33	0,25
% de Sólidos totales (en peso) ⁹	31,42	38,43	24,9	27,49
% de Pigmento (en peso)	8,92	9,73	8,75	13,05
¹ Porcentaje de brillo a una transmitancia de aproximadamente 17,5 % a la longitud de onda de absorbancia máxima. ² Se ajustaron las dispersiones de partículas que imparten color para obtener estos valores finales de % de pigmento y % de sólidos.				

5 Ejemplos 5 a 8

Los ejemplos 5 a 8 describen la preparación de composiciones de revestimiento protector que comprenden las partículas que imparten color de los Ejemplos 1 a 4 como se muestra en la Tabla 3. Se prepararon todas las composiciones mezclando los componentes en peso en el orden de adición que se muestra en la Tabla 3. Se comenzó el "Envase de Color" con el "Envase de Reticulador" justo antes de la aplicación del sustrato. Se añadió Agente reductor DT885 adicional para el ajuste de la viscosidad.

TABLA 3

Ejemplo	5	6	7	8
"Envase de color"				
Ejemplo 1	8,49	---	---	---
Ejemplo 2	---	6,66	--	---
Ejemplo 3	---	---	10,08	---
Ejemplo 4	---	---	---	11,61
DCU2042 ¹⁰	58,80	58,36	58,39	58,20
DT885 ¹¹	13,40	13,30	13,30	13,26
"Envase de Reticulador"				

(continuación)

Ejemplo	5	6	7	8
DCX61 ¹²	16,63	16,51	16,52	16,46
"Envase de Reticulador"				
DT885	2,67	5,16	1,71	0,47

¹⁰ Revestimiento transparente de secado rápido DCU2042, disponible comercialmente en PPG Industries, Inc. Pittsburgh, PA.
¹¹ Agente reductor DT885, disponible comercialmente en PPG Industries, Inc., Pittsburgh, PA.
¹² Agente de endurecimiento de alto contenido en sólidos DCX61, disponible comercialmente en PPG Industries, Inc. Pittsburgh, PA.

Ejemplos comparativos 9 a 12

5 Se prepararon Ejemplos Comparativos 9 a 12 usando los componentes que se muestran en la Tabla 4. En los ejemplos comparativos, se sustituyó cada dispersión de pigmento de los Ejemplos 5 a 8 por el correspondiente colorante de alto rendimiento. Por ejemplo, en el Ejemplo Comparativo 9, la dispersión de pigmento amarillo del Ejemplo 5 fue una solución de colorante amarillo. Se mantuvieron constantes el pigmento y los sólidos en peso en todos los Ejemplos 5 a 12.

10 Se prepararon todos los ejemplos comparativos mezclando los componentes en peso siguiendo el orden de adición que se muestra en la Tabla 4. Se co-mezcló el "Envase de Color" con el "Envase de Reticulador" justo antes de la aplicación del sustrato. Se añadió agente de reducción DT 885 adicional para el ajuste de viscosidad cuando fue necesario.

TABLA 4

Ejemplos Comparativos	9	10	11	12
"Envase de Color"				
DMX 210 ¹³	5,42	---	---	---
DMX 216 ¹⁴	---	7,43	---	---
DMX 217 ¹⁵	---	---	5,59	---
DMX 212 ¹⁶	---	---	---	5,59
DCU2042	60,48	60,42	60,47	60,47
"Envase de Color"				
DT885	13,78	13,77	13,78	13,78
"Envase de Reticulador"				
DCX 61	17,11	17,09	17,11	17,11
"Envase de reductor"				
DT885	3,21	1,29	3,05	3,05

¹³ Una solución de colorante amarillo disponible comercialmente en PPG Industries, Inc.
¹⁴ Un colorante azul disponible comercialmente en PPG Industries, Inc.
¹⁵ Una solución de colorante verde disponible comercialmente en PPG Industries, Inc.
¹⁶ Una solución de colorante rojo disponible comercialmente en PPG Industries, Inc.

