

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 390 929**

51 Int. Cl.:

C09D 4/00 (2006.01)

C09D 4/06 (2006.01)

C08F 232/00 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **07863601 .6**

96 Fecha de presentación: **29.10.2007**

97 Número de publicación de la solicitud: **2092025**

97 Fecha de publicación de la solicitud: **26.08.2009**

54 Título: **Revestimientos que comprenden terpeno**

30 Prioridad:
29.11.2006 US 564570

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
19.11.2012

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
19.11.2012

73 Titular/es:
**PPG INDUSTRIES OHIO, INC. (100.0%)
3800 WEST 143RD STREET
CLEVELAND, OH 44111, US**

72 Inventor/es:
**COCA, SIMION;
O'DWYER, JAMES;
KARABIN, RICHARD F.;
THOMAS, STEPHEN J.;
TRETTEL, VICTORIA A.;
SCHWARTZMILLER, DAVINA J.;
VALENTA, JANE N.;
MCCOLLUM, GREGORY J. y
SADVARY, RICHARD J.**

74 Agente/Representante:
VALLEJO LÓPEZ, Juan Pedro

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 2 390 929 T3

DESCRIPCIÓN

Revestimientos que comprenden terpeno

Campo de la invención

5 La presente invención se refiere de manera general a polímeros que comprenden terpeno y revestimientos que comprenden terpeno.

Antecedentes de la invención

10 Los precios de las materias primas usadas en muchos procedimientos de fabricación continúan aumentando, en particular aquellos cuyos precios aumentan o caen con el precio del petróleo. Debido a ello, y debido también al agotamiento previsto de las reservas de petróleo, las materias primas procedentes de fuentes renovables o recursos alternativos pueden resultar deseables. Un incremento en la demanda de productos respetuosos con el medio ambiente, junto con la incertidumbre del mercado petroquímico variable y volátil, han favorecido el desarrollo de materias primas procedentes de fuentes renovables y/o baratas.

15 El documento US-A-4.564.718 divulga un procedimiento para la preparación de polímero con terminación funcional que comprende polimerizar un terpeno o uno de sus derivados de oxígeno que tiene un doble enlace o un doble enlace conjugado disponible para la polimerización con un iniciador que tiene un agrupamiento que proporciona, o es precursor de, la terminación funcional del polímero.

20 El documento GB-A 2 147 909 se refiere a un procedimiento para la preparación de un polímero con terminación funcional similar al divulgado en la patente de EE.UU. 4.564.718, por ejemplo se prepara polimirceno con terminación hidroxil o carboxil usando como iniciador agua oxigenada o ácido azobiscianopentanoico, respectivamente.

El documento JP-61185502 divulga una resina de terpeno-fenol preparada por medio de polimerización catiónica de alfa o beta pineno y un compuesto fenólico.

El documento JP-A-8003513 se refiere a una composición de revestimiento que contiene un aglutinante de resina termoestable y un polímero de terpeno modificado con grupos hidroxilo.

Sumario de la invención

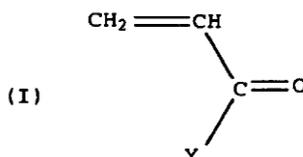
25 La presente invención va destinada a un revestimiento que comprende un polímero que comprende un terpeno y un monómero insaturado etilénicamente que se polimeriza con terpeno por medio de polimerización de radicales libres, en el que el monómero no es anhídrido/ácido maleico.

Descripción detallada de la invención

30 La presente invención va destinada a revestimientos que comprenden un polímero que comprende un terpeno y un monómero insaturado etilénicamente que se polimeriza con terpeno por medio de polimerización por radicales libres. El polímero no comprende anhídrido/ácido maleico. En determinadas realizaciones, el polímero excluye de manera específica metacrilatos y en determinadas realizaciones el copolímero no es un copolímero de terpeno con fenol, cresol o sus isómeros.

35 Terpeno, según se usa en el presente documento, incluye α -pineno, β -pineno, terpinoleno, limoneno (dipenteno), β -terpineno, γ -terpineno, α -tujeno, sabineno, δ -3-careno, canfeno, β -cadineno, β -cariofileno, cedreno, α -bisalbona- β -bisalbona, γ -bisalbona, zingibereno, humuleno, (α -cariofil-1-eno), α -citronelol, linalol, geraniol, nerol, ipsenol, α -terpineol, D-terpineol-(4), dihidrocarveol, nerolidol, farnesol, α -eudesmol, β -eudesmol, citral, D-citronelal, carvona, D-pulegona, piperitona, carvenona, bisaboleno, β -selineno, α -santaleno, vitamina A, ácido abiético y mezclas de estos compuestos.

40 Como se ha comentado anteriormente, el terpeno se polimeriza con un monómero insaturado etilénicamente que se polimeriza con terpeno por medio de polimerización de radicales libres. Dichos monómeros incluyen, por ejemplo, monómeros acrílicos que tienen la siguiente estructura (I)



en la que Y es $-NR^1_{2,}$, $-O-R^2-O-C(=O)-NR^1_{2,}$ o $-OR^3$; R^1 es H, alquilo C_1 a C_{20} lineal o ramificado, o alquilol C_1 a C_{20} lineal o ramificado; R^2 es metilo, alquilo C_1 a C_{20} lineal, ramificado o acíclico, alqueno, arilo, alcarilo o aralquilo y R^3 es H, poli(óxido de etileno), poli(óxido de propileno), alquilo C_1 a C_{20} lineal o ramificado, alquilol, arilo y aralquilo, fluoroalquilo C_1 a C_{20} lineal o ramificado, fluoroarilo y fluoroaralquilo, un radical de siloxano, un radical de polisiloxano, un radical alquil siloxano, un radical termetilsilil siloxano etoxilado o un radical trimetilsilil siloxano propoxilado. Un tipo particularmente útil de monómeros acrílicos son los que se describen por medio de la estructura (I) en la que Y incluye al menos un grupo funcional de epoxi, oxirano, ácido carboxílico, hidroxilo, amida, oxazolona, aceto acetato, isocianato o carbamato, y R^2 es un grupo de enlace alquilo C_1 a C_{20} lineal o ramificado.

Ejemplos de monómeros apropiados que se engloban en la estructura (I) incluyen, acrilato de hidroxietilo, acrilato de hidroxipropilo, ácido acrílico, acrilato de metilo, acrilato de etilo, acrilato de butilo, acrilato de isobutilo, acrilato de isobornilo, acrilato de glucidilo, acrilato de dimetilaminoetilo, acrilamida, acrilato de perfluoro metil etilo, acrilato de perfluoro etilo, acrilato de perfluoro butil etilo, acrilato de trifluorometil bencilo, acrilato de perfluoro alquil etilo, polidimetilsiloxano con terminación de acriloxialquilo, acriloxialquil tris(trimetilsiloxi silano), óxido de polietileno con terminación de acriloxialquilo y trimetilsiloxi, clorotrifluoro etileno, acrilato de glucidilo, acrilato de 2-etilhexilo y n-butoxi metil acrilamida.

Otros monómeros apropiados que se pueden polimerizar con terpeno en la presente invención incluyen, acrilonitrilo, metacrilonitrilo, haluros de vinilo, ácido crotonico, sulfonatos de alquilo y vinilo y acroleína. Los haluros de vinilo incluyen, cloruro de vinilo y fluoruro de vinilideno. Otros incluyen monómeros insaturados etilénicamente tales como isobutileno y sus derivados, metacrilatos y estirenos.

