

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 390 558**

51 Int. Cl.:
C08F 290/04 (2006.01)
C09D 133/06 (2006.01)
C09D 151/06 (2006.01)
C09D 201/00 (2006.01)
C09D 201/02 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **09715968 .5**
96 Fecha de presentación: **11.02.2009**
97 Número de publicación de la solicitud: **2247632**
97 Fecha de publicación de la solicitud: **10.11.2010**

54 Título: **Composiciones de revestimiento que comprenden un polímero que contiene un macromonomero oligomérico**

30 Prioridad:
29.02.2008 US 40380

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
14.11.2012

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
14.11.2012

73 Titular/es:
PPG INDUSTRIES OHIO, INC. (100.0%)
3800 West 143rd Street
Cleveland, OH 44111, US

72 Inventor/es:
COCA, SIMION;
HAYES, DEBORAH E.;
MARTZ, JONATHAN T.;
MOROW, KAREN A.;
MUNRO, CALUM H.;
OLSON, KURT G.;
SIMPSON, DENNIS A.;
VALENTA, JANE N.;
WINTERS, RICHARD J. y
THOMAS, STEPHEN J.

74 Agente/Representante:
CARPINTERO LÓPEZ, Mario

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).

ES 2 390 558 T3

DESCRIPCIÓN

Composiciones de revestimiento que comprenden un polímero que contiene un macromonomero oligomérico

Antecedentes de la invención

Campo de la invención

- 5 La presente invención se refiere a una composición de revestimiento que comprende un polímero que comprende un macromonomero oligomérico, en el que el macromonomero oligomérico comprende grupos funcionales reactivos y presenta una funcionalidad promedio que varía de 1,0 a 30,0 en función de la configuración del polímero.

Información sobre antecedentes

- 10 Una variedad de industrias (por ejemplo, OEM de automoción, industrial) incorporan polímeros de diversos revestimientos que se usan en estas industrias. Por ejemplo, en la industria OEM de automoción el sistema de revestimiento (es decir, acabado) que se aplica en un chasis de automóvil o camión comprende de forma típica una capa de revestimiento electrodepositable, una capa de imprimador de superficie depositada sobre al menos una parte de la capa de revestimiento electrodepositable, al menos una capa de revestimiento de base pigmentada depositada en al menos una parte de la capa de imprimador de superficie, y una capa de revestimiento transparente depositada sobre al menos una parte de la capa de revestimiento de base. Cada una de estas capas resulta de una composición de revestimiento que usa polímeros como el principal componente de formación de película de la composición de revestimiento.

- 15 Polímeros, así como también aditivos usados en los revestimientos pueden variar en función del tipo de revestimiento y necesidades del usuario. Las propiedades del revestimiento pueden variar en función del tipo de polímero(s) y/o aditivos usados. Se mantiene una necesidad de composiciones de revestimiento que presenten mejores propiedades.

- 20 El documento US 2002/0019472 divulga una dispersión de pigmento que comprende un copolímero de tipo peine obtenido por copolimerización de un macromonomero insaturado polimerizable que contiene carboxilo, un macromonomero polimerizable y un monómero insaturado polimerizable que es copolimerizable con los macromonomeros. El documento US 5.955.532 divulga una composición de revestimiento que comprende un copolímero de injerto reticulado que comprende un esqueleto de monómeros monoetilénicamente insaturados polimerizados y monómeros reticulantes etilénicamente insaturados difuncionales, y macromonomeros unidos al esqueleto polimérico.

Resumen de la invención

- 30 La presente invención se refiere a una composición de revestimiento que comprende un polímero que comprende un macromonomero oligomérico y un núcleo desde el que el macromonomero oligomérico se extiende formado por polimerización médica libre del macromonomero oligomérico con un monómero que comprende al menos dos enlaces dobles etilénicamente insaturados, en el que el macromonomero oligomérico comprende grupos funcionales reactivos y presenta una funcionalidad promedio que varía de 1,0 a 30,0, y en el que el núcleo es < 10% en peso del peso total del polímero. La presente invención se refiere también a un sustrato recubierto con la composición.

Descripción detallada de la invención

- 40 Tal como se usa en la presente invención, a menos que se especifique expresamente en contra, todos los números tales como aquellos que expresan valores, intervalos, cantidades o porcentajes puede entenderse como si fueran precedidos de la palabra "aproximadamente", incluso si el término no aparece de forma expresa. Plural comprende singular y viceversa. Por ejemplo, aunque se haga referencia en esta invención a "un" polímero, "un" macromonomero oligomérico, se puede usar "una" ramificación, una combinación (una pluralidad) de polímeros, macromonomeros oligoméricos, y ramificaciones en la presente invención.

Tal como se usa en la presente invención, "pluralidad" significa dos o más.

Tal como se usan en la presente invención, "incluye" y términos similares significan "incluye sin limitación".

- 45 Tal como se usa en la presente invención el término "curar" se refiere a un revestimiento en el que cualquier componente reticulable de la composición está al menos parcialmente reticulado. En ciertas realizaciones la densidad de reticulación de los componentes reticulables (es decir, el grado de reticulación) varía de 5% a 100%, tal como de 35% a 85%, o, en algunos casos, de 50% a 85% de reticulación completa. Un especialista en la técnica comprenderá que la presencia y grado de reticulación, es decir, la densidad de reticulación, se puede determinar con una variedad de procedimientos, tales como análisis térmico mecánico dinámico (DMTA) usando un analizador Polymer Laboratories MK III DMTA llevado a cabo en nitrógeno.

- 50 Tal como se usa en la presente invención, el término "poliol" o variaciones del mismo se refiere ampliamente a un material que presenta un promedio de dos o más grupos hidroxilo por molécula. Se entenderá, no obstante, que un

residuo o resto de "poliol" en un producto de reacción comprende un material que puede tener uno o más grupos hidroxilo por molécula.

5 La referencia a cualquier monómero(s) en la presente invención se refiere por lo general a un monómero que puede ser polimerizado con otro compuesto polimerizable tal como otro monómero o polímero. "Componentes de monómero" se refiere a los monómeros usados para formar un compuesto tal como el macromonómero oligomérico descrito en esta invención.

Cuando se hace referencia a cualquier intervalo numérico de valores, tales intervalos se entiende que incluyen todos y cada uno de los números y/o fracción entre intervalo mínimo y máximo establecido.

10 Tal como se estableció anteriormente la presente invención se refiere a una composición de revestimiento que comprende un polímero que comprende un macromonómero oligomérico, en el que el macromonómero oligomérico comprende grupos funcionales reactivos y presenta una funcionalidad media que varía de 1,0 a 30,0. Tal como se usa en esta invención "funcionalidad media" se puede calcular con la siguiente ecuación:

$$[X(Y)] / 100$$

15 en la que "X" es el peso molecular medio del monómero funcional, e "Y" es el número de moles del monómero funcional en el macromonómero.

20 En ciertas realizaciones el polímero presenta un peso molecular que es ≤ 20.000 . En algunas realizaciones el polímero presenta un peso molecular de ≥ 3.000 . Se debería observar que el peso molecular del polímero puede variar entre cualquier combinación de valores, que se citaron en las frases precedentes, incluso de valores recitados. Por ejemplo, en ciertas realizaciones el peso molecular del polímero ramificado puede variar de 5.000 a 7.000. Tal como se usa en esta invención, "peso molecular" significa peso molecular medio ponderado al peso.

El polímero usado en la presente invención puede tener un número de configuraciones. Por ejemplo, como se discutirá con mayor detalle a continuación el polímero comprende un núcleo polimérico desde el que se extiende una ramificación (brazo).

El macromonómero oligomérico

25 En ciertas realizaciones el macromonómero oligomérico, tal como se usa en la presente invención, presenta un enlace doble etilénicamente insaturado terminal. En ciertas realizaciones el macromonómero oligomérico presenta un peso molecular que es ≤ 5.000 . En ciertas realizaciones el macromonómero oligomérico presenta un peso molecular de 1.000. Se debería observar que el peso molecular del macromonómero oligomérico puede variar entre cualquier combinación de valores que se citaron en las frases precedentes, incluyendo los valores citados. En 30 ciertas realizaciones el peso molecular del macromonómero oligomérico puede variar de 1.000 a 2.000, tal como de 1.400 a 1.600. En ciertas realizaciones el peso molecular del macromonómero oligomérico puede ser de 1.500.

35 En ciertas realizaciones el macromonómero oligomérico descrito en esta invención comprende $\geq 5\%$ en peso de monómeros funcionalizados, tal como $\geq 20\%$ en peso de monómeros funcionalizados. Por ejemplo, en ciertas realizaciones, el macromonómero oligomérico comprende $\geq 50\%$ en peso de monómeros funcionalizados. Tal como se usa en esta invención, "monómeros funcionalizados" significa un monómero que contiene un grupo funcional reactivo. Los grupos funcionales reactivos pueden incluir hidroxilo, carboxilo, carbamato, epoxi, isocianato, acetoacetato, o combinaciones de los mismos. El grado de funcionalidad en el macromonómero oligomérico puede 40 variar dentro de los intervalos descritos anteriormente (de 1,0 a 30,0) en función de la configuración deseada (arquitectura) del polímero, la densidad de reticulación deseada del polímero, y/o las propiedades físicas deseadas del revestimiento que comprende el polímero. Adicionalmente se debería observar que el macromonómero oligomérico puede comprender también dos o más grupos funcionales reactivos diferentes. Por ejemplo, el macromonómero oligomérico puede comprender tanto grupos funcionales reactivos epoxi como hidroxilo.

45 En ciertas realizaciones, el macromonómero oligomérico puede comprender un grupo de sal catiónica, que se prepara por lo general mediante neutralización de un grupo funcional sobre el macromonómero oligomérico con un ácido con lo que se permite que el polímero que comprende el macromonómero oligomérico se electrodeposite sobre un cátodo. En ciertas realizaciones, la formación del grupo de sal catiónica se consigue haciendo reaccionar un macromonómero oligomérico funcional con un formador de grupo de sal catiónica. Tal como se usa en esta invención "formador de grupo de sal catiónica" significa un material que es reactivo con un grupo epoxi y que se puede acidificar antes, durante o tras reacción con el grupo epoxi con lo que se forma un grupo de sal catiónica. 50 Ejemplos de materiales adecuados incluyen aminas, tales como aminas primarias y secundarias, que se pueden acidificar tras reacción con el grupo epoxi formando un grupo de sal amina, o aminas terciarias que se pueden acidificar antes de la reacción con el grupo epoxi y que, tras reacción con el grupo epoxi, forman un grupo de sal de amonio cuaternario. Ejemplos de otros formadores de grupo de sal catiónica son sulfuros que se pueden mezclar con ácido antes de la reacción con el grupo epoxi con lo que se forma un grupo de sal de sulfonio ternario tras 55 reacción subsiguiente con el grupo epoxi. Se debería observar que la formación del grupo de sal catiónica puede tener lugar antes o después de que el macromonómero oligomérico se haya incorporado en el polímero usado en la presente invención.