15 Substratos de ensayo

Se determinaron los porcentajes de opacidad de los Ejemplos 5 a 12 reduciendo cada muestra con un rodillo de reducción de alambre calibre 48 (disponible en Paul N. Gardner Co., Inc., Pompano Beach, Florida) sobre una

Forma 1 B de papel Leneta (disponible en The Leneta Company, Nueva Jersey) y midiendo el porcentaje de opacidad usando un Espectrofotómetro Minolta CM-3600d de acuerdo con las instrucciones proporcionadas por el fabricante.

5 Se tomaron las mediciones iniciales del espesor de película seca usando un instrumento Fischerscope MS (Sistema de multi-medición). Se determinó el espesor de película seca reduciendo cada muestra con el mismo rodillo de reducción de alambre de calibre 48 sobre acero laminado en frío. Se escogió la sonda apropiada para medir el espesor de película seca de cada revestimiento.

Se sometieron a curado las reducciones de los Ejemplo 5 a 12 en condiciones ambientales durante 24 horas. La Tabla 5 muestra el porcentaje de opacidad para cada ejemplo a un espesor de película seca específico.

10

TABLA 5

Ejemplo	DFT (milésimas de pulgada)	Porcentaje de Opacidad
Ejemplos Comparativo 9	1,08	12,87
Ejemplo 5	1,10	8,15
Ejemplo Comparativo 12	1,16	48,74
Ejemplo 8	1,07	49,32
Ejemplo Comparativo 11	1,02	34,25
Ejemplo 7	1,00	18,68
Ejemplo Comparativo 10	1,00	21,19
Ejemplo 6	0,98	36,70

15 Se midió el color usando un Espectrofotómetro Minolta CM-3600d con el modelo CIELAB de espacio de color. Se escogieron la fuente de luz solar D65 y un ángulo de 10 °. Se tomaron las lecturas iniciales de color (antes del ensayo de QUV) sobre cada panel de revestido. Se prepararon los presentes paneles revestidos mediante reducción de cada muestra en cada ejemplo con un rodillo de reducción de alambre de calibre 24 (disponible en Paul N., Gardner Co., Inc., Pompano Beach, Florida) sobre un sustrato de aluminio con un millfinish 3105 (disponible comercialmente en ACT Laboratories, Inc.). Se tomaron las mediciones iniciales de espesor de película seca sobre los paneles por medio de medición con un instrumento de Fisherscope MMS (Sistema de multi-medición). Se escogió la sonda apropiada para medir el espesor de película seca de cada revestimiento.

20 Posteriormente, se sometieron a ensayo los paneles revestidos en condiciones aceleradas de alterabilidad a la intemperie usando un Dispositivo de Ensayo de Alterabilidad a la Intemperie Acelerada QUV/se de Q-Panel Lab Products, Canterbury Road 800, Cleveland, Ohio 44145. La fuente de luz usada para todos los paneles fue suministrada por bombillas de UVB-313 nanometros. Se fijó el valor de irradiación en 0,48 wátios/m²/nanometro en la longitud de onda de calibración. Se sometieron todos los paneles a un ciclo de ensayo alternativo de ocho (89 horas de exposición de luz a 70 °C seguido de cuatro (4) de exposición de condensación a 50 °C. Se expusieron los paneles a las presentes condiciones cíclicas durante 750 horas. Trascorridas 750 horas, se retiraron los paneles de la cabina de QUV y se tomaron las mediciones de color sobre cada uno de ellos con el fin de generar el valor de diferencia de color (ΔE^*ab). La Tabla 6 muestra estos resultados. Se agruparon los ejemplos de acuerdo con el correspondiente ejemplo comparativo (que contenía colorantes) para cada tipo de pigmento.