De manera general, el terpeno y el monómero se mezclan juntos en presencia de un iniciador de polimerización de radicales libres. Se puede usar cualquier procedimiento estándar de polimerización por radicales libres. En determinadas realizaciones, se usa un procedimiento continuo para preparar el polímero a temperatura elevada (es decir, mayor que $200\text{ }^{\circ}\text{C}$) y presión elevada (es decir, mayor que $34,47 \cdot 10^5\text{ Pa}$ (500 psi) usando cantidades reducidas de iniciador (es decir, menos que 10 % en peso). En determinadas realizaciones, la polimerización se lleva a cabo en ausencia considerable de ácidos de Lewis y/o metales de transición.

Se puede usar cualquier iniciador apropiado de polimerización por radicales libres en la presente invención. Típicamente, los iniciadores apropiados de radicales son iniciadores de radicales libres térmicos. Los iniciadores de radicales libres térmicos apropiados incluyen, compuestos de peróxido, compuestos azo y compuestos de persulfato.

Ejemplos de compuestos apropiados de peróxido de iniciador de radicales libres térmico incluyen, agua oxigenada, peróxidos de metil etil cetona, peróxidos de benzoilo, peróxido de di-t-butilo, peróxidos de di-t-amilo, peróxido de dicumilo, peróxidos de diacilo, peróxido de decanoilo, peróxido de lauroilo, peroxidocarbonatos, peroxiésteres, peróxidos de dialquilo, hidroperóxidos, peroxiacetales y sus mezclas.

Ejemplos de compuestos azo apropiados de iniciador de radicales libres térmico incluyen 4,4'-azobis(ácido 4-cianoalélico), 1,1'-azobisciclohexanocarbonitrilo, 2,2'-azobisisobutironitrilo, dicloruro de 2,2'-azobis(2-metilpropionamida), 2,2'-azobis(2-metilbutironitrilo), 2,2'-azobis(propionitrilo), 2,2'-azobis(2,4-dimetilvaleronitrilo), 2,2'-azobis(valeronitrilo), 2,2'-azobis[2-metil-N-(2-hidroxietil)propionamida], 4,4'-azobis(ácido 4-cianopentanoico), 2,2'-azobis(N,N'-dimetilenisobutiramidina), dicloruro de 2,2'-azobis(2-amidinopropano), dicloruro de 2,2'-azobis(N,N'-dimetilenisobutiramidina), 2-(carbamoilazo)-isobutironitrilo y sus mezclas.

Los expertos en la técnica apreciarán además que los polímeros usados de acuerdo con la presente invención son polímeros aleatorios o alternantes. Es decir, los polímeros de la presente invención son distintos de los polímeros preparados, por ejemplo, por medio de procedimientos conocidos en la técnica diferentes de la polimerización por radicales libres, tales como la polimerización catiónica, la polimerización por transferencia de grupos y la polimerización por radicales de transferencia de átomos. Dichos procedimientos pueden dar lugar a diferentes configuraciones de polímero que se "tratan por ingeniería", tales como copolímeros de bloques.

Típicamente, el terpeno comprende de 10 a 60 % en peso, tal como de 30 a 50 % en peso, del peso total de sólidos del polímero. En determinadas realizaciones, el terpeno comprende 30 % en peso o más, tal como 50 % en peso, o más, del polímero. El monómero puede comprender de 90 a 40 % en peso, tal como de 70 a 50 % en peso del polímero. Se apreciará que aunque se hace referencia a lo largo de toda la memoria descriptiva y las reivindicaciones a "un" terpeno y "un" monómero que se polimeriza con terpeno por medio de polimerización por radicales libres, se pueden usar mezclas de terpenos y/o dichos monómeros.

De manera general, el "revestimiento" de acuerdo con la presente invención se entiende como una composición que, cuando se cura, puede formar una película sustancialmente continua que forma una capa superficial que proporciona una función decorativa y/o protectora, y que no es pegajosa o adherente cuando se cura. De este modo, en determinadas realizaciones, los revestimientos de acuerdo con la presente invención no incluirían adhesivos.

Los revestimientos de la presente invención pueden comprender de 5 a 100 % en peso, tal como de 10 a 70 o de 10 a 40 % en peso, basado en el peso total de sólidos, del polímero que comprende un terpeno y un monómero que se polimeriza con terpeno por medio de polimerización por radicales libres. Por ejemplo, el revestimiento puede

comprender 10 % en peso o más de terpeno, tal como 20 % en peso o más, o 30 % en peso o más, estando el % en peso basado en el peso total de sólidos.

Se apreciará que cuando se usa el terpeno en el revestimiento de acuerdo con la presente invención, solo o en forma de polímero, puede formar parte de la resina formadora de película del revestimiento y en determinadas realizaciones se reticula con los otros componentes formadores de película. Si no se añade para funcionar como disolvente, tal como un disolvente que se vaporiza durante el curado, un agente de transferencia de cadena, un adherente u otro aditivo. Los expertos en la técnica apreciarán que el revestimiento curado en el cual se usan terpeno o sus polímeros como disolvente, agente de transferencia de cadena o adherente u otro aditivo presentarían una cantidad relativamente baja de terpeno en el mismo. En determinadas realizaciones, las composiciones en las cuales el contenido de terpeno en el revestimiento curado es menor que 10 % en peso, tal como 5 % en peso o menos, se encuentran excluidas de manera específica.

En determinadas realizaciones, también se usan una o más resinas adicionales de formación de película en el revestimiento. Por ejemplo, las composiciones de revestimiento pueden comprender cualquier variedad de composiciones termoplásticas y/o termoestables de la técnica. Las composiciones de revestimiento pueden ser composiciones basadas en agua o basadas en disolvente, o, de manera alternativa, en forma de partículas sólidas, es decir, de revestimiento en forma de polvo.

Típicamente, las composiciones de revestimiento aptas para curado y termoestables comprenden polímeros formadores de película o resinas que presentan grupos funcionales y reactivos bien consigo mismo o un agente de reticulación. La resina formadora de película se puede seleccionar entre, por ejemplo, polímeros acrílicos, polímeros de poliéster, polímeros de poliuretano, polímeros de poliamida, polímeros de poliéter, polímeros epoxi basados en bisfenol A, polímeros de polisiloxano, sus copolímeros y sus mezclas. De manera general, los presentes polímeros pueden ser cualquier polímero de estos tipos preparados por medio de cualquier procedimiento conocido por los expertos en la técnica. Dichos polímeros pueden ser basados en disolvente o dispersables en agua, emulsionables o de solubilidad limitada en agua. Los grupos funcionales de la resina formadora de película se pueden seleccionar entre cualquier variedad de grupos funcionales reactivos incluyen, por ejemplo, grupos de ácido carboxílico, grupos amina, grupos epóxido, grupos hidroxilo, grupos tiol, grupos carbamato, grupos amida, grupos urea, grupos isocianato (incluyendo grupos isocianato bloqueados y tris-alkilcarbamoiltriaquina), grupos mercaptano, grupos anhídrido, acrilatos de acetoacetato, uretdiona y sus combinaciones.