El macromonomero oligomérico descrito en esta invención es el producto de reacción de (a) un monómero que comprende un hidrógeno α (monómero que contiene hidrógeno α); (b) un iniciador de polimerización por radical libre; y de forma opcional, (c) un monómero que es polimerizable con (a). Se puede usar cualquier monómero que contiene hidrógeno α (a) adecuado para formar el macromonomero oligomérico. Monómeros que contiene hidrógeno α (a) adecuados incluyen, acrilato, por ejemplo, acrilato; acrilato de alquilo: incluyendo acrilato de metilo, acrilato de etilo, acrilato de isobutilo; acrilato funcional tal como acrilato con funcionalidad hidroxil que incluye acrilato de hidroxialquilo: incluyendo acrilato de hidroxipropilo y acrilato de hidroxietilo; acrilonitrilo; olefinas; estireno; α -olefinas; ésteres vinílicos; maleimida; maleato; fumarato; o combinaciones de los mismos. Se puede usar cualquier monómero adecuado como componente (c) en tanto el monómero sea polimerizable con el componente (a). Por ejemplo, el componente (c) puede comprender un monómero que contiene hidrógeno α (que puede ser diferente del usado en el componente (a)), un monómero que no contiene hidrógeno α , o combinaciones de los mismos. Monómeros adecuados que no contienen hidrógeno α que se pueden usar para formar el macromonomero oligomérico incluye metacrilato, por ejemplo, metacrilato; metacrilato de alquilo: incluyendo metacrilato de metilo, metacrilato de etilo, metacrilato de butilo, metacrilato de isobutilo; metacrilato con funcionalidad epoxi, tal como metacrilato de glicidilo; metacrilato con funcionalidad hidroxil que incluye metacrilato de hidroxialquilo: incluyendo metacrilato de hidroxipropilo y metacrilato de hidroxietilo; isobutileno; α -metilestireno; o combinaciones de los mismos. Otros monómeros adecuados que se pueden usar como componente (c) incluyen cloruro de vinilo; dieno, incluyendo butildieno o isopreno; combinaciones de los mismos.

Se puede usar cualquier iniciador adecuado como componente (b). Estos iniciadores incluyen, sin limitación, peróxido de amilo terciario, peróxido de butilo terciario, peróxido de hidrógeno, hidroperóxido de butilo terciario, o combinaciones de los mismos. En ciertas realizaciones se excluye específicamente el uso de iniciadores azo.

El macromonomero oligomérico puede formarse por cualquier medio conocido en la técnica. En ciertas realizaciones, el macromonomero oligomérico se forma en un procedimiento en continuo. En ciertas realizaciones, cuando se usa un procedimiento en continuo se consigue un rendimiento de $\geq 90\%$, tal como $\geq 95\%$, del macromonomero oligomérico. En ciertas realizaciones, cuando se usa un procedimiento en continuo, el procedimiento no usa metales de transición, tales como cobalto, para llevar a cabo la formación del macromonomero oligomérico. En ciertas realizaciones, cuando se usa un procedimiento en continuo, la formación del macromonomero oligomérico tiene lugar en un ambiente sustancialmente libre de disolvente. Tal como se usa en esta invención, un "ambiente sustancialmente libre de disolvente" significa que pueden estar presente trazas o cantidades ínfimas del disolvente orgánico, tal como $\leq 5\%$ en peso o $\leq 3\%$ en peso o $\leq 1\%$ en peso en base a todos los ingredientes usados en la mezcla de reacción. Una ventaja de la formación del macromonomero oligomérico usando un procedimiento que está exento de metales de transición y/o disolvente es que tal procedimiento es más ecológico en comparación con un procedimiento que use metales de transición y/o disolventes.

Se puede usar cualquier procedimiento en continuo para formar el macromonomero oligomérico. En una realización, el procedimiento en continuo comienza cargando un recipiente de reacción con el monómero que contiene hidrógeno α (a); el iniciador de polimerización por radical libre (b); y, de forma opcional, el monómero (c) que es polimerizable con (a). La relación molar del monómero que contiene hidrógeno α (a) con el monómero (c), cuando se usa, puede estar en cualquier intervalo deseado, tal como de 1:50 a 1:5. En ciertas realizaciones, la cantidad de iniciador (b) que se carga en el recipiente de reacción es $\leq 10\%$ en peso, tal como $\leq 5\%$ en peso o $\leq 1\%$ en peso, en base al peso total de ingredientes que se cargan en el recipiente de reacción.

En ciertas realizaciones, el macromonomero oligomérico puede formarse solo a partir de un tipo simple de monómero que contiene hidrógeno α (a). Por ejemplo, el macromonomero oligomérico puede formarse solo a partir de acrilato de hidroxipropilo.

Una vez que los componentes (a), (b), y, de forma opcional, (c) se cargan en el recipiente de reacción, que puede ser un reactor de tanque agitado continuo (CSTR), se calienta el recipiente de reacción a una temperatura que es $> 130^\circ\text{C}$, tal como de 130°C a 300°C , durante un periodo de tiempo (tiempo de residencia) que varía de 2 minutos a 20 minutos. En ciertas realizaciones, la presión del recipiente de reacción durante la formación del macromonomero oligomérico varía de 0,345 a 103,4 MPa (de 50 psi a 15.000 psi). Un especialista en la técnica reconocerá que el peso molecular del macromonomero oligomérico se puede controlar mediante ajuste de la temperatura que se aplica al recipiente de reacción (temperatura de reacción) así como también la cantidad de iniciador que se carga en el recipiente de reacción.

Configuración del polímero

El polímero puede ser un polímero con un núcleo polimérico extendiéndose un brazo desde el núcleo polimérico.

Los polímeros que se usan en la presente invención, independientemente de la configuración, son los productos de reacción de polimerización por radical libre de un macromonomero oligomérico que se describe anteriormente, con uno o más monómeros. Los polímeros pueden tener un peso molecular que varía de 3.000 a 20.000. En ciertas realizaciones el peso molecular del polímero es 6.000.

Incluso a pesar de que se hace referencia en esta invención a un polímero que comprende un macromonomero oligomérico, un especialista en la técnica apreciará que tras el procedimiento de polimerización el polímero comprenderá un residuo del macromonomero oligomérico descrito anteriormente. De forma adicional, un especialista en la técnica también reconocerá que tras el procedimiento de polimerización, el polímero también comprenderá residuos de otros componentes (por ejemplo, otros monómeros o polímeros e iniciador) usados para formar el polímero.

Si bien el polímero se describe en general en esta invención en términos de “un” polímero que comprende “un” macromonomero oligomérico, el polímero puede comprender una pluralidad de macromonomeros oligoméricos. En realizaciones en las que se usan una pluralidad de componentes (es decir, macromonomero oligomérico, monómero y/o polímeros) para formar el polímero, cada componente puede tener la misma funcionalidad (grupos funcionales reactivos). En otras realizaciones, sin embargo, al menos un componente presenta una funcionalidad diferente que otro componente. Por ejemplo, en realizaciones donde se usa una pluralidad de macromonomeros oligoméricos para formar el polímero, un macromonomero oligomérico puede comprender un grupo funcional reactivo hidroxilo mientras que otro macromonomero oligomérico puede comprender un grupo funcional reactivo epoxi. En ciertas realizaciones, un macromonomero oligomérico simple puede comprender dos grupos funcionales reactivos diferentes. Por ejemplo, un macromonomero oligomérico usado para formar el polímero puede comprender tanto grupos funcionales reactivos hidroxilo como epoxi. De acuerdo con lo anterior, en ciertas realizaciones, un macromonomero oligomérico puede comprender tanto grupos funcionales reactivos hidroxilo como epoxi mientras que otro macromonomero oligomérico puede comprender solo un grupo funcional epoxi.

De forma adicional, en ciertas realizaciones, un componente usado para formar el polímero puede tener la misma T_g y/o peso molecular que los otros componentes usados para formar el polímero o un componente puede tener una T_g y/o peso molecular diferentes de otro componente usado para formar el polímero.

Adicionalmente se debería observar también que cuando se usan una pluralidad de macromonomeros oligoméricos para formar los polímeros descritos en esta invención, al menos un macromonomero oligomérico puede comprender los mismos componentes monoméricos o diferentes que otro macromonomero oligomérico, de forma similar, al menos un macromonomero oligomérico puede tener el mismo o diferente ratio de componentes monoméricos que otro macromonomero oligomérico. Por ejemplo, en ciertas realizaciones, un polímero puede comprender dos macromonomeros oligoméricos que se forman a partir de una mezcla de reacción que comprende el mismo acrilato, isobutileno e iniciador. En estas realizaciones, donde se usan los mismos monómeros, la relación de monómeros puede ser la misma o diferente. Por ejemplo, los macromonomeros oligoméricos usados para formar el polímero pueden comprender 50% de acrilato de etilo y 50% de metacrilato de glicidilo, o un macromonomero oligomérico puede comprender 50% de acrilato de etilo y 50% de metacrilato de glicidilo mientras que otro macromonomero oligomérico puede comprender 60% de acrilato de etilo y 40% de metacrilato de glicidilo. En otras realizaciones, sin embargo, al menos un macromonomero oligomérico está comprendido por componentes monoméricos que son diferentes de otro macromonomero oligomérico que se usa para formar el polímero. Por ejemplo, un macromonomero oligomérico puede comprender 50% de acrilato de etilo y 50% de metacrilato de glicidilo mientras que otro macromonomero puede comprender 50% de acrilato y 50% de metacrilato de hidroxipropilo. En estas realizaciones, cuando se usen diferentes monómeros, la relación de monómeros puede ser la misma o diferente. Por ejemplo, un macromonomero oligomérico puede comprender 50% de acrilato de etilo y 50% de metacrilato de glicidilo mientras que otro macromonomero puede comprender 40% de acrilato y 60% de metacrilato de hidroxipropilo. Si se usa una pluralidad de macromonomeros oligoméricos, los macromonomeros oligoméricos pueden tener la misma T_g y/o peso molecular o diferente. Por ejemplo, en ciertas realizaciones, todos los macromonomeros oligoméricos pueden tener la misma T_g o un macromonomero oligomérico puede tener una T_g diferente que otro macromonomero oligomérico.