30

TABLA 6

Ejemplo	Espesor de película seca (milésimas de pulgada)	ΔE^*ab tras 750 horas de ensayo QUV
Ejemplos Comparativo 9	0,52	4,13
Ejemplo 5	0,84	2,85
Ejemplo Comparativo 12	0,56	6,25
Ejemplo 8	0,51	0,71
Ejemplo Comparativo 11	0,49	30,04

(continuación)

Ejemplo	Espesor de película seca (milésimas de pulgada)	ΔE^* ab tras 750 horas de ensayo QUV
Ejemplo 7	0,50	7,27
Ejemplo Comparativo 10	0,53	32,65
Ejemplo 6	0,55	2,92

Ejemplos 13 a 16

5 Se prepararon los ejemplos 13 a 16 de la siguiente manera. Se aplicaron mediante pulverización a mano las composiciones de los Ejemplos 6 y 7 sobre paneles de 4x12 pulgadas (10,16 x 30,48 cm) preparados como se muestra a continuación. Los paneles de 4x12 pulgadas (10,16 x 30,48 cm) fueron de tipo APR24711 (acero laminado en frío; ED5000 e-revestimiento; imprimación de GPX) disponibles en ACT Laboratories. Inc.

10 En primer lugar, aplicó a mano una pulverización sobre paneles APR24711. La imprimación fue la imprimación epoxi DP40LF/DP401 LF disponible comercialmente en PPG Industries, Inc. La proporción de mezcla de la imprimación fue de 2 a 1 en volumen por las instrucciones de la hoja de datos técnicos. Se siguieron todos los requisitos de pulverización y secado según lo estipulado por la hoja de datos técnicos. Posteriormente se aplicaron las composiciones del Ejemplo 6 y 7.

15 A continuación, en los Ejemplos 13 y 15, se aplicó a mano una pulverización de una capa de revestimiento de base sobre una imprimación de DP40LF/401. El revestimiento de base de color blanco fue Global D751, disponible comercialmente en PPG Industries, Inc. Se mezcló el revestimiento de base de color blanco con un agente reductor D871 y un activador de revestimiento de base DX57 (ambos disponibles en PPG Industries, Inc.) y se aplicaron y se curaron según las instrucciones de la hoja de datos técnicos.

20 A continuación, se aplicó una capa de revestimiento de base sobre los Ejemplos 6 y 7 de manera que los Ejemplos 6 y 7 sin una capa de revestimiento transparente se pudieran comparar con los Ejemplos 6 y 7 con una capa de revestimiento transparente.

25 Se preparó el revestimiento transparente mezclando DCU2042 (revestimiento transparente disponible comercialmente en PPG Industries, Inc.) con DCX61 (envase de reticulador disponible comercialmente en PPG Industries, Inc.) y se redujo con DT885 (envase de agente reductor disponible comercialmente en PPG Industries, Inc.) a una proporción volumétrica de 4 a 1 a 1. Se aplicó la capa de revestimiento de base y se dejó curar en condiciones ambientales durante 7 días antes del ensayo. Se midió el color inicial como se ha descrito anteriormente, posteriormente se sometieron los paneles a ensayo de QUV como se ha indicado anteriormente. Trascurridas 1000 horas, se retiraron los paneles de la cabina de QUV y se tomaron las mediciones de color sobre cada uno para generar valores de ΔE . La Tabla 7 muestra los resultados.

TABLA 7

Ejemplo	Revestimiento de base blanco D751	Capa de revestimiento transparente DCU2042	ΔE^* ab tras 1000 horas de ensayo QUV
Ejemplo 13	Si	Si	1,32
Ejemplo 14*	Si	No	2,67
Ejemplo 15	Si	Si	0,21
Ejemplo 16*	Si	No	0,83
* ejemplos comparativos			

30

Ejemplo 17A

El presente ejemplo describe la preparación de un dispersante de poliuretano/urea que se usó posteriormente para la forma de la respectiva dispersión acuosa del Ejemplo 18 siguiente. Se preparó el dispersante de poliuretano/urea a

partir de un lote de la mezcla siguiente de ingredientes en las proporciones indicadas:

Ingredientes	Equivalentes	Peso (gramos)
<u>Carga I</u>		
N-metil pirrolidinona		269,8
Metacrilato de hidroxietilo (HEMA)	0,70	91,1
Acido dimetilolpropiónico (DMPA)	3,50	234,7
Fosfito de trifenilo		2,2
Dilaurato de dibutilestaño		2,2
Hidroxitolueno butilado		2,2
<u>Carga II</u>		
Poli(óxido de butileno) ¹⁷	1,40	700,0
<u>Carga III</u>		
Metilen bis(4-ciclohexilisocianato)	8,40	110,4
<u>Carga IV</u>		
Metacrilato de butilo		481,8
<u>Carga V</u>		
Acrilato de butilo		642,5
<u>Carga VI</u>		
Agua desionizada		4263,3
Dimetiletanolamina	1,40	124,7
Dietanolamina	0,70	73,6
Etilendiamina	1,40	42,1
17 Poli(óxido de butileno) que tiene un peso molecular medio expresado en número de 1000		