Típicamente, las composiciones de revestimiento termoestables comprenden un agente de reticulación que se puede seleccionar entre, por ejemplo, aminoplastos, poliisocianatos que incluyen isocianatos bloqueados, poliepóxidos, beta-hidroxialquilamidas, poliácidos, anhídridos, materiales organometálicos con funcionalidad de ácido, poliaminas, poliamidas y mezclas de cualquiera de los anteriores.

Las composiciones de revestimiento también pueden incluir un disolvente. Disolventes apropiados incluyen agua, disolvente(s) orgánico(s) y/o sus mezclas. Disolventes apropiados incluyen glicoles, alcoholes de éter de glicol, alcoholes, cetonas, aromáticos, tales como xileno y tolueno, acetatos, líquidos minerales, naftas y/o sus mezclas. Los "acetatos" incluyen acetatos de éter de glicol. En determinadas realizaciones, el disolvente en un disolvente no acuoso. "Disolvente no acuoso" y términos similares significa que menos de 50 % del disolvente es agua. Por ejemplo, menos de 10 %, o incluso menos de 5 % del disolvente puede ser agua. Se entiende que las mezclas de disolventes, incluyendo o excluyendo agua en una cantidad de menos de 50 %, pueden constituir un "disolvente no acuoso".

Si se desea, las composiciones de revestimiento pueden comprender otros materiales opcionales bien conocidos en la técnica de la formulación de revestimientos, tales como plastificantes, anti-oxidantes, estabilizadores de luz de amina impedida, absorbedores de luz UV y estabilizadores, tensioactivos, agentes de control de flujo, agentes tixotrópicos, colorantes, cargas, codisolventes orgánicos, diluyentes reactivos, catalizadores y otros materiales auxiliares comunes.

Según se usa en el presente documento, "colorante" y términos similares significan cualquier sustancia que confiere color y/u otro efecto de opacidad y/u otro efecto visual a la composición. El colorante se puede añadir al revestimiento de cualquier forma apropiada, tal como en forma de partículas discretas, dispersiones, soluciones y/o escamas. Se puede usar un colorante sencillo o una mezcla de dos o más colorantes en los revestimientos de la presente invención.

Ejemplos de colorantes incluyen pigmentos, colorantes y tintes, tales como los usados en la industria de pinturas y/o los recogidos en el listado de Dry Color Manufacturers Association (DCMA), así como también como composiciones de efecto especial. El colorante puede incluir, por ejemplo, un polvo sólido finamente dividido que es insoluble pero humectable bajo las condiciones de uso. El colorante puede ser inorgánico u orgánico y puede estar aglomerado o no aglomerado. Los colorantes se pueden incorporar a los revestimientos por medio del uso de un vehículo molido, tal como un vehículo molido acrílico, cuyo uso resulta familiar al experto en la técnica.

Pigmentos de ejemplo y/o composiciones de pigmento incluyen, pigmento bruto de dioxazina y carbazol, azo, monoazo, disazo, naftol AS, tipo sal (laca colorante), bencimidazolona, complejo de metal, isoindolinona, isoindolina

y ftalocianina policíclica, quinacridona, perileno, perinona, dicetopirrolo pirrol, tioindigo, antraquinona, indantrona, antrapirimidina, flavantrona, pirantrona, antantrona, dioxazina, triarilcarbonio, pigmentos de quinoftalona, rojo de diceto pirrolo pirrol ("rojo de DPPDBO"), dióxido de titanio, negro de carbono y sus mezclas. Los términos "pigmento" y "carga coloreada" se pueden usar de manera intercambiable.

- 5 Colorantes de ejemplo incluyen los que están basados en disolvente y/o los acuosos tales como verde ftalo o azul, óxido de hierro, vanadato de bismuto, antraquinona, perileno, aluminio y quinacridona.

Tintes de ejemplo incluyen pigmentos dispersados en vehículos basados en agua o miscibles con agua tales como AQUA-CHEM 896 disponible comercialmente en Degussa, Inc., CHARISMA COLORANTS y MAXITONER INDUSTRIAL COLORANTS disponible comercialmente en la división Accurate Dispersions de Eastman Chemical, Inc.

10 Como se ha comentado anteriormente, el colorante puede estar en forma de dispersión que incluye, pero sin limitarse a, una dispersión de nano-partículas. Las dispersiones de nano-partículas pueden incluir uno o más colorantes de nano-partículas altamente dispersados y/o partículas de colorante que producen un color visible deseado y/o opacidad y/o efecto visual. Las dispersiones de nano-partículas pueden incluir colorantes tales como pigmentos o colorantes que presentan un tamaño de partícula de menos de 150 nm, tal como menos de 70 nm, o menos de 30 nm. Las nano-partículas se pueden producir por medio de molienda de pigmentos orgánicos o inorgánicos en forma de roca con un medio de molienda que tiene un tamaño de partícula de menos de 0,5 mm. Dispersiones de nano-partículas de ejemplo y procedimientos para la preparación de los mismos se identifican en la patente de EE.UU. N° 6.875.800 B2. Se pueden producir también las dispersiones de nano-partículas por medio de cristalización, precipitación condensación en fase gas y rozamiento químico (es decir, solución parcial). Con el fin de minimizar la re-aglomeración de las nano-partículas dentro del revestimiento, se puede usar una dispersión de nano-partículas revestidas con resina. Según se usa en el presente documento, una "dispersión de nano-partículas revestidas con resina" se refiere a una fase continua en la que se dispersan "micro-partículas de material compuesto" discretas que comprenden una nano-partícula y un revestimiento de resina sobre la nano-partícula. Dispersiones de ejemplo de nano-partículas revestidas con resina y procedimientos para la preparación de las mismas se identifican en la solicitud de EE.UU. N° 10/876.031, presentada el 24 de junio de 2004 y en la solicitud provisional de EE.UU. N° 60/482.167, presentada el 24 de junio de 2003.

30 Composiciones de efecto especial de ejemplo que se pueden usar en el revestimiento de la presente invención incluyen pigmentos y/o composiciones que producen uno o más efectos de aspecto tales como reflectancia, perlescencia, lustre metálico, fosforescencia, fluorescencia, fotocromismo, fotosensibilidad, termocromismo, goniocromismo y/o cambio de color. Las 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 cambio de color, de manera que el color del revestimiento cambie cuando éste es observado con diferentes ángulos. Las composiciones de efecto de color de ejemplo se identifican en la patente de EE.UU. N° 6.894.086. Las composiciones de efecto de color adicional pueden incluir mica revestida transparente y/o mica sintética, sílice revestida, alúmina revestida, un pigmento de cristal líquido transparente, un revestimiento de cristal líquido y/o cualquier composición en la que la interferencia procede de un diferencial de índice de refracción en el interior del material y no debido a un diferencial de índice de refracción entre la superficie del material y el aire.

40 Los revestimientos de la presente invención pueden ser sustancialmente transparentes. "Sustancialmente transparente" según se usa en el presente documento significa que es posible ver a través del revestimiento y que los objetos vistos a través del revestimiento son visibles sin distorsión significativa. Se apreciará que el uso de determinados colorantes todavía da lugar a un revestimiento que es sustancialmente transparente.