En ciertas realizaciones de la presente invención, los polímeros descritos en esta invención pueden comprender uno o más macromonomeros oligoméricos, en los que los macromonomeros oligoméricos pueden tener un peso molecular que es ≤ 5.000 , tal como ≤ 2.000 , con el fin de evitar complicaciones de diversos macromonomeros oligoméricos unos con otros.

Polímero que comprende un núcleo

El polímero comprende un núcleo con un macromonomero oligomérico que se extiende desde el núcleo. Aunque se haga referencia aun polímero que comprende “un” macromonomero oligomérico, como se citó anteriormente, el polímero puede comprender una pluralidad de macromonomeros oligoméricos. En ciertas realizaciones, el polímero comprende un brazo que comprende el macromonomero oligomérico descrito en esta invención, y un brazo que comprende otro(s) monómer(os) y/o polímero(s). El macromonomero oligomérico presenta una funcionalidad media que varía de 1,0 a 30,0, tal como de 1,5 a 8,0. En ciertas realizaciones, el polímero comprende $\geq 4\%$ en peso, tal como $\geq 20\%$ en peso, de monómeros funcionalizados.

El polímero descrito en esta sección puede formarse por cualquier medio conocido en la técnica. El polímero descrito en esta sección está formado por polimerización por radical libre de un macromonomero oligomérico como se describe en esta invención con un monómero que comprende al menos dos enlaces dobles etilénicamente insaturados (que forma al menos una parte del núcleo) y un iniciador de polimerización por radical libre, tal como

aquellos iniciadores descritos anteriormente. El iniciador de polimerización por radical libre que se usa para polimerizar el núcleo y el macromonómero oligomérico pueden ser iguales o distintos al iniciador de polimerización por radical libre que se usa para formar el macromonómero oligomérico. Monómeros adecuados que comprenden al menos dos enlaces dobles etilénicamente insaturados incluyen, di(met)acrilato; incluyendo, di(met)acrilato de 1,6-hexanodiol, di(met)acrilato de etilenglicol; tri(met)acrilato de trimetilolpropano; tetra(met)acrilato de pentaeritritol; hexa(met)acrilato de dipentacritritol; tetra(met)acrilato de ditrimetilolpropano; poliéster de maleato; etilenglicol; bis-acrilamida; o combinaciones de los mismos.

El núcleo del polímero comprende < 10% en peso del peso total del polímero. Por ejemplo el % en peso del núcleo es ≤ 5% en peso, tal como 3% en peso, del peso total del polímero. Si el núcleo comprende > 10% en peso del peso total del polímero, la posibilidad de gelificación aumenta de forma considerable.

En ciertas realizaciones, un macromonómero oligomérico usado para formar el polímero descrito en esta sección puede comprender ≥ 5% en peso, tal como 20% en peso, de monómeros funcionalizados. En ciertas realizaciones, el macromonómero oligomérico comprende 22% en peso de monómeros funcionalizados. Adicionalmente, en ciertas realizaciones, el macromonómero oligoméricos puede comprender > 90% en peso, tal como ≥ 95% en peso, del peso total del polímero.

Composición de revestimiento

Una composición de revestimiento puede comprender uno o más de los polímeros descritos anteriormente. La composición de revestimiento puede ser una composición líquida basada en agua o basada en disolvente, o de forma alternativa puede estar en forma particulada sólida (es decir, un revestimiento en polvo). Se ha encontrado de forma sorprendente que las composiciones de revestimiento que incorporan uno o más de los polímeros descritos anteriormente muestran características físicas que son iguales a superan las composiciones de revestimiento conocidas en la técnica, si bien posiblemente proporcionen una o más ventajas frente a tales composiciones de revestimiento. Por ejemplo, la composición de revestimiento puede tener menores viscosidades en comparación con composiciones de revestimiento que no usen los polímeros descritos en esta invención. Un especialista en la técnica apreciará que un revestimiento que tenga una menor viscosidad puede tener ventajas de aplicación y también puede tener mejores características de apariencia cuando se compara con composiciones de revestimiento que tienen mayores viscosidades. Otra ventaja del uso de uno o más de los polímeros descritos anteriormente en una composición de revestimiento es que se puede reducir la cantidad total de un agente de curado (agente reticulante) usado para curar (reticular) la composición de revestimiento. Esto es debido a que los polímeros de la presente invención pueden alcanzar una densidad de reticulación, cuando se curan, que no pueden alcanzarse en otros revestimientos sin aumentar el número de grupos funcionales reactivos en estos revestimientos. Este aumento en el número de grupos funcionales reactivos requeriría por tanto un aumento en la cantidad total de agente de curado.

En ciertas realizaciones, la composición de revestimiento comprende: (1) uno o más de los polímeros descritos anteriormente; y (2) un agente de curado que es reactivo con un grupo funcional reactivo del macromonómero oligomérico. En ciertas realizaciones, el agente de curado comprende ≥ 5% en peso, tal como de 10% en peso a 50% en peso o de 15% en peso a 30% en peso, en base al contenido en sólido total de la composición de revestimiento. Agentes de curado adecuados incluyen, sin limitación, aminoplásticos, poliisocianatos (incluyendo isocianatos bloqueados), poliepóxidos, beta-hidroxiálquilamidas, poliácidos, anhídridos, materiales con funcionalidad ácido organometálicos, poliaminas, poliamidas y mezclas de cualquiera de los precedentes.

La composición de revestimiento puede comprender adicionalmente uno o más polímeros que forman película adicional. El polímero que forma película adicional presenta grupos funcionales que son reactivos consigo mismos o un agente reticulante, tal como los descritos anteriormente. El polímero que forma la película adicional se puede seleccionar, por ejemplo, de polímero acrílicos, polímeros de poliéster, polímeros de poliuretano, polímeros de poliamida, polímeros de poliéter, polímeros de polisiloxano, copolímeros de los mismos, y mezclas de los mismos. En general, estos polímeros pueden ser cualquier polímero de estos tipos preparados por cualquier procedimiento conocido por los especialistas en la técnica. Tales polímeros pueden ser dispersables, emulsionables en disolvente o en agua, o ser de solubilidad en agua limitada. Los grupos funcionales en la resina que forma la película se puede seleccionar de cualquiera de una variedad de grupos funcionales reactivos, incluyendo, sin limitación, grupos ácido carboxílicos, grupos amina, grupos epóxido, grupos hidroxilo, grupos tiol, grupos carbamato, grupos amida, grupos urea, grupos isocianato (incluyendo grupos isocianato bloqueados), grupos mercaptano, y combinaciones de los mismos.

Se apreciará adicionalmente que la composición de revestimiento descrita en la presente invención puede ser de "un componente" ("1K"), "dos componentes" ("2K"), o incluso composiciones multicomponentes. Se entenderá una composición de 1K como que hace referencia a una composición en la que todos los componentes de revestimiento se mantienen en el mismo recipiente tras fabricación, durante el almacenamiento, etc. Se puede aplicar un revestimiento de 1K a un sustrato y curarse por cualquier medio convencional, tal como calentamiento, aire forzado y similares. Los presentes revestimientos pueden ser también revestimientos de 2K o revestimientos multicomponentes, que se entenderá como revestimiento en el que se mantienen separados diversos componentes justo hasta antes de la aplicación.

En ciertas realizaciones, se puede usar el polímero descrito en esta invención en una composición de revestimiento electrodepositable que puede estar electrodepositado directamente en al menos una parte de un sustrato o en al menos una parte de una capa de revestimientos subyacente o una composición de revestimiento subyacente, tal como una capa de pretratamiento subyacente. Por ejemplo, los polímeros se pueden incorporar en la composición de revestimiento que se describe en la solicitud de patente de Estados Unidos nº 11/835.600. En ciertas realizaciones, el polímero usado en la presente invención puede comprender un grupo de sal catiónica, como se describió anteriormente, que permite al polímero depositarse en un cátodo (electrodeposición catódica). Se observa que la composición de revestimiento electrodepositable puede dotar de protección contra la corrosión al sustrato sobre el que está depositado.

En ciertas realizaciones, se puede usar el polímero descrito en esta invención en una composición de revestimiento de imprimación que se puede aplicar directamente en al menos una parte de un sustrato o en al menos una parte de una capa de revestimiento subyacente o una composición de revestimiento subyacente. Por ejemplo, los polímeros descritos en esta invención se pueden incorporar en la composición de revestimiento que se describe en la solicitud de patente de Estados Unidos nº 11/773.482. La composición de revestimiento de imprimación puede ser una composición de revestimiento de superficie de imprimación o una composición de revestimiento de imprimación anti-desportillamiento. Se observa que la composición de revestimiento de imprimación puede dar propiedades de resistencia chip al sustrato sobre el que se deposita.

En ciertas realizaciones, el polímero de la presente invención se puede usar en una composición de revestimiento de no ocultación que da color (revestimiento base) que se puede aplicar directamente en al menos una parte de un sustrato o al menos una parte de cualquier capa de revestimiento subyacente o una composición de revestimiento subyacente. La composición de revestimiento de base comprende un colorante, tal como los que se describieron anteriormente, que da lugar a una capa de revestimiento coloreada que se puede depositar en el sustrato.

En ciertas realizaciones, se pueden usar los polímeros de la presente invención en una composición de revestimiento sustancialmente transparente (revestimiento transparente). Tal como se usa en esta invención, una composición de revestimiento "sustancialmente transparente" es sustancialmente transparente y no opaca. En ciertas realizaciones, la composición de revestimiento sustancialmente transparente puede comprender un colorante pero no en una cantidad tal que haga opaca la composición de revestimiento transparente (no sustancialmente transparente). La composición de revestimiento sustancialmente transparente puede comprender también una partícula, tal como una partícula de sílice, que está dispersada en la composición de revestimiento transparente. En ciertas realizaciones, la composición de revestimiento transparente puede comprender además un agente tensioactivo tal como un polisiloxano y/o un fluoropolímero. Tal como se usa en esta invención, "agente tensioactivo" significa cualquier material que tienda a reducir la tensión superficial en sólido o energía de superficie de la composición o revestimiento curado. Es decir, la composición o revestimiento curados formados por una composición que comprende un agente tensioactivo presenta una tensión superficial en sólido o energía de superficie menor que un revestimiento curado formado a partir de la composición análoga que no contiene el agente tensioactivo. Por ejemplo, se puede incorporar el polímero de la presente invención en una composición de revestimiento que se describe en la patente de Estados Unidos nº 6.387.519 B1.