- 5 Se agitó la Carga I en el matraz a una temperatura de 100 °C hasta que se disolvieron los sólidos. Se añadió la Carga II y se recalentó la mezcla hasta 70 °C. Se añadió la Carga III durante un período de 15 minutos. Se añadió la Carga IV y se mantuvo la mezcla resultante a 90 °C durante 3 horas. Se añadió la Carga V. Se agitó la Carga VI en un matraz por separado y se calentó hasta 70 °C. Se añadió el producto de reacción de las Cargas I, II, III, IV y V a la Carga VI y se enfrió la mezcla resultante hasta temperatura ambiente. El producto final fue una emulsión de color blanco con un valor de ácido de 15,2, una viscosidad de Brookfield de 800 centipoise (huso #3 a 60 rpm) a pH de 7,4, y el contenido de sustancias no volátiles de 28,4 % medido a 110 °C durante una hora.

Ejemplo 17B

- 10 El presente ejemplo describe la preparación de un dispersante acrílico que posteriormente se usó para formar la respectiva dispersión de pigmento del Ejemplo 17C. Se preparó el dispersante acrílico a partir de un lote de la siguiente mezcla de ingredientes en las proporciones indicadas:

Ingredientes	Peso (gramos)
Carga I	
Magnesol	20,0
Tolueno	120,0
Carga II	
2,2'-dipiridilo	7,5
Polvo de cobre (0)	6,1
Carga III	
Cloruro de para-toluensulfonilo	30,4
Carga IV	
Bencilmacrilato	169,2
Glucidil isopropil éter	20,0
Carga V	
MPEG (550) MA	888,3
Tolueno	250,0

5 Se mezcló la Carga I en un matraz de 2 litros con un agitador de aire, termopar y configuración de destilación azeotrópica. Se calentó la Carga I a reflujo y se sometió el agua a tratamiento azeotrópico. Posteriormente se enfrió la Carga I y se puso bajo atmósfera de nitrógeno.

10 Se añadieron las Cargas II y III en orden al tiempo que se mantenía la atmósfera de nitrógeno. Se añadió la Carga IV a un embudo de adición y se roció con nitrógeno durante 15 minutos antes de la adición. Se añadió la Carga IV al matraz de reacción y se calentó la mezcla con precaución a 70 °C. Cuando el contenido de sólidos alcanzó 60,7 %, se introdujo la Carga V en un embudo de adición y se roció con nitrógeno durante 15 minutos. Se añadió la Carga V a la reacción durante 30 minutos al tiempo que se mantenía a una temperatura de reacción de 70 °C.

Se calentó la mezcla durante 6 horas y posteriormente se enfrió y se agitó durante la noche bajo atmósfera de nitrógeno. Se fluidificó la mezcla de reacción con 500 g de tolueno y posteriormente se filtró a través de una torta de magnesol para retirar el catalizador residual.

15 Se retiró el disolvente a vacío dando lugar a una resina a 98,4 % de sólidos. El peso molecular medio expresado en número (M_n) fue de 7469. El peso molecular medio expresado en peso (M_w) fue de 9212. M_w/M_n fue de 1,2.

Ejemplo 17C

El presente ejemplo describe la preparación de una dispersión de pigmento azul de ftalocianina 15:3 de tamaño nanométrico que posteriormente se usó para formar la dispersión acuosa del Ejemplo 18. Se preparó la dispersión de pigmento a partir de un lote de la siguiente mezcla de ingredientes en las proporciones indicadas:

Ingredientes	Peso (gramos)
Agua desionizada	2077,4
Dispersante acrílico del Ejemplo 17B	1360,8
Dimetiletanolamina	10,2
Pigmento 15:3 PB ¹⁸	2358,7
¹⁸ PB 15:3, pigmento azul de ftalocianina, disponible comercialmente en BASF Corp.	