45 En determinadas realizaciones, la composición fotosensible y/o la composición fotocromática, que altera su color de forma reversible cuando es expuesta a una o más fuentes de luz, se puede usar en el revestimiento de la presente invención. Las composiciones fotocromáticas y/o fotosensibles se pueden activar mediante exposición a radiación de una longitud de onda especificada. Cuando se excita la composición, la estructura molecular cambia y la estructura modificada exhibe un color nuevo 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 al estado de reposo, en el cual vuelve el color original de la composición. En una realización no limitante, la composición fotocromática y/o fotosensible puede ser incolora en un estado no excitado y exhibir color en un color excitado. El cambio completo de color puede aparecer de milisegundos a varios minutos, tal como de 20 segundos a 60 segundos. Composiciones fotocromáticas y/o fotosensibles de ejemplo incluyen colorantes fotocromáticos.

50 En una realización, la composición fotosensible y/o fotocromática puede estar asociada con y/o al menos parcialmente unida a, tal como mediante un enlace covalente, un polímero y/o materiales poliméricos de un componente polimerizable. Al contrario que con algunos revestimientos en los que la composición fotosensible puede migrar fuera del revestimiento y cristalizar en el sustrato, la composición fotosensible y/o la composición fotocromática asociada con y/o unida al menos parcialmente al polímero y/o componente polimerizable de acuerdo con una realización no limitante de la presente invención, presenta una migración mínima fuera del revestimiento. Composiciones fotosensibles de ejemplo y/o composiciones fotocromáticas y procedimientos para la preparación de las mismas se identifican en el documento de EE.UU. 2006-0014089, presentado el 16 de julio de 2004.

En general, el colorante puede estar presente en la composición de revestimiento en una cantidad suficiente para conferir el efecto de color y/o el efecto visual 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, estando el porcentaje en peso basado en el peso total de las composiciones.

- 5 En determinadas realizaciones específicas de la presente invención, el revestimiento es una composición termoestable que comprende un polímero con funcionalidad hidroxilo no gelificado, preparado como se ha descrito anteriormente mediante polimerización de turpentina con un monómero polimerizado con turpentina mediante polimerización de radicales libres, tal como acrilato, y un agente de reticulación tal como melamina y/o isocianato.

10 El polímero descrito en el presente documento junto con el agente de reticulación puede comprender por sí mismo la resina formador de película, o se pueden usar una o más resinas formadoras de película adicionales, tal como polímeros acrílicos con funcionalidad hidroxilo usados comúnmente en la técnica, tal como MACRYNAL 510 y JONCRYL 500. Dichas resinas formadoras de película se pueden describir en las patentes de EE.UU. Nos. 5.965.670 y 7.053.149.

15 En otras realizaciones determinadas, el revestimiento es una composición de revestimiento apta para electro-deposición que comprende el polímero descrito anteriormente, solo o en combinación con resinas usadas comúnmente en los revestimientos aptos para electro-deposición conocidos en la técnica. Ejemplos incluyen resinas epoxi y acrílicas catiónicas y aniónicas.

20 Se apreciará además que los revestimientos descritos en el presente documento pueden ser composiciones bien de "un componente" ("1 K") o de "dos componentes" ("2K") o incluso de multi-componente. Se entiende que una composición 1 K se refiere a una composición en la cual todos los componentes se mantienen en el mismo recipiente tras la fabricación, durante el almacenamiento, etc. Se puede aplicar un revestimiento 1 K a un sustrato y se puede curar mediante cualquier medio convencional, tal como por medio de calentamiento, aire forzado y similares. Los presentes revestimientos también pueden ser revestimientos 2 K, que se entiende son revestimientos en los cuales varios componentes se mantienen de forma separada hasta justo antes de la aplicación. Típicamente, un componente del revestimiento 2 K comprende una resina y el otro componente comprende uno de sus agentes de curado. Por ejemplo, un componente puede comprender un isocianato y el otro un polímero funcional de hidroxilo, tal como un poliéster o un acrílico.

Como se ha comentado anteriormente, el copolímero descrito anteriormente reacciona con los otros componentes formadores de película, y se hacen parte de la resina formadora de película del revestimiento.

30 Los presentes revestimientos se pueden aplicar sobre cualesquiera sustratos conocidos en la técnica, por ejemplo sustratos para automoción y sustratos industriales. Los presentes sustratos pueden ser, por ejemplo, sustratos metálicos, poliméricos, plásticos transparentes, policarbonato, sustratos de madera, hormigón, vidrio y similares.

35 Los revestimientos de la presente invención se pueden aplicar por cualquier medio estándar en la técnica tal como electro-revestimiento, pulverización, pulverización electrostática, inmersión, laminado, cepillado, impresión y similar. Los revestimientos se pueden aplicar a un espesor de película seca de 2,54 μm -127 μm (de 0,1 a 5 milésimas de pulgada), tal como de 12,7 a 76,2 μm (de 0,5 a 3,0) o de 22,9 a 50,8 μm (de 0,9 a 2,0 milésimas de pulgada). En determinadas realizaciones de la presente invención, se contemplan capas incluso más gruesas, tales como de 508 μm a 254 μm (de 20 a 100 milésimas de pulgada) o de hasta 3,8 μm (150 milésimas de pulgada). Los revestimientos de la presente invención se pueden usar solos, o en combinación con otros revestimientos. Por ejemplo, los revestimientos pueden ser pigmentados o no pigmentados, y se pueden usar como imprimación, e-revestimiento, revestimiento de base, revestimiento superior o revestimiento para la reparación de automóviles. Para sustratos revestidos con revestimientos múltiples, uno o más de los revestimientos pueden ser los revestimientos que se describen en el presente documento.

45 De igual forma, se pretende que cualquier intervalo numérico citado en el presente documento incluya todos los sub-intervalos subsumidos en el mismo. El singular engloba el plural y viceversa. Por ejemplo, aunque se hace referencia en el presente documento a "un" terpeno, "un" monómero, "un" polímero y similar, se pueden usar uno o más de éstos y cualesquiera otros componentes. Según se usa en el presente documento, el término "polímero" se refiere a oligómeros y a homopolímeros y copolímeros, y el prefijo "poli" se refiere a dos o más.

Ejemplos

50 Se pretende que los siguientes ejemplos ilustren la invención.

Ejemplo 1

Se prepararon varios polímeros que comprenden terpenos como se muestra a continuación:

Ejemplo B

Síntesis de un copolímero que comprende Turpentina/Isobutileno/Acrilato de metilo/Acrilato de hidroxipropilo

ES 2 390 929 T3

Se polimerizaron los siguientes ingredientes como se explica a continuación:

	Ingredientes	Partes en peso (gramos)
Carga 1	Isobutileno	127,00
	Turpentina ¹	136,00
Carga 2	Peróxido de di-terc amilo	38,00
	Monometil éter de propilenglicol	38,00
Carga 3	Acrilato de metilo	110,00
	Acrilato de hidroxipropilo	280,00
¹ Disponible en Pinova, una filial de Hercules Incorporated		

5 Se añadió la Carga 1 a un reactor de 1 litro de presión de acero inoxidable agitado. Posteriormente, se presurizó el reactor con nitrógeno y se mantuvo a 5 psig. Se fijó la agitación del reactor en 500 rpms y se ajustó la temperatura del reactor hasta 170° C. Se añadió la Carga 2 al reactor durante 2,0 horas. Trascorridos 15 minutos desde el comienzo de la Carga 2, se añadió la Carga 3 al reactor durante 1,8 horas. Durante la adición del monómero se mantuvo la temperatura en 170 °C a $11,72 \cdot 10^5$ Pa (170 PSI). Una vez que la Carga 2 y 3 estuvieron en el interior del reactor, se mantuvo la mezcla de reacción durante 2 horas. Posteriormente, se enfrió el reactor hasta 25 °C, y se purgó. Se determinó que el contenido de sólidos del polímero resultante era 74,33 %, determinado a 110 °C durante una hora. El copolímero presentó un peso molecular medio expresado en número, $M_n = 2430$ y una polidispersidad $M_w/M_n = 2,1$ (determinada por medio de cromatografía de permeabilidad de gel usando poliestireno como estándar) y un valor de hidroxí de 196.