En ciertas realizaciones, por ejemplo, la composición de revestimiento transparente puede comprender un polímero, como se describe en esta invención, que comprende un grupo funcional hidroxilo y/o carbamato, y un agente de curado de melamina.

En ciertas realizaciones, la composición de revestimiento puede incluir un colorante. Tal como se usa en esta invención, el término "colorante" significa cualquier sustancia que de color y/u otro efecto de opacidad y/u otro efecto visual a la composición. El colorante se puede añadir al revestimiento en cualquier forma adecuada, tal como partículas discretas, dispersiones, soluciones y/o copos. Se puede usar un colorante simple o una mezcla de dos o más colorantes en la composición de revestimiento de la presente invención.

Colorantes ejemplos incluyen pigmentos, tintes y tintas, tales como los que se usan en la industria de la pintura y/o se enumeran en Dry Color Manufacturers Association (DCMA), así como también composiciones de efecto especial. Un colorante puede incluir, por ejemplo, un polvo sólido finamente dividido que es insoluble pero humectable en las condiciones de uso. Un colorante puede ser orgánico o inorgánico y puede estar aglomerado o no aglomerado. Se pueden incorporar colorantes en los revestimientos con uso de un vehículo para molienda, tal como un vehículo para molienda acrílico, cuyo uso será familiar para un especialista en la técnica.

Pigmentos y/o composiciones de pigmento ejemplos incluyen pigmento crudo de carbazoldioxazina, azo, monoazo, disazo, naftol AS, tipo sal (lagos), bencimidazolona, condensación, complejo metálico, isoindolinona, isoindolina y ftalocianina policíclica, quinacridona, perileno, perinona, dicetopirrolpirrol, tioindigo, antraquinona, indantrona, antrapirimidina, flavantrona, pirantrona, antantrona, dioxazina, triarilcarbonio, pigmentos de quinoftalona, rojo de dicetopirrolpirrol ("rojo DPPBO"), dióxido de titanio, negro de carbón y mezclas de los mismos. Los términos "pigmento" y "carga coloreada" se pueden usar de forma intercambiable.

Tintes ejemplo incluyen, pero sin limitarse a estos, aquellos que se basan en disolvente y/o son acuosos tales como verde o azul ftalato, óxido de hierro, vanadato de bismuto, antraquinona, perileno, aluminio y quinacridona.

Tintas ejemplo incluyen pigmentos dispersados en vehículos basados en agua o miscibles en agua tales como AQUA-CHEM 896 comercialmente disponible en Degussa, Inc., CHARISMA COLORANTS y MAXITONER INDUSTRIAL COLORANTS comercialmente disponible en Accurate Dispersions division of Eastman Chemical, Inc.

5 Como se indicó anteriormente, el colorante puede estar en la forma de una dispersión que incluye una dispersión de nanopartículas. Las dispersiones de nanopartículas pueden incluir uno o más colorantes nanoparticulados y/o partículas de colorante de alta dispersión que producen un color visible y/o opacidad y/o efecto visual deseados. Las dispersiones de nanopartículas pueden incluir colorantes tales como pigmentos o tintes que tienen un tamaño de partícula inferior a 150 nm, tal como inferior a 70 nm, o inferior a 30 nm. Se pueden producir nanopartículas mediante molienda de pigmentos orgánicos o inorgánicos con medios de molienda que presentan un tamaño de partícula inferior a 0,5 mm. Dispersiones de nanopartículas ejemplo y procedimientos para la preparación de las mismas se identifican en la patente de Estados Unidos nº 6.875.800 B2. Se pueden producir también dispersiones de nanopartículas mediante cristalización, precipitación, condensación en fase gas y desgaste químico (es decir, disolución parcial). Con el fin de minimizar la re-aglomeración de nanopartículas dentro del revestimiento se puede usar una dispersión de nanopartículas recubiertas con resina. Tal como se usa en esta invención, una "dispersión de nanopartículas recubiertas con resina" se refiere a una fase continua en la que están dispersadas "nanopartículas compuestas" discretas que comprenden una nanopartícula y un revestimiento de resina sobre la nanopartícula. Dispersiones ejemplo de nanopartículas recubiertas con resina y procedimientos para la preparación de los mismos se identifican en la publicación de solicitud de patente de Estados Unidos 2005-0287348 A1, presentada el 24 de Junio de 2004, solicitud provisional de Estados Unidos nº 60/482.167 presentada el 24 de Junio de 2003, y solicitud de patente de Estados Unidos nº de serie 11/337.062, presentada el 20 de enero de 2006.

Composiciones de efecto especial ejemplo que se pueden usar incluyen pigmentos y/o composiciones que producen uno o más efectos de apariencia tales como reflectancia, perleado, brillo metálico, fosforescencia, fluorescencia, fotocromismo, fotosensibilidad, termocromismo, goniocromismo y/o cambio de color. Composiciones de efecto especial adicional pueden proporcionar otras propiedades perceptibles, tales como opacidad o textura. En una realización, las composiciones de efecto especial pueden producir un desplazamiento de color, tal que el color del revestimiento cambia cuando el revestimiento se observa desde diferentes ángulos. Se identifican composiciones de efecto de color en la patente de Estados Unidos nº 6.894.086. Composiciones de efecto de color adicionales pueden incluir mica recubierta transparente y/o mica sintética, sílice recubierta, alúmina recubierta, un pigmento de cristal líquido transparente, un revestimiento de cristal líquido y/o cualquier composición en la que la interferencia resulte de un diferencial en el índice de refracción dentro del material y no debido al diferencial del índice de refracción entre la superficie del material y el aire.

En ciertas realizaciones se pueden usar una composición fotosensible y/o composición fotocromática, que altera de forma reversible su color cuando se expone a una o más fuentes de luz, en la composición de revestimiento de la presente invención. Se pueden activar composiciones fotocromáticas y/o fotosensibles mediante exposición a radiación de una longitud de onda específica. Cuando la composición se excita la estructura molecular cambia y la estructura alterada muestra un nuevo color que es diferente del color original de la composición. Cuando se retira la exposición a la radiación la composición fotocromática y/o fotosensible puede volver a un estado de reposo, en el que vuelve el color original de la composición. En una realización no limitativa la composición fotocromática y/o fotosensible puede ser incolora en un estado no excitado y mostrar un color en un estado excitado. Puede aparecer cambio completo de color desde milisegundos a varios minutos, tal como de 20 segundos a 60 segundos. Composiciones fotocromáticas y/o fotosensibles ejemplo incluyen tintes fotocromáticos.

En una realización la composición fotosensible y/o composición fotocromática se pueden asociar con y/o al menos unirse parcialmente a, tal como con enlace covalente, un polímero y/o materiales poliméricos de un componente polimerizable. Por el contrario a algunos revestimientos en los que la composición fotosensible puede migrar fuera del revestimiento y cristalizar en el sustrato, la composición fotosensible y/o composición fotocromática asociada con y/o al menos parcialmente unida a un polímero y/o componente polimerizable de acuerdo con una realización no limitante de la presente invención, presentan migración mínima fuera del revestimiento. Composiciones fotosensibles y/o composiciones fotocromáticas ejemplo y procedimientos para la preparación de las mismas se identifican en la solicitud de Estados Unidos número de serie 10/892.919 presentada el 16 de Julio de 2004.

50 En general el colorante puede estar presente en cualquier cantidad suficiente para impartir el efecto visual y/o efecto de color deseado. El colorante puede comprender de 1 a 65 por ciento en peso de las presentes composiciones, tal como de 3 a 40 por ciento en peso o de 5 a 35 por ciento en peso, con el porcentaje en peso basado en el peso total de las composiciones.

La composición de revestimiento puede comprender otros materiales opcionales bien conocidos en la técnica de revestimientos de superficie formulados, tales como plastificantes, antioxidantes, estabilizadores de luz de amina impedida, absorbedores y estabilizadores de luz UV, tensioactivos, agentes de control de flujo, agentes tixotrópicos tales como arcilla de bentonita, pigmentos, cargas, codisolventes orgánicos, catalizadores, incluyendo ácidos fosfóricos y otros coadyuvantes personalizados.

La composición de revestimiento descrita en esta invención es adecuada para aplicación a cualquier variedad de sustratos, incluyendo sustratos humanos y/o animales, tales como queratina, pelaje, piel, dientes, uñas, y similares,

así como también plantas, árboles, semillas, tierras agrícolas, tales como tierras de pastoreo, tierras de cultivo y similares; zonas de tierra cubiertas con césped, por ejemplo, pastos, campos de golf, campos de atletismo, etc. y otras zonas de tierra, tales como bosques y similares.

5 Sustratos adecuados incluyen materiales que contienen celulosa, incluyendo papel, cartón, cartulina, tablero contrachapado y tableros de fibras prensados, madera noble, madera blanda, chapa de madera, tablero de partículas, aglomerado, tablero de filamento orientado, y tablero de fibras. Tales materiales pueden ser enteramente de madera tal como pino, roble, arce, caoba, cerezo y similares. En algunos casos, no obstante, los materiales pueden comprender madera en combinación con otro material, tal como un material resinoso, es decir, materiales compuestos de madera/resina, tal como materiales compuestos fenólicos, materiales compuestos de fibras de 10 madera y polímeros termoplásticos, y materiales compuestos de madera reforzados con cemento, fibras o revestimiento de plástico.

15 Sustratos metálicos adecuados incluyen, pero sin limitarse a estos, láminas, hojas o piezas de trabajo construidas con acero laminado en frío, acero inoxidable y acero tratado superficialmente con cualquier metal de cinc, compuestos de cinc y aleaciones de cinc (incluyendo acero electrolgalvanizado, acero galvanizado por inmersión en caliente, acero GALVANNEAL, y acero revestido con aleación de cinc), cobre, magnesio y aleaciones de los mismos, se pueden usar también aleaciones de aluminio, aleaciones de cinc-aluminio tales como GALFAN, GALVALUME, acero revestido con aluminio y sustratos de acero revestido de aleación de aluminio. Sustratos de acero (tales como acero laminado en frío o cualquiera de los sustratos de acero enumerados anteriormente) 20 recubiertos con un revestimiento orgánico soldable, rico en cinc o rico en fósforo de hierro son también adecuados para uso en el procedimiento de la presente invención. Tales composiciones de revestimiento soldables se describen en las patentes de Estados Unidos nº 4.157.924 y 4.186.036. El acero laminado en frío es también adecuado cuando se trata previamente, por ejemplo, con una solución seleccionada del grupo constituido por una solución de fosfato metálico, una solución acuosa que contiene al menos un metal del grupo IIIB o IVB, una solución de organofosfato, una solución de organofosfonato y combinaciones de los mismos. También sustratos metálicos 25 adecuados incluyen plata, oro y aleaciones de los mismos.