5 Se molieron los ingredientes en un molino Advantis V15 Drais que contenía un medio de molienda Y TZ de 0,3 mm. Se molió la mezcla a 1650 rpm durante un tiempo total de residencia de 218 minutos. Se controló el avance de la molienda midiendo el espectro visible de las muestras y observando la disminución de la absorbancia a una longitud de onda de 400 nanómetros. Durante el transcurso de la molienda se añadieron 4535,9 g de agua y 544,3 g de monobutil éter de propilenglicol para preparar la mezcla final con un contenido de sustancias no volátiles de 24,4 % medido a 110 °C durante una hora. El tamaño de partícula fue de 139 nanómetros medido usando un instrumento de tamaño de partícula de difracción de láser Horibal Modelo La 900, que usa láser de helio-neón con una longitud de onda de 633 nanómetros para medir el tamaño de las partículas y se asume que las partículas presentan una forma esférica, es decir, el "tamaño de partícula" se refiere a la esfera más pequeña que encierra por completo la partícula. 10 El porcentaje de brillo fue de 1,0 % y se midió como se describe en el Ejemplo 1.

Ejemplo 18

El presente ejemplo describe la preparación de una dispersión acuosa de micro-partículas que contiene un pigmento azul de ftalocianina 15:3 PB de tamaño nano. Se preparó la dispersión a partir de los siguientes ingredientes:

Ingredientes	Peso (gramos)
<u>Carga I</u>	
Poliuretano/urea del Ejemplo 17A	578,6
Dispersión de pigmento de azul de ftalocianina PB 15:3 del Ejemplo 17C	432,0
Monobutil éter de propilenglicol	90,0
Acrilato de butilo	57,0
<u>Carga II</u>	
Agua desionizada	40,0
<u>Carga III</u>	
Metabisulfito de sodio	0,6
Sulfato amonio y ferroso	0,01
Agua desionizada	10,0
<u>Carga IV</u>	
Hidroperóxido de t-butilo 70 %	0,6
Agua desionizada	10,0

15 Se preparó una pre-emulsión por medio de agitación de la Carga I con una paletas de tobera en un vaso de precipitado de acero inoxidable. Se hizo pasar la pre-emulsión dos veces a través de un Microfluidizer® M110T a 8000 psi y se transfirió a un matraz de fondo redondo de cuatro bocas equipado con un agitador de cabecera, condensador, sonda de temperatura electrónica y atmósfera de nitrógeno. Se usó la Carga II para enjuagar el Microfluidizer® y se añadió al matraz. Se ajustó la temperatura de la microemulsión en 30 °C. Se inició la 20 polimerización mediante la adición de la Carga III seguida por una adición de 30 minutos de la Carga IV. Se aumentó la temperatura de reacción hasta 43 °C. El pH final del látex fue de 7,0, el contenido de sustancias no volátiles fue de 32,6 % y la viscosidad de Brookfield fue de 56 cps (huso #2, 60 rpm).

EJEMPLO 19

25 Se usó el Ejemplo 18 para preparar la siguiente composición de revestimiento protector designada como Ejemplo 19. Se añadieron todos los componentes en peso bajo agitación moderada en el orden que se muestra en la Tabla 8.

TABLA 8

Componente (en peso)	Peso	Sólidos
Dispersión acuosa azul del Ejemplo 18	93,47	26,15
Diisopropil amina	0,43	---
Solución NLS210 Aquaflow ¹⁹	1,15	0,13
Baysilone 3739 ²⁰	0,23	0,17
Poliuretano reducible con agua ²¹	6,96	2,61
Agua desionizada	22,0	---

¹⁹ Se usó modificador de reología Aquaflow NLS 210 , disponible comercialmente en Hercules Inc., para preparar la siguiente pre-solución: agua desionizada; monobutil éter de dietilenglicol, Aquaflow NLS 210 a una proporción en peso de 20/5/20, respectivamente.