Ejemplo C

Síntesis de un copolímero que comprende beta pineno/Acrilato de metilo/Acrilato de hidroxipropilo/Ácido acrílico

15 Se polimerizaron los siguientes ingredientes como se explica a continuación:

	Ingredientes	Partes en peso (gramos)
Carga 1	Beta-Pineno ²	127,00
	Acrilato de metilo	98,00
	Acrilato de hidroxipropilo	120,00
	Acetato de butilo	180,00
Carga 2	Peróxido de di-terc amilo	172,50
Carga 3	Acrilato de metilo	882,00
	Beta-pineno	1365,00
	Acrilato de hidroxipropilo	1080,00
	Ácido acrílico	70,00
	Acetato de butilo	125,00
² Disponible en Pinova		

20 Se añadió la Carga 1 a un reactor de 4 litros de presión de acero inoxidable agitado. Posteriormente, se presurizó el reactor con nitrógeno y se mantuvo a 5 psig. Se fijó la agitación del reactor en 500 rpms y se ajustó la temperatura del reactor hasta 170° C. Se añadieron la Carga 2 y la Carga 3 al reactor durante 2,5 horas. Durante la adición del monómero, se mantuvo la temperatura en 170 °C a $9,38 \cdot 10^5$ Pa (136 PSI). Una vez que la Carga 2 y 3 estuvieron en el interior del reactor, se mantuvo la mezcla de reacción durante 2 horas. Posteriormente, se enfrió el reactor hasta 25 °C, y se purgó. Se determinó que el contenido de sólidos del polímero resultante era 74,91 %, determinado a 110 °C durante una hora. El copolímero presentó un peso molecular medio expresado en número, $M_n = 2350$ y una

polidispersidad $M_w/M_n = 2,6$ (determinada por medio de cromatografía de permeabilidad de gel usando poliestireno como estándar) y un valor de hidroxí de 137.

Ejemplo D

5 Síntesis de un copolímero que comprende beta pineno/Isobutileno/Acrilato de metilo/Acrilato de hidroxipropilo/Ácido acrílico

Se polimerizaron los siguientes ingredientes como se explica a continuación:

	Ingredientes	Partes en peso (gramos)
Carga 1	Beta-Pineno ¹	25,75
	Acrilato de metilo	16,66
	Acrilato de hidroxipropilo	20,40
	Ácido acrílico	1,19
	Isobutileno	95,20
Carga 2	Peróxido de di-terc amilo	29,32
	Acetato de butilo	30,62
Carga 3	Acrilato de metilo	149,94
	Beta-pineno	231,80
	Acrilato de hidroxipropilo	183,60
	Ácido acrílico	10,71

10 Se añadió la Carga 1 a un reactor de 1 litro de presión de acero inoxidable agitado. Posteriormente, se presurizó el reactor con nitrógeno y se mantuvo a 5 psig. Se fijó la agitación del reactor en 500 rpms y se ajustó la temperatura del reactor hasta 170° C. Se añadieron la Carga 2 y la Carga 3 al reactor durante 2,5 horas. Durante la adición del monómero, se mantuvo la temperatura en 170 °C a $18,06 \cdot 10^5$ Pa (262 PSI). Una vez que la Carga 2 y 3 estuvieron en el interior del reactor, se mantuvo la mezcla de reacción durante 2 horas. Posteriormente, se enfrió el reactor hasta 25 °C, y se purgó. Se determinó que el contenido de sólidos del polímero resultante era 79,48 %, determinado a 110 °C durante una hora. El copolímero presentó un peso molecular medio expresado en número, $M_n = 2330$ y una polidispersidad $M_w/M_n = 2,6$ (determinada por medio de cromatografía de permeabilidad de gel usando poliestireno como estándar) y un valor de hidroxí de 123.

Ejemplo E

Síntesis de un copolímero que comprende limoneno/acrilato de metilo/acrilato de hidroxipropilo/Ácido acrílico

Se polimerizaron los siguientes ingredientes como se explica a continuación:

	Ingredientes	Partes en peso (gramos)
Carga 1	Limoneno ³	30,00
	Acrilato de metilo	19,60
	Acrilato de hidroxipropilo	24,00
Carga 2	Peróxido de di-terc amilo	34,50
	Acetato de butilo	36,00

(continuación)

	Ingredientes	Partes en peso (gramos)
Carga 3	Acrilato de metilo	176,00
	Limoneno	273,00
	Acrilato de hidroxipropilo	216,00
	Ácido acrílico	7,00
³ Disponible en Acros Organics		

5 Se añadió la Carga 1 a un reactor de 1 litro de presión de acero inoxidable agitado. Posteriormente, se presurizó el reactor con nitrógeno y se mantuvo a 5 psig. Se fijó la agitación del reactor en 500 rpms y se ajustó la temperatura del reactor hasta 170° C. Se añadieron la Carga 2 y la Carga 3 al reactor durante 2,5 horas. Durante la adición del monómero, se mantuvo la temperatura en 170 °C a $8,27 \cdot 10^5$ Pa (120 PSI). Una vez que la Carga 2 y 3 estuvieron en el interior del reactor, se mantuvo la mezcla de reacción durante 2 horas. Posteriormente, se enfrió el reactor hasta 25 °C, y se purgó. Se determinó que el contenido de sólidos del polímero resultante era 72,31 %, determinado a 110 °C durante una hora. El copolímero presentó un peso molecular medio expresado en número, $M_n = 1920$ y una polidispersidad $M_w/M_n = 2,6$ (determinada por medio de cromatografía de permeabilidad de gel usando poliestireno como estándar) y un valor de hidroxilo de 115.

Ejemplo F

Síntesis de un copolímero que comprende limoneno/Acrilato de metilo/Acrilato de hidroxipropilo/Ácido acrílico

Se polimerizaron los siguientes ingredientes como se explica a continuación:

	Ingredientes	Partes en peso (gramos)
Carga 1	Limoneno	30,00
	Acrilato de metilo	19,60
	Acrilato de hidroxipropilo	24,00
Carga 2	Peróxido de di-terc amilo	50,00
	Isopropanol	36,00
Carga 3	Acrilato de metilo	176,00
	Limoneno	273,00
	Acrilato de hidroxipropilo	216,00
	Ácido acrílico	7,00

15 Se añadió la Carga 1 a un reactor de 1 litro de presión de acero inoxidable agitado. Posteriormente, se presurizó el reactor con nitrógeno y se mantuvo a 5 psig. Se fijó la agitación del reactor en 500 rpms y se ajustó la temperatura del reactor hasta 170° C. Se añadieron la Carga 2 y la Carga 3 al reactor durante 5 horas. Durante la adición del monómero, se mantuvo la temperatura en 170 °C a $10 \cdot 10^5$ Pa (146 PSI). Una vez que la Carga 2 y 3 estuvieron en el interior del reactor, se mantuvo la mezcla de reacción durante 2 horas. Posteriormente, se enfrió el reactor hasta 25 °C, y se purgó. Se determinó que el contenido de sólidos del polímero resultante era 84,52 %, determinado a 110 °C durante una hora. El copolímero presentó un peso molecular medio expresado en número, $M_n = 1930$ y una polidispersidad $M_w/M_n = 2,7$ (determinada por medio de cromatografía de permeabilidad de gel usando poliestireno como estándar) y un valor de hidroxilo de 105.