En ciertas realizaciones, el sustrato sobre el que la composición de revestimiento se aplica puede comprender una parte de un vehículo tal como una estructura de vehículo (por ejemplo, sin limitación, puerta, panel, portón de maletero, panel del techo, capó y/o techo) y/o un marco del vehículo. Tal como se usa en esta invención, "vehículo" o variaciones del mismo incluye, pero sin limitarse a estos, vehículos terrestres civiles, comerciales y militares tales como coches, motocicletas y camiones. 30

Ejemplos de sustratos silicáticos adecuados son vidrio, porcelana y cerámicas.

Ejemplos de sustratos poliméricos adecuados son poliestireno, poliamidas, poliésteres, polietileno, polipropileno, resinas de melamina, poliacrilatos, poliacrilonitrilo, poliuretanos, policarbonatos, poli(cloruro de vinilo), poli(alcoholes 35 vinílicos), poli(acetatos de vinilo), polivinilpirrolidonas y copolímeros correspondientes y copolímeros de bloques, polímeros biodegradables y polímeros naturales – tal como gelatina.

Ejemplos de sustratos textiles adecuados son fibras, hilos, filamentos, puntos, tejidos, no tejidos y prendas compuestas por poliéster, poliéster modificado, tejidos de mezcla de poliéster, nylon, algodón, tejidos de mezcla de algodón, yute, lino, cáñamo y ramio, viscosa, lana, seda, poliamida, tejidos de mezcla de poliamida, poliacrilonitrilo, triacetato, acetato, policarbonato, polipropileno, poli(cloruro de vinilo), microfibras de poliéster y tejido de fibra de 40 vidrio.

Ejemplos de sustratos de cuero adecuados son cuero de grano (por ejemplo, napa de oveja, cabra o vaca y cuero en caja de ternero o vaca), cuero para ante (por ejemplo, velvetón de oveja, cabra o ternero y cuero de piezas de caza), velvetones cortados (por ejemplo de piel de vaca o ternero), cuero de ante y nubuk; además de pieles de lana y con pelajes (por ejemplo, cuero para ante con pelaje). El cuero puede haber sido curtido por cualquier procedimiento de curtido convencional, de forma particular curtido vegetal, mineral, sintético o combinado (por ejemplo, curtido con cromo, curtido con circonilo, curtido con aluminio o curtido con semi-cromo). Si se desea el cuero se puede también re-curtir; para re-curtido se puede usar cualquier curtiente convencionalmente usado para re-curtido, por ejemplo, curtientes minerales, vegetales o sintéticos, por ejemplo, cromo, circonilo o derivados de 45 aluminio, quebracho, extractos de castaño o de mimosa, sintanos aromáticos, poliuretanos, (co)polímeros de compuestos de ácido (met)acrílico o resinas de melamina/dicianodiamida y/o urea/formaldehído. 50

Ejemplos de sustratos compresibles adecuados incluyen sustratos de espuma, vejigas poliméricas rellenas con líquido, vejigas poliméricas rellenas con aire y/o gas, y/o vejigas poliméricas rellenas con plasma. Tal como se usa en esta invención el término "sustrato de espuma" significa un material polimérico o natural que comprende una espuma de célula abierta y/o espuma de célula cerrada. Tal como se usa en esta invención, el término "espuma de célula abierta" significa que la espuma comprende una pluralidad de cámaras de aire interconectadas. Tal como se usa en esta invención, el término "espuma de célula cerrada" significa que la espuma comprende una serie de poros cerrados discretos. Sustratos de espuma ejemplo incluyen espumas de poliestireno, espumas de polimetacrilimida, espumas de poli(cloruro de vinilo), espumas de poliuretano, espumas de polipropileno, espumas de polietileno, y 55 espumas poliolefinicas. Espumas poliolefinicas ejemplo incluyen espumas de polipropileno, espumas de polietileno

y/o espuma de acetato de etilenvinilo (EVA). Espuma EVA puede incluir hojas planas o tablas o formas de EVA moldeadas, tal como suelas de zapatos. Diferentes tipos de espuma EVA pueden tener diferentes tipos de porosidad de superficie. EVA moldeado puede comprender una superficie densa o "piel", mientras que hojas planas o tablas pueden mostrar una superficie porosa.

5 La composición de revestimiento se puede depositar o aplicar en un sustrato usando cualquier técnica que sea conocida en la técnica. Por ejemplo, la composición de revestimiento se puede aplicar al sustrato por cualquiera de una variedad de procedimientos que incluyen, sin limitación, revestimiento por pulverización, cepillado, inmersión y/o laminado, entre otros procedimientos. Cuando se aplican una pluralidad de composiciones de revestimiento en una superficie, se debería observar que se puede aplicar una composición de revestimiento en al menos una parte de
10 una composición de revestimiento subyacente bien después de que la composición de revestimiento subyacente se haya curado o bien antes de que la composición de revestimiento subyacente se cure. Si la composición de revestimiento se aplica en una composición de revestimiento subyacente que no se ha curado, ambas composiciones de revestimientos se pueden curar de forma simultánea.

15 La composición de revestimiento se puede curar usando cualquier técnica que se conozca en la técnica. Por ejemplo, la composición de revestimiento se puede curar usando procedimientos de curado que incluyen, pero sin limitarse a estos, energía térmica, infrarrojos, ionización o radiación actínica, o mediante cualquier combinación de los mismos. En algunas realizaciones, la operación de curado se puede llevar a cabo a temperaturas $\geq 10^\circ\text{C}$ (50°F). En otras realizaciones, la operación de curado se puede llevar a cabo a temperatura $\leq 246^\circ\text{C}$ (475°F). En ciertas realizaciones, la operación de curado se puede llevar a cabo a temperaturas que varían entre cualquier combinación
20 de valores que se citaron en las frases precedentes, incluso de los valores citados. Por ejemplo, la operación de curado se puede llevar a cabo a temperaturas que varían de $121,1^\circ\text{C}$ (250°F) – $148,9^\circ\text{C}$ (300°F). Se debería observar, no obstante, que se pueden usar temperaturas inferiores o mayores según sea necesario para activar los mecanismos de curado.

25 En ciertas realizaciones, la composición de revestimiento descrita en esta invención es una composición de revestimiento curable en humedad a baja temperatura. Tal como se usa en esta invención, el término "curable en humedad a baja temperatura" se refiere a composiciones de revestimiento que, tras aplicación a un sustrato, son capaces de curar en presencia de aire ambiente, presentando el aire una humedad relativa de 10 % a 100%, tal como de 25 % a 80 %, y una temperatura en el intervalo de -10°C a 120°C , tal como de 5°C a 80°C , en algunos casos de 10°C a 60°C y, en otros casos, de 15°C a 40°C .

30 El espesor de la película seca del revestimiento que resulta de la composición de revestimiento descrita en esta invención puede variar de 0,1 micrómetros a 500 micrómetros. En otras realizaciones, el espesor de la película seca puede ser ≤ 125 micrómetros, tal como ≤ 80 micrómetros. Por ejemplo, el espesor de la película seca puede variar de 15 micrómetros a 60 micrómetros.

35 En ciertas realizaciones, una o más composiciones de revestimiento usadas para formar un sistema de capa de revestimiento, que se deposita en un sustrato, comprende los polímeros descritos en esta invención. Por ejemplo, en ciertas realizaciones, el sistema de capa de revestimiento que se deposita sobre el sustrato puede comprender una capa de revestimiento electrodepositable depositada en al menos una parte del sustrato; una capa de revestimiento base depositada en al menos una parte de la capa de revestimiento electrodepositable; y una capa de revestimiento sustancialmente transparente depositada en al menos una parte de la capa de revestimiento base. Se debería
40 observar que el sustrato puede ser pretratado con una solución de pretratamiento, tal como una solución de fosfato de cinc como se describe en las patentes de Estados Unidos nº 4.793.867 y 5.588.989, o no se pretratan con una solución de pretratamiento antes de la aplicación de la composición de revestimiento electrodepositable.

Ejemplos

Macromonomero

45 **Ejemplo 1:**

	<u>Ingredientes</u>	<u>Masa total (gramos)</u>
<u>Carga 1</u>	Isobutileno	2959,7
<u>Carga 2</u>	Peróxido de di-t-amilo	112,5
	Acrilato de hidroxipropilo	2849,6
	α -metilestireno	1773,4
	Acrilato de metilo	3082,0
	Acrilato de isobutilo	1186,3

5 Se añadió la carga 1 a un reactor de presión de acero inoxidable agitado de 600 centímetros cúbicos a 6,2 g/min. Se comienza añadiendo la carga 2 al reactor de presión de acero inoxidable agitado de 600 centímetros cúbicos a 19,7 ml/min. Se fijó la agitación en el reactor en 500 rpm y se ajustó la temperatura del reactor a 220° C. Durante la adición de monómero se mantuvo la temperatura a 220° C a presión de 2,76-3,45 MPa (400-600 psi). Se determinó que el contenido final en sólidos del macromonómero resultante era de 99,5 % determinado a 110° C durante una hora. El macromonómero presentaba peso molecular media numérica, $M_n = 1600$, $M_w = 3670$ y polidispersidad $M_w/M_n = 2,3$, $M_z = 6850$ (determinado por cromatografía de exclusión por tamaños usando poliestireno como un patrón). El número de hidroxilo era de 94.

10 **Ejemplo 2:**

	<u>Ingredientes</u>	<u>Masa total (gramos)</u>
<u>Carga 1</u>	Metacrilato de glicidilo	294,00
	α -metilestireno	6,00
	Acrilato de metilo	200,00
	Acrilato de butilo	50,00
	Acrilato de isobutilo	50,00
<u>Carga 2</u>	Peróxido de di-t-amilo	10,00
<u>Carga 3</u>	Acetato de Dowanol PM	210,00

15 Se añadieron carga 1 y 2 al reactor de presión de acero inoxidable agitado de 1 litro durante 20 min. Se fijó la agitación en el reactor en 500 rpm y se ajustó la temperatura del reactor en 220° C. Durante la adición de los monómeros e iniciador la temperatura se mantuvo a 220° C a 0,689-1,034 MPa (100-150 psi). Se enfrió luego el reactor hasta 100° C y se añadió la carga 3 al reactor. Se determinó que el contenido final en sólidos del macromonómero resultante era de 73,8 % determinado a 110° C durante una hora. El macromonómero presentaba peso molecular media numérica, $M_n = 1340$, $M_w = 2400$ y polidispersidad $M_w/M_n = 1,8$, $M_z = 4100$ (determinado por cromatografía de exclusión por tamaños usando poliestireno como un patrón). El peso equivalente de epoxi era de 440.