²⁰ Metil polisiloxano modificado con poliéter Baysilone 3739 disponible comercialmente en Bayer Corporation

²¹ Resina de poliuretano reducible con agua formada a partir de hidrazida de ácido adípico, ácido dimetilolpropiónico, poli(tetrametilen éter)glicol, diisocianato de isoforona (proporción en peso de 3,0/6,1/68,2/22,7) a 37,5 % de sólidos en dimetiletanol amina, etil metil cetona y agua desionizada (proporción en peso de 2,6/0,8/96,6)

5 Se evaluó el Ejemplo 19 frente al Ejemplo Comparativo 20, Revestimiento de Base Azul Transparente Envirobase T412 (disponible comercialmente en PPG, Industries, Inc.). Se aplicaron mediante pulverización ambos ejemplos sobre paneles electro-revestidos imprimados de 4x12 pulgadas (10,16 x 30,48 cm) disponibles como APR 43741 en ACT Laboratories, Inc. de Hillsdale, Michigan. Se pulieron en húmedo las muestras con papel de lija silícea P 600, se lavaron con agua y se secaron.

10 Se aplicaron mediante pulverización a mano las composiciones de revestimiento de base azules sobre los paneles preparados usando una pistola de pulverización de alimentación por gravedad DeVilbiss GTI HVLP equipada con una aguja 413, una boquilla de aire 1,2 y una tapa de aire N°. 2000. La presión de aire en la base de la pistola fue de 28 libras/pulgada² (2 kg/cm³). Se preparó el Revestimiento de Base Azul Transparente T412 Envirobase (Ejemplo Comparativo 20) para la aplicación de pulverización como venía indicado en las respectivas hojas de datos de producto. Se pulverizó el Ejemplo 19 sin modificación adicional alguna.

15 Se aplicó cada ejemplo en dos revestimientos con un intervalo de aproximadamente 5 minutos entre los revestimientos a una temperatura de aproximadamente 70 °F (21 °C) y una humedad relativa de aproximadamente 68 %. Se dejó el revestimiento hasta temperatura ambiente durante aproximadamente 30 minutos antes de la aplicación del revestimiento transparente.

20 Se aplicó mediante pulverización a mano el revestimiento transparente usando la misma pistola de pulverización que se usó para los revestimientos de base azules. El revestimiento transparente fue Concept® DCU2055 Clear disponible en PPG Industries, Inc. Se mezcló el revestimiento transparente con un Agente de Endurecimiento de Alto Contenido de Sólidos DCX61 (PPG Industries, Inc.) y un Agente de Fluidizado Medio D871 (PPG Industries, Inc.) a una proporción volumétrica de 3:1:0,5. Se aplicó el revestimiento transparente en dos revestimientos con un intervalo de aproximadamente 10 minutos entre los revestimientos a una temperatura de aproximadamente 70 °F (21 °C) y una humedad relativa de aproximadamente 40 %. Se consiguió una espesor de película húmeda de aproximadamente 1,50-1,90 milésimas de pulgada. Se dejaron curar los paneles a temperatura ambiente en una posición horizontal durante 7 días antes del ensayo.

25 Se sometieron a ensayo los paneles para evaluar el espesor de película seca, brillo inicial de 20 grados, adhesión inicial así como también brillo de 20 grados y ensayo de humedad de adhesión tras 10 días.

30 Se midió el espesor de película usando un instrumento Fisherscope MMS (Sistema de multi-medición). Se escogió la sonda apropiada para medir el espesor de película de cada revestimiento. La Tabla 9 presenta el valor en milésimas de pulgada. Se pulverizaron ambos ejemplos sobre un gráfico de cubrición de color negro y blanco (disponible en The Lenata Company), pero ningún ejemplo proporcionó la cubrición de dicho gráfico. Se pudo observar el gráfico. Se midió el brillo de 20 grados usando un instrumento de micro-TRI-brillo Gardner BYK.