Ejemplo G

25 Síntesis de un copolímero que comprende beta-pineno/alfa-metil estireno/acrilato de metilo/acrilato de hidroxipropilo/Ácido acrílico

Se polimerizaron los siguientes ingredientes como se explica a continuación:

	Ingredientes	Partes en peso (gramos)
Carga 1	Beta-pineno	27,27
	Acrilato de metilo	17,60
	Acrilato de hidroxipropilo	21,60
	Ácido acrílico	2,5
	Alfa-metil estireno	9,00
Carga 2	Peróxido de di-terc amilo	31,05
	Acetato de butilo	32,40
Carga 3	Acrilato de metilo	158,40
	Beta-pineno	245,43
	Acrilato de hidroxipropilo	194,40
	Ácido acrílico	22,50
	Alfa-metil estireno	81,00

Se añadió la Carga 1 a un reactor de 1 litro de presión de acero inoxidable agitado. Posteriormente, se presurizó el reactor con nitrógeno y se mantuvo a 5 psig. Se fijó la agitación del reactor en 500 rpms y se ajustó la temperatura del reactor hasta 170° C. Se añadieron la Carga 2 y la Carga 3 al reactor durante 2,5 horas. Durante la adición del monómero, se mantuvo la temperatura en 170 °C a $8 \cdot 10^5$ Pa (116 PSI). Una vez que la Carga 2 y 3 estuvieron en el interior del reactor, se mantuvo la mezcla de reacción durante 2 horas. Posteriormente, se enfrió el reactor hasta 25 °C, y se purgó. Se determinó que el contenido de sólidos del polímero resultante era 72,41 %, determinado a 110 °C durante una hora. El copolímero presentó un peso molecular medio expresado en número, $M_n = 4330$ y una polidispersidad $M_w/M_n = 2,7$ (determinada por medio de cromatografía de permeabilidad de gel usando poliestireno como estándar) y un valor de hidroxilo de 70.

Ejemplo H

Síntesis de un copolímero que comprende beta-pineno/acrilato de acrilato de etilhexilo/acrilato de hidroxipropilo/Ácido acrílico

Se polimerizaron los siguientes ingredientes como se explica a continuación:

	Ingredientes	Partes en peso (gramos)
Carga 1	Beta-pineno	24,24
	Acrilato de etilhexilo	33,36
	Acrilato de hidroxipropilo	19,20
Carga 2	Peróxido de di-terc amilo	27,60
	Acetato de butilo	28,80
Carga 3	Acrilato de etilhexilo	300,24
	Beta-pineno	218,16
	Acrilato de hidroxipropilo	172,80
	Ácido acrílico	5,60

Se añadió la Carga 1 a un reactor de 1 litro de presión de acero inoxidable agitado. Posteriormente, se presurizó el reactor con nitrógeno y se mantuvo a 5 psig. Se fijó la agitación del reactor en 500 rpms y se ajustó la temperatura del reactor hasta 170° C. Se añadieron la Carga 2 y la Carga 3 al reactor durante 2,5 horas. Durante la adición del

- 5 monómero, se mantuvo la temperatura en 170 °C a $7,88 \cdot 10^5$ Pa (114 PSI). Una vez que la Carga 2 y 3 estuvieron en el interior del reactor, se mantuvo la mezcla de reacción durante 2 horas. Posteriormente, se enfrió el reactor hasta 25 °C, y se purgó. Se determinó que el contenido de sólidos del polímero resultante era 77,52 %, determinado a 110 °C durante una hora. El copolímero presentó un peso molecular medio expresado en número, $M_n = 2900$ y una polidispersidad $M_w/M_n = 2,5$ (determinada por medio de cromatografía de permeabilidad de gel usando poliestireno como estándar) y un valor de hidroxí de 104.

Ejemplo I

Síntesis de un copolímero que comprende beta-pineno/acrilato de metilo/acrilato de hidroxipropilo/acrilato de hidroxietilo

- 10 Se polimerizaron los siguientes ingredientes como se explica a continuación:

	Ingredientes	Partes en peso (gramos)
Carga 1	Beta-pineno	150,00
	Acrilato de metilo	111,50
	Acrilato de hidroxipropilo	60,00
	Acrilato de hidroxietilo	53,50
	Acetato de butilo	180,00
Carga 2	Peróxido de di-terc amilo	172,50
Carga 3	Acrilato de metilo	1000,00
	Beta-pineno	1365,00
	Acrilato de hidroxipropilo	550,00
	Acrilato de hidroxietilo	485,00
	Acetato de butilo	125,00

- 15 Se añadió la Carga 1 a un reactor de 4 litros de presión de acero inoxidable agitado. Posteriormente, se presurizó el reactor con nitrógeno y se mantuvo a 5 psig. Se fijó la agitación del reactor en 500 rpms y se ajustó la temperatura del reactor hasta 170° C. Se añadieron la Carga 2 y la Carga 3 al reactor durante 2,5 horas. Durante la adición del monómero, se mantuvo la temperatura en 170 °C a $9,3 \cdot 10^5$ Pa (135 PSI). Una vez que la Carga 2 y 3 estuvieron en el interior del reactor, se mantuvo la mezcla de reacción durante 2 horas. Posteriormente, se enfrió el reactor hasta 25 °C, y se purgó. Se determinó que el contenido de sólidos del polímero resultante era 73,78 %, determinado a 110 °C durante una hora. El copolímero presentó un peso molecular medio expresado en número, $M_n = 1050$ y una polidispersidad $M_w/M_n = 3,3$ (determinada por medio de cromatografía de permeabilidad de gel usando poliestireno como estándar) y un valor de hidroxí de 133.

Ejemplo J

Síntesis de un copolímero que comprende beta-pineno/acrilato de metilo/acrilato de hidroxipropilo

Se polimerizaron los siguientes ingredientes como se explica a continuación:

	Ingredientes	Partes en peso (gramos)
Carga 1	Beta-pineno	1000
	Acrilato de metilo	800
	Acrilato de hidroxipropilo	200
Carga 2	DTAP ⁴	60
Carga 3	DTAP ⁴	20

⁴ Un iniciador de radical, peróxido de di(terc-amilo), disponible en Arkema, Inc.

5 Se añadió la Carga 1 a un recipiente de reacción de acero inoxidable con presión medida, bajo atmósfera de nitrógeno y se calentó hasta 175 °C. Se alimentó la carga inicial de DTAP (Carga 2) en el interior del recipiente durante un período de 1 hora. Cuando la alimentación fue completa, se mantuvo la mezcla de reacción durante 2 horas adicionales a 175 °C. Se alimentó la segunda carga de DTAP (Carga 3) en el interior del recipiente durante un período de 30 minutos. Cuando la alimentación fue completa, se mantuvo la mezcla de reacción durante 2 horas adicionales a 175 °C. Al final del período de mantenimiento, se enfrió la mezcla de reacción hasta 40 °C y se recogió el material. El material presentó sólidos medidos de 73,06 por ciento.