20 **Ejemplo 3:**

	<u>Ingredientes</u>	<u>Masa total (gramos)</u>
<u>Carga 1</u>	Metacrilato de glicidilo	150,00
	Acrilato de hidroxipropilo	150,00
	Acrilato de etilo	150,00
	α -metilestireno	60,00
	Metacrilato de isobutilo	90,00
<u>Carga 2</u>	Peróxido de di-t-amilo	10,00
<u>Carga 3</u>	Disolvente de propionato de amilo	210,00

25 Se añadieron la carga 1 y 2 al reactor de presión de acero inoxidable agitado de 1 litro durante 20 min. Se fijó la agitación en el reactor en 500 rpm y se ajustó la temperatura del reactor en 220° C. Durante la adición de los monómeros e iniciador la temperatura se mantuvo a 220° C a 0,689-0,965 MPa (100-140 psi). Se enfrió luego el reactor hasta 100° C y se añadió la carga 3 al reactor. Se determinó que el contenido final en sólidos del macromonómero resultante era de 73,7 % determinado a 110° C durante una hora. El macromonómero presentaba peso molecular media numérica, $M_n = 1400$, $M_w = 3360$ y polidispersidad $M_w/M_n = 2,4$, $M_z = 7800$ (determinado por cromatografía de exclusión por tamaños usando poliestireno como un patrón). El peso equivalente de epoxi era de 840 y el valor de hidroxilo de 62.

Ejemplo 4:

	<u>Ingredientes</u>	<u>Masa total (gramos)</u>
<u>Carga 1</u>	Ácido metacrílico	30,00
	Metacrilato de hidroxipropilo	100,00
	Acrilato de metilo	236,00
	α -metilestireno	194,00
	Acrilato de isobutilo	40,00
<u>Carga 2</u>	Peróxido de di-t-amilo	10,00
<u>Carga 3</u>	Acetato de Dowanol PM	210,00

Se añadieron la carga 1 y 2 al reactor de presión de acero inoxidable agitado de 1 litro durante 20 min. Se fijó la agitación en el reactor en 500 rpm y se ajustó la temperatura del reactor en 220° C. Durante la adición de los monómeros e iniciador la temperatura se mantuvo a 220° C a 0,689-1,034 MPa (100-140 psi). Se enfrió luego el reactor hasta 50° C y se añadió la carga 3 al reactor. Se determinó que el contenido final en sólidos del macromonómero resultante era de 73,7 % determinado a 110° C durante una hora. El macromonómero presentaba peso molecular media numérica, $M_n = 1900$, $M_w = 4760$ y polidispersidad $M_w/M_n = 2,5$, $M_z = 10100$ (determinado por cromatografía de exclusión por tamaños usando poliestireno como un patrón). El número de ácido era de 22 y el valor de hidroxilo era de 44.

Ejemplo 5:

	<u>Ingredientes</u>	<u>Masa total (gramos)</u>
<u>Carga 1</u>	Acrilato de hidroxipropilo	160,00
	Acrilato de metilo	44,00
	α -metilestireno	164,00
<u>Carga 2</u>	Peróxido de di-t-amilo	5,00
<u>Carga 3</u>	Xileno	165,00

Se añadieron la carga 1 y 2 al reactor de presión de acero inoxidable agitado de 1 litro durante 20 min. Se fijó la agitación en el reactor en 500 rpm y se ajustó la temperatura del reactor en 220° C. Durante la adición de los monómeros e iniciador la temperatura se mantuvo a 220° a 0,689-1,034 MPa (100-140 psi). Se enfrió luego el reactor hasta 50 C y se añadió la carga 3 al reactor. Se determinó que el contenido final en sólidos del macromonómero resultante era de 69.5 % determinado a 110° C durante una hora. El macromonómero presentaba peso molecular media numérica, $M_n = 2310$, $M_w = 5170$ y polidispersidad $M_w/M_n = 2,2$, $M_z = 8570$ (determinado por cromatografía de exclusión por tamaños usando poliestireno como un patrón). El valor de hidroxilo era de 128.

Ejemplo 6:

	<u>Ingredientes</u>	<u>Masa total (gramos)</u>
<u>Carga 1</u>	Isobutileno	400,00
<u>Carga 2</u>	Peróxido de di-t-amilo	11,40
<u>Carga 3</u>	Acrilato de hidroxipropilo	480,00
	Acrilato de 2-hidroxietilo	480,00
	Acrilato de butilo	240,00

Se añadió carga 1 al reactor de presión de acero inoxidable de 300 centímetros cúbicos a 400 g/hora. Comienza el bombeo de la carga 2 y 3 de forma simultánea al reactor de presión de acero inoxidable de 300 centímetros cúbicos a 11,40 g/hora y 1200g/hora respectivamente. Se fijó la agitación en el reactor en 500 rpm y se ajustó la temperatura del reactor en 225° C. Durante la adición del monómero se mantuvo la temperatura a 220° C a presión de 2,76-4,14 MPa (400-600 psi). Se determinó que el contenido final en sólidos del macromonómero resultante era de 99,6 % determinado a 110° C durante una hora. El macromonómero presentaba peso molecular media numérica, $M_n = 1980$, $M_w = 5580$ y polidispersidad $M_w/M_n = 2,8$, $M_z = 15180$ (determinado por cromatografía de exclusión por tamaños usando poliestireno como un patrón). El número de hidroxilo era de 287.

Ejemplo 7:

	<u>Ingredientes</u>	<u>Masa total (gramos)</u>
<u>Carga 1</u>	Isobutileno	150,00
<u>Carga 2</u>	Peróxido de di-t-amilo	6,00
<u>Carga 3</u>	Acrilato de hidroxipropilo	72,00
	α -metilestireno	90,00
	Acrilato de butilo	288,00
<u>Carga 4</u>	Acrilato de butilo	90,00

Se añadieron la carga 1, 2 y 3 al reactor de presión de acero inoxidable agitado de 1 litro durante 20 min. Se fijó la agitación en el reactor en 500 rpm y se ajustó la temperatura del reactor en 220° C. Durante la adición de los monómeros e iniciador la temperatura se mantuvo a 220° C a 0,689-4,827 MPa (100-700 psi). Se enfrió luego el reactor hasta 50° C y se añadió la carga 4 al reactor. Se determinó que el contenido final en sólidos del macromonómero resultante era de 86,7 % determinado a 110° C durante una hora. El macromonómero presentaba peso molecular media numérica, $M_n = 2130$, $M_w = 5420$ y polidispersidad $M_w/M_n = 2,5$, $M_z = 9710$ (determinado por cromatografía de exclusión por tamaños usando poliestireno como un patrón). El valor de hidroxilo era de 41.

Ejemplos de polímero que comprenden núcleo

Ejemplo 8:

	<u>Ingredientes</u>	<u>Masa total (gramos)</u>
<u>Carga 1</u>	Ejemplo 1	11963,5
<u>Carga 2</u>	Peróxido de di-t-amilo	256,8
<u>Carga 3</u>	Diacrilato de 1,6-hexanodiol	366,9
<u>Carga 4</u>	Disolvente 100 aromático	2400

Se añadió ejemplo 1 al segundo reactor de presión de acero inoxidable de 300 centímetros cúbicos a 25,9 g/min. Se añadieron carga 2 y 3 al reactor de presión de acero inoxidable de 300 centímetros cúbicos a 0,7 ml/min y 0,8 ml/min respectivamente. Se fijó la agitación en el reactor en 500 rpm y se ajustó la temperatura del reactor en 210° C. Durante la adición del monómero se mantuvo la temperatura a 210° C a presión de 2,76-4,14 MPa (400-600 psi). Se añadió la carga 4 al tanque instantáneo a 150° C.

Se determinó que el contenido final en sólidos de la estrella resultante era de 70,7% determinado a 110° C durante una hora. La estrella presentaba peso molecular media numérica, $M_n = 2210$, $M_w = 5790$ y polidispersidad $M_w/M_n = 2,6$, $M_z = 12030$ (determinado por cromatografía de exclusión por tamaños usando poliestireno como un patrón). El número de hidroxilo era de 70.

Ejemplo 9:

	<u>Ingredientes</u>	<u>Masa total (gramos)</u>
<u>Carga 1</u>	Ejemplo 2	820,00
<u>Carga 2</u>	Diacrilato de 1,6-hexanodiol	53,00

(cont.)		
<u>Carga 3</u>	Peróxido de di-t-amilo	14,00
<u>Carga 4</u>	Acetato de Dowanol PM	70,00

5 Se añadieron cargas 1, 2 y 3 al reactor de presión de acero inoxidable agitado de 1 litro durante 5 min. Se fijó la agitación en el reactor en 500 rpm y se ajustó la temperatura del reactor en 220° C. Durante la adición de los monómeros e iniciador la temperatura se mantuvo a 220° C a 0,689-1,034 MPa (100-150 psi). Se enfrió luego el reactor hasta 100° C y se añadió la carga 3 al reactor. Se determinó que el contenido final en sólidos de la estrella epoxi era de 72% determinado a 110° C durante una hora. El macromonomero presentaba peso molecular media numérica, $M_n = 1720$, $M_w = 4160$ y polidispersidad $M_w/M_n = 2,4$, $M_z = 8600$ (determinado por cromatografía de exclusión por tamaños usando poliestireno como un patrón). El peso equivalente de epoxi era de 455.

Ejemplo 10:

	<u>Ingredientes</u>	<u>Masa total (gramos)</u>
<u>Carga 1</u>	Ejemplo 3	810,00
<u>Carga 2</u>	Diacrilato de 1,6-hexanodiol	18,00
<u>Carga 3</u>	Peróxido de di-t-amilo	17,00
<u>Carga 4</u>	Acetato de Dowanol PM	60,00

10

Se añadieron cargas 1, 2 y 3 al reactor de presión de acero inoxidable agitado de 1 litro durante 5 min. Se fijó la agitación en el reactor en 500 rpm y se ajustó la temperatura del reactor en 220° C.

15 Durante la adición de los monómeros e iniciador la temperatura se mantuvo a 220° C a 0,689-0,965 MPa (100-140 psi). Se enfrió luego el reactor hasta 100° C y se añadió la carga 3 al reactor. Se determinó que el contenido final en sólidos de la estrella resultante era de 71% determinado a 110° C durante una hora. La estrella presentaba peso molecular media numérica, $M_n = 2020$, $M_w = 7380$ y polidispersidad $M_w/M_n = 3,7$, $M_z = 21400$ (determinado por cromatografía de exclusión por tamaños usando poliestireno como un patrón). El peso equivalente de epoxi era de 862 y el valor de hidroxilo de 60.