35 Se midió la adhesión del revestimiento curado sobre el sustrato cortando dos grupos de seis (6) líneas paralelas a través del revestimiento curado hasta la superficie del sustrato usando un borde cortante. En primer lugar, se cortaron seis líneas paralelas separadas dos (2) milímetros con ayuda de una matriz de espaciado . Cada línea presentó una longitud de aproximadamente dos (2) pulgadas (5,08 cm). Posteriormente, se cortó un segundo grupo de seis (6) líneas paralelas perpendicular al primer grupo. Cada línea también presentó una longitud de

5 aproximadamente dos (2) pulgadas (5,08 cm). El resultado fue un cuadrícula de 25 cuadrados. Se colocó una pieza de Tape 3M #898 (de aproximadamente 3 pulgadas (7,62 cm) de largo) sobre la cuadrícula trazada y se alisó firmemente para garantizar un buen contacto. Trascorridos noventa (90) segundos desde la aplicación de la cinta, se despegó la cinta de forma rápida con un movimiento continuo. La acción de despegue se dirigió hacia la persona que llevaba a cabo el ensayo al tiempo que se mantenía la cinta lo más próxima posible a un ángulo de 60 grados. El valor presentado representa el porcentaje de película que permanece sobre el sustrato. Por tanto, cien (100) significa ausencia de fallo.

10 Se evaluó la humedad exponiendo los paneles de ensayo a un ambiente con una humedad relativa de 95 % a 100 % y una temperatura de 40 °C (104 °F). Se mantuvieron los paneles en este ambiente durante diez (10) días y posteriormente se retiraron para el ensayo. Todos los ensayos se llevaron a cabo en un período de una hora desde el tiempo en el que finalizó el ensayo.

La Tabla 9 muestra los resultados de los ensayos anteriores.

TABLA 9

Ejemplo #	Espesor de película seca (milésimas de pulgada)		Brillo inicial de 20 grados	Adhesión inicial (%)	Brillo de 20 grados tras humedad	Adhesión tras humedad (%)
	BC	CC				
Ejemplo comparativo 20	0,34	1,50-1,90	89	100	88	50
Ejemplo 19	1,00	1,50-1,90	88	100	81	75

REIVINDICACIONES

1. Un sistema de revestimiento multi-capa que comprende:
 - a) una capa de revestimiento de base depositada a partir de una composición formadora de película que comprende un aglutinante resinoso y un pigmento metálico;
 - 5 b) una capa de revestimiento que no es de cubrición y que imparte color depositada sobre al menos una parte de la capa de revestimiento de base, en la que la capa que no es de cubrición y que imparte color es depositada a partir de una composición de revestimiento protector que comprende (i) partículas que imparten color que tienen un brillo máximo de aproximadamente 10 %; y (ii) una resina formadora de película; y
- 10 una capa de revestimiento transparente depositada sobre al menos una parte de la capa que no es de cubrición y que imparte color, en la que la capa de revestimiento transparente es depositada a partir de una composición formadora de película que comprende un aglutinante resinoso.
2. El sistema de revestimiento multi-capa, en el que las partículas que imparten color presentan un tamaño medio de partícula principal de menos de 150 nanómetros.
- 15 3. El sistema de revestimiento multi-capa de la reivindicación 1, en el que las partículas que imparten color presentan un brillo máximo de 5 % ó 1 % ó 0,5 %.
4. El sistema de revestimiento multi-capa de la reivindicación 1, en el que las partículas que imparten color comprenden una mezcla de partículas de al menos dos o más colores.
- 20 5. El sistema de revestimiento multi-capa de la reivindicación 1, en el que las partículas que imparten color comprenden otros pigmentos orgánicos.
6. El sistema de revestimiento multi-capa de la reivindicación 5, en el que los pigmentos orgánicos se escogen entre el grupo que consiste en perilenos, quinacridonas, ftalocianinas, isoindolinas, dioxazinas (es decir, trifendioxazinas), 1,4-dicetopirropirroles, antrapirimidinas, antantronas, flavantronas, indantronas, perinonas, pirantronas, tioindigos, 4,4'-diamino--1,1'-diantraquinonilo, compuestos azo, sus derivados sustituidos y sus mezclas.
- 25 7. El sistema de revestimiento multi-capa de la reivindicación 1, en el que la capa de revestimiento que no es de cubrición que imparte color presenta una opacidad porcentual de no más de 90 % o no más de 50 % a un espesor de película seca de 25,4 µm.
8. El sistema de revestimiento multi-capa de la reivindicación 1, en el que la composición de revestimiento protector además comprende (iii) un pigmento de efecto óptico.
- 30 9. El sistema de revestimiento multi-capa de la reivindicación 1, en el que la capa que no es de cubrición y que imparte color está depositada sobre una superficie reflectante que comprende un material reflectante que tiene una reflectancia total de al menos 30 % o al menos 40 %.
10. El sistema de revestimiento multi-capa de la reivindicación 9, en el que el material reflectante comprende la superficie del artículo.
- 35 11. El sistema de revestimiento multi-capa de la reivindicación 10, en el que la superficie comprende aluminio pulido, acero laminado en frío, metal revestido con cromo o metal depositado a vacío sobre plástico.
12. El sistema de revestimiento multi-capa de la reivindicación 9, en el que el material reflectante es una capa de revestimiento de base depositada de una composición de revestimiento.
- 40 13. El sistema de revestimiento multi-capa de la reivindicación 1, en el que la resina formadora de película comprende al menos un polímero que contiene un grupo funcional reactivo y al menos un agente de curado que presenta grupos funcionales reactivos con el grupo funcional del polímero.
14. El sistema de revestimiento multi-capa de la reivindicación 13, en el que el polímero se escoge entre el grupo que consiste en polímeros acrílicos, polímeros de poliéster, polímeros de poliuretano y polímeros de poliéter.
- 45 15. El sistema de revestimiento multi-capa de la reivindicación 14, en el que el polímero comprende grupos funcionales reactivos escogidos entre el grupo que consiste en grupos epoxi, grupos de ácido carboxílico, grupos hidroxilo, grupos isocianato, grupos amida, grupos carbamato, grupos carboxilato y sus mezclas.
16. El sistema de revestimiento multi-capa de la reivindicación 1, en el que las partículas que imparten color son dispersadas de forma estable en un medio acuoso.
17. Un substrato revestido con el sistema de revestimiento multi-capa de la reivindicación 1.