Ejemplo K

Síntesis de un copolímero que comprende beta-pineno/acrilato de metilo/acrilato de hidroxipropilo

10 Se alimentaron de forma continua una mezcla de 38,7 % de beta-pineno, 25,0 % de acrilato de metilo, 30,7 % de acrilato de hidroxipropilo, 0,8 % de ácido acrílico y 4,8 % de peróxido de di-t-butilo en un reactor de tanque agitado continuo de 18,93 litros a una tasa calculada para proporcionar un tiempo medio de residencia de 20 minutos. Se mantuvo el reactor a una presión de $34,8 \cdot 10^5$ Pa (500 psig) y una temperatura de 185 °C (365 °F). Se bombeó de manera continua el producto de reacción hasta un tanque instantáneo de 113,56 litros, mantenido a un nivel de llenado de 20 % junto con peróxido de di-t-amilo (4 % en peso sobre el producto de reacción). Se mantuvieron los contenidos del tanque instantáneo a 149 °C (300 °F). Se mezcló la salida del tanque instantáneo con suficiente acetato de butilo en un mezclador estático para reducir el contenido de sólidos hasta 81 % y se drenó al interior de recipientes de almacenamiento. Se operó la reacción durante un período de 6,5 horas. La resina resultante presentó un peso molecular medio expresado en peso de 5000.

20 Ejemplo 2

Se usaron resinas para los revestimientos transparentes reticulados de melamina:

Se prepararon composiciones transparentes formadoras de película mezclando, en orden, los siguientes ingredientes: cada fórmula (F1-F5) comprendió 46 % de agente de reticulación y 54 % de polímero. F1 representa una formulación de control.

25 Sistema de Revestimiento Transparente Reticulado con Melamina

Ingrediente	Peso de la solución (gramos)				
	F1	F2	F3	F4	F5
Metil n-amil cetona	7,25	7,25	7,25	7,25	7,25
Xileno	2,20	2,20	2,20	2,20	2,20
Aromatic 100	7,48	7,48	7,48	7,48	7,48
Monohexil éter de etilenglicol	0,71	0,71	0,71	0,71	0,71
Etanol	3,31	3,31	3,31	3,31	3,31
RESIMINE 757 ⁵	47,42	47,42	47,42	47,42	47,42
Ejemplo A*	79,41	-	-	-	-
Ejemplo B, preparado como se describe en el Ejemplo 1	-	72,65	-	-	-
Ejemplo C, preparado como se describe en el Ejemplo 1	-	-	72,09	-	-
Ejemplo C, preparado como se describe en el Ejemplo 1	-	-	-	67,92	-
Ejemplo E, preparado como se describe en el Ejemplo 1	-	-	-	-	74,68
Solución de ácido dodecibencenosulfónico	1,43	1,43	1,43	1,43	1,43
Total	149,21	142,45	141,89	137,72	144,48

⁵ Aminoplasto con funcionalidad metoxi/butoxi completamente alquilado, disponible en Solutia, Inc.

⁶ Disponible en Nusil Technology

* Acrilato de hidroxipropilo, Metacrilato de n-butilo, Acrilato de N-butilo, estireno, metacrilato de metilo, ácido acrílico. El polímero es 68 % en peso de sólidos en disolvente aromático de tipo 100 /Acetato de propilenglicol de éter de metilo/acetona CP con una proporción en peso de 38/57/5.

De manera más específica, se mezcla cada componente de forma secuencial con agitación. Se ajustó la viscosidad final con un disolvente aromático 1/1/1 de tipo 100/metil n-amil cetona/xileno y metil n-amil cetona/acetato de 2-butoxietanol 4/1 en peso, hasta 27" ± 1", a temperatura ambiente, medido en una cubeta Ford #4 de Paul N. Gardner Company, Inc. El substrato de ensayo fue paneles de acero laminados en frío ACT de 10,16 cm por 30,48 cm disponibles en APR 45583 de ACT Laboratories, Inc. de Hillsdale, Michigan. Se aplicaron las composiciones de revestimiento transparentes F1-F5 a los paneles a temperatura ambiente usando un Aplicador de Película Húmeda de 8 trayectorias, #14 disponible en Paul N. Gardner Company, Inc. Se marcaron espesores de película seca alrededor de 30 micrómetros (1,6 milésimas de pulgada). Se limpiaron con aire a presión los paneles preparados a partir de cada revestimiento durante 10 minutos y se cocieron durante 30 minutos a 285 °F (141 °C). Se cocieron los paneles en posición horizontal. Se midió el brillo especular inicial a 20 °C con un Medidor de Brillo Estadístico de Novo Gloss de Gardco, en el que los números más elevados indican un comportamiento mejor.

El sistema de ensayo de microdureza H100 de Fisherscope mide la dureza en newtons por milímetro cuadrado. De manera más específica, la microdureza, medida en Newtons (N) por mm², de las muestras de ensayo revestidas se determinó tomando 1 medición a una profundidad de 2 micras en el área central de la muestra de ensayo preparada para cada Ejemplo bajo las condiciones de un carga de 100 miliNewton, 30 etapas de carga y pausas de 0,5 segundos entre etapas de carga. Se sometió a ensayo la retención de brillo frente al desgaste usual sometiendo los paneles revestidos a ensayo de rayado por medio de rayado lineal de la superficie revestida con un lastrante, para diez frotados dobles, usando un Dispositivo de Ensayo de Rayado Atlas AATCC, Modelo CM-5, disponible en Atlas Electrical Devices Company de Chicago, Illinois. El papel abrasivo usado fue hojas de papel de lija de 9 micras Q WETORDRY PRODUCTION 281 de 3M, comercialmente disponibles en 3M Company de St. Paul, Minnesota. A continuación, se lavaron los paneles con agua corriente y se secaron suavemente con una toalla de papel. Se midió el brillo a 20° del área rayada para cada panel de ensayo (brillo frente al desgaste usual). Usando la lectura de brillo a 20° más baja para cada área rayada, los resultados de rayado se presentan como porcentaje de retención frente al desgaste usual usando el siguiente cálculo: brillo frente al desgaste usual / brillo inicial x 100. Resultan deseables valores elevados para el porcentaje de brillo retenido.

La Tabla 1 recoge los datos de propiedades.

Tabla 1

	F1	F2	F3	F4	F5
Brillo 20°	92	90	91	92	92
Micro-dureza de Fischer ("FMH")	137	145	148	148	149
% de retención frente al desgaste usual	55	54	57	44	41

Como se puede observar en la Tabla 1, la dureza de las formulaciones de la presente invención (F2-F5) fue mayor que la del control (F1) y el % de retención frente al desgaste usual fue comparable para las muestras F2 y F3 y ligeramente inferior para F4 y F5.

Ejemplo 3

Se prepararon composiciones transparentes formadoras de película mezclando, en orden, los siguientes ingredientes. Cada fórmula comprendía un peso equivalente de isocianato con un peso equivalente de polímero. F6 representa el control.