Ejemplo 11:

	<u>Ingredientes</u>	<u>Masa total (gramos)</u>
<u>Carga 1</u>	Ejemplo 4	820,00
<u>Carga 2</u>	Diacrilato de 1,6-hexanodiol	53,00
<u>Carga 3</u>	Peróxido de di-t-amilo	14,00
<u>Carga 3</u>	Acetato de Dowanol PM	20,00

20

Se añadieron cargas 1, 2 y 3 al reactor de presión de acero inoxidable agitado de 1 litro durante 5 min. Se fijó la agitación en el reactor en 500 rpm y se ajustó la temperatura del reactor en 220° C.

25 Durante la adición de los monómeros e iniciador la temperatura se mantuvo a 220° C a 0,689-0,965 MPa (100-140 psi). Se enfrió luego el reactor hasta 100° C y se añadió la carga 3 al reactor. Se determinó que el contenido final en sólidos de la estrella resultante era de 70% determinado a 110° C durante una hora. La estrella presentaba peso molecular media numérica, $M_n = 3010$, $M_w = 10970$ y polidispersidad $M_w/M_n = 3,6$, $M_z = 27600$ (determinado por cromatografía de exclusión por tamaños usando poliestireno como un patrón). El valor de ácido era de 20 y el valor de hidroxilo de 42.

30

Ejemplo 12:

	<u>Ingredientes</u>	<u>Masa total (gramos)</u>
<u>Carga 1</u>	Ejemplo 1	214,30
	Ejemplo 5	264,80
<u>Carga 2</u>	Diacrilato de 1,6-hexanodiol	32,00
<u>Carga 3</u>	Peróxido de di-t-amilo	12,00
<u>Carga 3</u>	Xileno	155,00

Se añadieron cargas 1, 2 y 3 al reactor de presión de acero inoxidable agitado de 1 litro durante 5 min. Se fijó la agitación en el reactor en 500 rpm y se ajustó la temperatura del reactor en 220° C.

- 5 Durante la adición de los monómeros e iniciador la temperatura se mantuvo a 220° C a 0,698 MPa (100 psi). Se enfrió luego el reactor hasta 100° C y se añadió la carga 3 al reactor. Se determinó que el contenido final en sólidos de la estrella resultante era de 63% determinado a 110° C durante una hora. La estrella presentaba peso molecular media numérica, $M_n = 2220$, $M_w = 5750$ y polidispersidad $M_w/M_n = 2,6$, $M_z = 10500$ (determinado por cromatografía de exclusión por tamaños usando poliestireno como un patrón). El valor de hidroxilo era de 84.

10 **Recubrimientos**

Ejemplo A:

	<u>Masa total</u>
3-Etoxipropionato de etilo	13,93
TINUVIN 928	1,00
CHISORB 328	0,35
TINUVIN 123	0,50
Alcohol N-amílico	6,17
Dispersiones de sílice pirogénica ¹	5,57
Dispersión de sílice coloidal ²	1,76
Ejemplo 9 ³	37,04
CYMEL 202	3,73
Resina poliácida ⁴	28,14
Solución DYNOADD F1	0,20
ARMEEN M2K ⁶	0,60
NACURE 4054 ⁷	1,01

	100,00
<p>Sílice, CAB-O-SIL CT 1206 (CABOT Corporation), dispersada en reacción con hemiéster de poliácido producto pirogénico de trimetilolpropano, anhídrido metilhexahidroftálico y anhídrido hexahidroftálico (8,9% de sílice pirogénica y 28,6% de resina) diluido con alcohol amílico.</p> <p>² Sílice coloidal de Nissan Chemical MT-ST dispersada en una resina de siloxanopoliol (83% en peso de sólidos en metilamiloctona y metanol).</p>	

(cont.)

³ Polímero estrella acrílico con grupos funcionales epoxi (45% de metacrilato de glicidilo, 30,6% de acrilato de metilo, 7,6% de acrilato de butilo, 7,6% de acrilato de isobutilo, 1% de α -metilestireno, 8,2% de diacrilato de 1,6-hexanodiol, 72% en peso de sólidos en Dowanol PMA, Mw = 4160, Peso Equivalente de Epoxi en Sólido = 327.

⁴ Hemiéster de poliácido de di-trimetilolpropano y anhídrido metilhexahidroftálico preparado en N-propanol, Aromatic 100 y alcohol N-amílico usando el procedimiento descrito en el documento US 5.256.452.

⁵ Aditivo Flow disponible en DYNO CYTEC (50% en peso de sólidos en acetato de N-butilo y acetato de butilo Cellosolve.

⁶ Dicocoalquilmetilamina disponible en AKZO Chemicals, Inc.

⁷ Fosfato de ácido de alquilo disponible en KING Industries.

Se preparó el ejemplo A hasta 54,3% de sólidos en peso y presentaba una viscosidad en copa Ford # 4 de 25 segundos a 23° C.

- 5 Se aplicaron un revestimiento base negro y ejemplo A transparente mediante máquina SPRAYMATION en paneles de acero pre-recubiertos con ED 6060 Electrocoat e imprimador HP77224ER. Estos paneles precubiertos se encuentran disponibles en ACT Test Panels, Inc. de Hillsdale, Michigan. Se aplicó la capa transparente al revestimiento base al agua negro EVLD 8555 disponible en PPG Industries. Se evaporó el revestimiento base durante cinco minutos a 80° C antes de la aplicación de la capa transparente. Tras aplicación de la capa transparente el revestimiento de material compuesto se dejó evaporar durante 10 minutos a temperatura ambiente antes de cocer durante treinta minutos a 141° C. Se midió que el espesor de película seca del revestimiento base era de 0,58 milésimas y el espesor de la película transparente era de 1,87 milésimas.

El revestimiento de material compuesto presentaba buen aspecto visual. La capa transparente mostraba los siguientes valores medidos: brillo a 20° de 82, un DOI de 98, BYK WAVE SCAN de onda larga de 2,5, onda corta de 4,3 y una valoración de 9,8.

- 15 El revestimiento de material compuesto presentaba una MICRODUREZA DE FISCHER medida de 120. La capa transparente retuvo el 68% del brillo original después de 10 ciclos de ensayo de lavado de coche usando la máquina de lavado de coche AMTEC y retuvo el 62% del brillo original después de 10 frotos con papel limpiador de nueve micrómetros de 3M usando una máquina Atlas CROCKMETER.

Ejemplo B:

	<u>Masa total</u>
3-Etoxipropionato de etilo	13,58
AROMATIC 100	7,81
Acetato de n-butilo	2,60
Alcohol N-amílico	2,60
TINUVIN 328	1,30
CHISORB 353	0,26
RESIMENE 741	11,84
Ejemplo 10 ¹	44,05
Resina poliácida ²	14,97
Solución DYNOADD F1	0,21
ARMEEN M2K	0,52

ES 2 390 558 T3

(cont.)	
NACURE 4054	0,26

	100,00
<p>Polímero estrella acrílico con grupos funcionales epoxi e hidroxilo (25% de metacrilato de glicidilo, 25% de acrilato de hidroxipropilo, 15% de metacrilato de isobutilo, 10% de α-metilestireno, 25% de acrilato de etilo y 3% de diacrilato de 1,6-hexanodiol, 70,8% de sólidos en propionato de amilo Mw = 7386, Peso Equivalente de Epoxi en Sólidos = 610, Peso Equivalente de Hidroxilo en Sólidos = 661.</p> <p>² Hemiéster de poliácido de di-trimetilolpropano, anhídrido hexahidroftálico y anhídrido metilhexahidroftálico que se preparó en acetato de N-butilo y N-propanol hasta 70% en peso de sólidos usando el procedimiento descrito en el documento US 5.256.452</p>	

Se preparó el ejemplo B hasta 54,4% de sólidos en peso y presentaba una viscosidad en copa Ford # 4 de 29 segundos a 23° C.

5 Se aplicaron un revestimiento base negro y ejemplo B transparente mediante máquina SPRAYMATION en paneles de acero pre-recubiertos con ED 6100H Electrocoat. Estos paneles prerecubiertos se encuentran disponibles en ACT Test Panels, Inc. de Hillsdale, Michigan. Se aplicó la capa transparente al revestimiento base al agua negro HWH-9517 disponible en PPG Industries. Se evaporó el revestimiento base durante cinco minutos a 80° C antes de la aplicación de la capa transparente. Tras aplicación de la capa transparente el revestimiento de material compuesto se dejó evaporar durante 10 minutos a temperatura ambiente antes de cocer durante treinta minutos a 141° C. Se midió que el espesor de película seca del revestimiento base era de 0,58 milésimas y el espesor de la película transparente era de 1,70 milésimas.

La capa transparente mostró los siguientes valores de aspecto: brillo a 20° de 86 y un DOI de 87.

15 El revestimiento de material compuesto presentaba una MICRODUREZA DE FISCHER medida de 112. La capa transparente retuvo 72% del brillo original después de 10 ciclos de ensayo de lavado de coche usando la máquina de lavado de coche AMTEC.

Ejemplo C:

	<u>Masa total</u>
Solvesso 100	60,00
TINUVIN 292	1,00
TINUVIN 928	1,50
Acetato de butilo Cellosolve	3,00
Ejemplo 8 ¹	81,88
Poliéster ² de alto contenido en sólidos	11,11
BYK-306	0,25
CYMEL 202	10,00
DES N3300A	24,13
PAP ³	0,67

	193,53

(cont.)

¹ Polímero estrella acrílico con grupos funcionales hidroxilo (23,3% de acrilato de hidroxipropilo, 25,2% de acrilato de metilo, 9,7% de acrilato de isobutilo, 14,5% de α -metilestireno, 24,2% de isobutileno, 3,0% de diacrilato de 1,6-hexanodiol, 70% de sólidos en Aromatic 100, Mw = 5790, Peso Equivalente de Hidroxilo en Sólidos = 801.

² Resina de poliéster de neopentilglicol y anhídrido hexahidroftálico preparado en xileno

³ Fosfato de ácido fenólico disponible en Rhodia

5 Se aplicaron un revestimiento base negro y ejemplo C transparente mediante máquina SPRAYMATION en paneles de acero TRU de 4" x 12", disponibles en ACT Test Panels, Inc. de Hillsdale, Michigan. Se aplicó la capa transparente al revestimiento base al agua negro Schwarz disponible en BASF Corp. Se evaporó el revestimiento base durante siete minutos a 141° C antes de la aplicación de la capa transparente. Tras aplicación de la capa transparente se dejó evaporar el revestimiento de material compuesto durante 10 minutos a temperatura ambiente antes de cocer durante treinta minutos a 141° C. Se midió que el espesor de película seca del revestimiento base era de 0,5 milésimas y el espesor de la película transparente era de 1,7 milésimas.