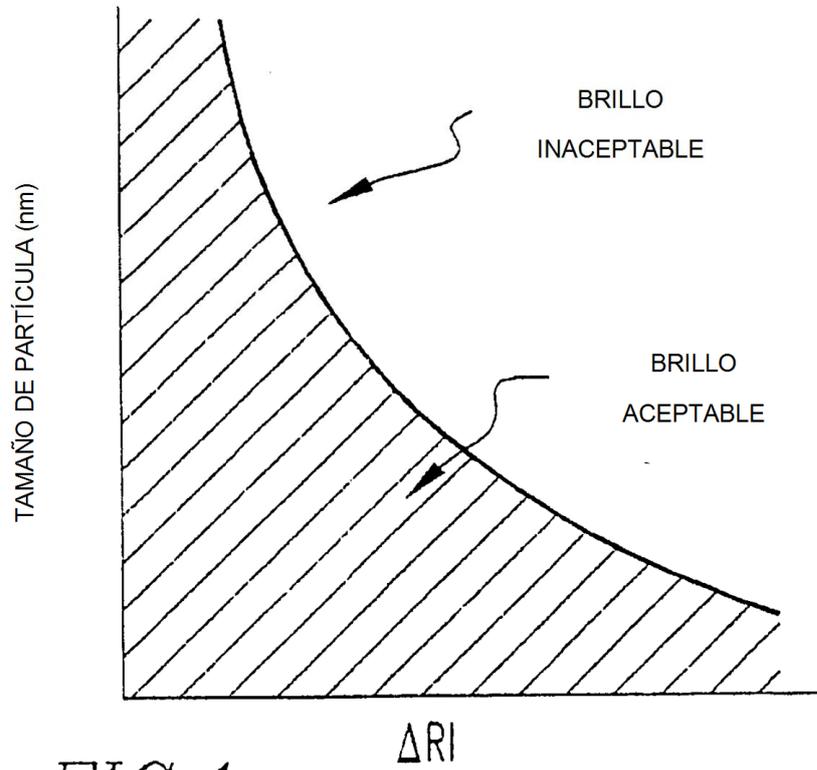


FIG.1