10 El revestimiento de material compuesto presentaba buen aspecto visual. La capa transparente mostraba los siguientes valores medidos: brillo a 20° de 86, un DOI de 88, BYK WAVE SCAN de onda larga de 5,3, onda corta de 27,9 y una valoración de 8,2.

15 El revestimiento de material compuesto presentaba una MICRODUREZA DE FISCHER medida de 122. La capa transparente retuvo 76% del brillo original después de 10 ciclos de ensayo de lavado de coche usando la máquina de lavado de coche AMTEC y retuvo 9% del brillo original después de 10 frotos con papel limpiador de nueve micrómetros de 3M usando una máquina Atlas CROCKMETER.

Ejemplo D:

	<u>Masa total</u>
Metil-n-amilcetona	20,42
Xileno	1,29
Aromatic-100	4,78
Acetato de butilo Cellosolve	20,32
Hexilo Cellosolve	0,63
Eversorb 76	1,49
CHISORB 328	1,49
Dispersiones de sílice coloidal ¹	16,88
Etanol	5,48
Poli(acrilato de butilo)	0,69
Multiflow ²	0,47
Resimene-757	32,99
Ejemplo 8 ³	74,84
Catalizador molido ⁴	1,92

	183,58

(cont.)

¹ Sílice coloidal de Nissan Chemical MT-ST dispersada en una resina de siloxanopoliol (83% en peso de sólidos en metilamilcetona y metanol).

² Aditivo de flujo de poli(acrilato de 2-etilhexilo/acrilato de hexilo preparado en xileno a 50% de sólidos, fabricado por Cytec Industries

³ Polímero estrella acrílico con grupos funcionales hidroxilo (23,3% de acrilato de hidroxipropilo, 25,2% de acrilato de metilo, 9,7% de acrilato de isobutilo, 14,5% de α-metilestireno, 24,2% de isobutileno, 3,0% de diacrilato de 1,6-hexanodiol, 70% de sólidos en Aromatic 100, Mw = 5790, Peso Equivalente de Hidroxilo en Sólidos = 801.

⁴ Mezcla de catalizador de ácido dodecibencenosulfónico / estabilizador de luz de amina impedida en etanol a 53% de sólidos.

Se preparó el ejemplo D hasta 57,7% de sólidos en peso y presentaba una viscosidad en copa Ford # 4 de 28 segundos a 23,3° C (74° F).

5 Se aplicaron un revestimiento base negro y ejemplo D transparente mediante máquina SPRAYMATION en paneles de acero de 4" x 12" pre-recubiertos con ED 6061 Electrocoat disponibles en ACT Test Panels, Inc. de Hillsdale, Michigan. Se aplicó la capa transparente al revestimiento base al agua plata HMB-301134 disponible en PPG Industries. Se evaporó el revestimiento base durante cinco minutos a 80° C antes de la aplicación de la capa transparente. Tras aplicación de la capa transparente el revestimiento de material compuesto se dejó evaporar durante 10 minutos a temperatura ambiente antes de cocer durante treinta minutos a 141° C. Se midió que el
10 espesor de película seca del revestimiento de base era de 0,7 milésimas y el espesor de la película transparente era de 1,7 milésimas.

15 El revestimiento de material compuesto presentaba buen aspecto visual. La capa transparente mostraba los siguientes valores medidos: brillo a 20° de 95, un DOI de 88, BYK WAVE SCAN de onda larga de 3,2, de onda corta de 9,0 y una valoración Cf de 59,3. El revestimiento de material compuesto presentaba una MICRODUREZA DE FISCHER medida de 108.

Ejemplo E:

	<u>Masa total</u>
BYK-300 ¹	0,15
EVERSORB 74 ²	1,47
SANOL LS-292/BLS 292 ³	2,02
DABCO T-12 ⁴	0,20
Ejemplo 12 ⁵	63,66
ENDURECEDOR DE ISOCIANATO ⁶	32,50

	100,00
¹ Aditivo de flujo disponible en BYK-CHEMIE (52% en peso de sólidos en xileno e isobutanol). ² Absorbedor de radiación ultravioleta disponible en CIBA Additives (benzotriazol 100% en peso de sólidos) ³ Estabilizador de luz de amina impedida disponible en SANKYO, Co. (100% en peso de sólidos sebacatos de pentametil-4-piperidinilo) ⁴ Catalizador de dilaurato de dibutilestaño disponible en Air Products & Chemicals, Inc.	

(cont.)

⁵ Polímero estrella acrílico que contiene grupos funcionales hidroxilo (63% en peso de sólidos).

⁶ Mezcla de Desmodur N3600/Desmodur Z4470 (relación en peso 55/45) disponible en Bayer Material Science, Inc.

Se preparó el ejemplo E hasta 49,64% de sólidos en peso con la adición de disolventes (mezcla de acetato de Dowanol PM, xileno, MIBK y acetona) para aplicación por pulverización. La solución presentaba una viscosidad Brookfield de 33 centipoises a 25° C.

- 5 Se aplicaron revestimiento base azul DELTRON DBC 3964 Sapphire y ejemplo F mediante una pistola de pulverización manual DeVilbiss GTI-620G HVLP en paneles de acero pre-recubiertos con ED 6060 Electrocoat e imprimador HP77224ER. Estos paneles prerecubiertos se encuentran disponibles en ACT Test Panels, Inc. de Hillsdale, Michigan. El revestimiento base se curó en condiciones ambientales antes de la aplicación del revestimiento transparente. El revestimiento transparente se aplicó al revestimiento base y se curó en condiciones ambientales una semana antes del ensayo. Se midió que el espesor de película seca del revestimiento de base era de 0,50 milésimas y el espesor de la película transparente era de 2,3 milésimas (57,5 micrómetros).

10 El revestimiento de material compuesto presentaba una dureza^a al péndulo de König medida de 23 y un brillo^b a 20° de 91,9. El revestimiento transparente presentaba una valoración de adhesión^c por ensayo de cinta de 5 (50% de retención sobre el revestimiento base) y un tiempo de pegada^d de 75 minutos. Estos ensayos se llevaron a cabo de acuerdo con:

^a ASTM D4366 Procedimiento de ensayo estándar para la dureza de revestimientos orgánicos con ensayos de amortiguación del péndulo

^b ASTM D3359 Procedimiento de ensayo estándar para la medida de la adhesión por ensayo de cinta

^c ASTM D523 Procedimiento de ensayo estándar para brillo especular

- 20 ^d Variante de ASTM C679 Procedimiento de ensayo estándar para tiempo de pegada de sellantes elastoméricos – para revestimientos transparentes

REIVINDICACIONES

1. Una composición de revestimiento que comprende:
un polímero que comprende un macromonomero oligomérico y un núcleo desde el que se extiende dicho macromonomero oligomérico formado por polimerización por radicales libres del macromonomero oligomérico con un monómero que comprende al menos dos enlaces dobles etilénicamente insaturados, en el que dicho macromonomero oligomérico comprende grupos funcionales reactivos y presenta una funcionalidad promedio que varía de 1,0 a 30,0, y en la que dicho núcleo es < 10% en peso del peso total de polímero.
2. La composición de revestimiento de acuerdo con la reivindicación 1, en la que dicho macromonomero oligomérico comprende $\geq 5\%$ en peso de monómeros funcionalizados.
3. La composición de revestimiento de acuerdo con la reivindicación 1, en la que dicho núcleo polimérico comprende $\leq 5\%$ en peso del peso total del polímero y dicho macromonomero oligomérico comprende $\leq 95\%$ en peso del peso total del polímero.
4. La composición de revestimiento de acuerdo con la reivindicación 1, en la que dicho macromonomero oligomérico presenta un peso molecular de ≤ 5.000 .
5. La composición de revestimiento de acuerdo con la reivindicación 4, en la que dicho macromonomero oligomérico presenta un peso molecular que varía de 1.400 a 1.600, y en la que dicho macromonomero oligomérico presenta una funcionalidad promedio de 2,2 a 2,6.
6. La composición de revestimiento de acuerdo con la reivindicación 1, en la que dicho macromonomero oligomérico es un producto de reacción por polimerización de radicales libres de: (a) un monómero que comprende un hidrógeno α ; (b) un primer iniciador de polimerización por radical libre; y, de forma opcional, (c) un monómero que es polimerizable con (a).
7. La composición de revestimiento de acuerdo con la reivindicación 6, en la que (a) comprende acrilato, acrilato de alquilo, acrilato de hidroxialquilo, o combinaciones de los mismos o en la que (c) comprende metacrilato, metacrilato de alquilo, metacrilato de hidroxialquilo, metacrilato de glicidilo o combinaciones de los mismos o en la que dicho (b) iniciador comprende < 10% en peso del peso total de (a); (b); y (c), en caso que se use.
8. La composición de revestimiento de acuerdo con la reivindicación 1, en la que dicho polímero comprende un núcleo y $\geq 4\%$ en peso de monómeros funcionalizados.
9. La composición de revestimiento de acuerdo con la reivindicación 1, que comprende además un polímero de formación de película adicional.
10. La composición de revestimiento de acuerdo con la reivindicación 1, en la que dicha composición de revestimiento comprende además un agente de curado que es reactivo con los grupos funcionales reactivos de dichos macromonomeros oligoméricos.
11. La composición de revestimiento de acuerdo con la reivindicación 10, en la que dicha composición de revestimiento es una composición 2K, y en la que dicho polímero es un componente y dicho agente de curado es otro componente o una composición 1K.
12. La composición de revestimiento de acuerdo con la reivindicación 1, en la que dicha composición de revestimiento es una composición de revestimiento electrodepositable.
13. La composición de revestimiento de acuerdo con la reivindicación 1, en la que dicha composición de revestimiento comprende un colorante o es sustancialmente transparente, con lo que si la composición de revestimiento es sustancialmente transparente dicho macromonomero oligomérico comprende preferiblemente metacrilato de glicidilo, acrilato de isobutilo y metacrilato de isobutilo.
14. Un sustrato recubierto al menos en parte con la composición de revestimiento de la reivindicación 1.
15. El sustrato de acuerdo con la reivindicación 14, en el que dicho sustrato comprende una parte de un vehículo.