Sistema reticulado de isocianato 2K

Ingrediente	Pesos de solución (gramos)				
	F6	F7	F8	F9	F10
Ejemplo L*	89,29	-	-	-	-
Ejemplo B	-	70,55	-	-	-
Ejemplo C	-	-	81,43	-	-
Ejemplo D	-	-	-	81,75	-

(continuación)

Ingrediente	Pesos de solución (gramos)				
	F6	F7	F8	F9	F10
Ejemplo E	-	-	-	-	89,08
3-etoxipropionato de etilo	30	30	30	30	30
Acetato de propilenglicol de éter de metilo	10	10	10	10	10
DESMODUR® N 3300 ⁷	37,5	47,79	39	35,01	35,58
Dilaurato de dibutilestano ⁸	0,05	0,05	0,05	0,05	0,05
Acrilato de polibutilo ⁹	1,1	1,1	1,1	1,1	1,1
Acrilato de 2 etil hexilo ¹⁰	0,53	0,53	0,53	0,53	0,53
Total	168,47	160,02	162,11	158,44	166,34

⁷ Poliisocianato, disponible en Bayer
⁸ Catalizador, disponible en Atofina
⁹ Aditivos de flujo, disponible en DuPont
¹⁰ Aditivo de flujo, disponible en Solutia, Inc.
* Acrilato de hidroxipropilo, metacrilato de n-butilo, acrilato de n-butilo, estireno, metacrilato de metilo, ácido acrílico. El polímero es 71 % en peso de sólidos en disolvente aromático de tipo 100/xileno con una proporción en peso de 46/54.

5 Se prepararon las formulaciones y se sometieron a ensayo como se comenta en el Ejemplo 2, con la excepción de que se ajustó la viscosidad final de las formulaciones con 3-etoxipropionato de etilo, hasta 24"-26" a temperatura ambiente, medido en una cubeta Ford #4 disponible en Paul N. Gardner Company, Inc.

Tabla 2

	F6	F7	F8	F9	F10
Brillo 20°	84	82	84	83	85
FMH	125	122	139	140	142
% de retención frente al desgaste usual	10	18	12	9	8

Como queda demostrado en la Tabla 2, las formulaciones de la presente invención presentaron dureza comparable o más elevada y % de retención frente al desgaste usual en comparación con el control.

10 Ejemplo 4

Se preparó una composición transparente formadora de película mezclando los siguientes ingrediente; se mezcló cada componente de forma secuencial con agitación.

Tabla 3

Ingrediente	Partes en peso (gramos)	Pesos de sólidos (gramos)
Xileno	3,9	-
Etilo-3-etoxipropanoato	3,51	-
Disolvente aromático - tipo 150	10,54	-
Acetato de butilo CELLOSOLVE® ¹¹	1,83	-
Butilo CARBITOL ¹² ®	2,93	-
Acetato de butilo CARBITOL® ¹³	3,51	-
Alcohol tridecílico	3,51	-
Disolvente aromático - tipo 100	1,78	-
Testbenzin	1,83	-
TINUVIN® 928 ¹⁴	1,95	1,95
TINUVIN® 292 ¹⁵	0,78	0,78
TINUVIN® 123 ¹⁶	0,78	0,78
Catalizador ácido ¹⁷	0,68	0,48
SETAMINE® US-138 ¹⁸	41,6	29,10
LAROTACT® LR 9018 ¹⁹	9,17	4,63
Agente de control de comado ²⁰	42,0	25,21
ADDITOL® XL 121 ²¹	0,02	0,003
WORLEE® 315 ²²	0,39	0,05
EFKA® 6781 ²³	0,78	0,59
Información de reducción:		
Disolvente aromático - Tipo 100		
Viscosidad de pulverización ²⁴ (s)	30	
Temperatura de pintura (°F)	72	

¹¹ Disolvente de acetato de 2-butoxietilo, disponible en Union Carbide Corp.

¹² Monobutil éter de dietilenglicol, disponible en Union Carbide Corp.

5 ¹³ Acetato de 2-(2-butoxietil) etilo, disponible en Union Carbide Corp.

¹⁴ Absorbador UV, disponible en Ciba Specialty Chemicals Corp.

¹⁵ Estabilizador de luz de amina impedida estéricamente, disponible en Ciba Additives

10 ¹⁶ Estabilizador de luz de amina impedida estéricamente, disponible en Ciba Additives

¹⁷ Solución de ácido dodecil benceno sulfónico, disponible en Chemcentral.

¹⁸ Resina de formaldehído de melamina, disponible en Nuplex Resins.

¹⁹ Tris(alquil carbamoil)triazina, disponible en BASF AG.

²⁰ Resina acrílica SCA, disponible en Nuplex Resins.

²¹ Glicol de silicona, disponible en Cytec Surface Specialties.

15 ²² Aditivos de silicona soluble en agua, disponibles en Worlee Chemie.

²³ Compuesto catiónico libre de halógeno, disponible en Efka Chemicals.

²⁴ Viscosidad medida en segundos con una cubeta FORD efflux #4 a temperatura ambiente.

20 A continuación se prepararon varias formulaciones usando la composición transparente formador de película descrita anteriormente en la Tabla 3, y añadiendo a la misma una resina acrílica y/o los copolímeros de la presente invención, preparados como se describe en el Ejemplo 1. F11 representa el control.

Ingrediente	F11	F12	F13	F14	F15	F16	F17	F18	F19
Composición transparente descrita en la Tabla 3 anterior	131,5 (63,6)								
Resina acrílica ²⁵	63,7 (41,1)	48,2 (31,1)	32,7 (21,1)	17,2 (11,1)	-	-	-	-	-
Ejemplo C	-	12,5 (10)	25,0 (20)	37,5 (30)	51,4 (41,1)	-	-	-	-
Ejemplo D	-	-	-	-	-	51,7 (41,1)	-	-	-
Ejemplo G	-	-	-	-	-	-	57,2 (41,1)	-	-
Ejemplo F	-	-	-	-	-	-	-	49,1 (41,1)	-
Ejemplo H	-	-	-	-	-	-	-	-	53,0 (41,1)

²⁵ Un polímero que comprende Cardura E, estireno, metacrilato de hidroxietilo, acrilato de 2-etilhexilo, ácido acrílico con un peso molecular medio expresado en peso ("Mw") de aproximadamente 8000 que tiene un peso equivalente de hidroxilo ("EW") de sólidos de 370. El polímero presenta 65 % en peso de sólidos en xileno/Solvesso 100 (disponible en Exxon) con una proporción en peso de 34/66.

5 Se aplicaron mediante pulverización las composiciones F11-F19 formadoras de película a un revestimiento de base pigmentado para formar revestimientos de material compuesto de color-más-transparente sobre paneles de acero electro-revestidos e imprimados. Los paneles usados fueron paneles de acero laminado en frío (10,16 cm por 30,48 cm). Se revistieron los paneles con un electro-revestimiento ED6060 e imprimación 1177225A, ambos disponibles en PPG Industries, Inc. y posteriormente con Obsidian Schwartz, un revestimiento de base basado en agua, pigmentado, metálico y negro, también disponible en PPG Industries, Inc. Se aplicaron de forma automatizada los revestimientos de base sobre los paneles de acero electro-revestidos e imprimados a temperatura ambiente (aproximadamente 70 °F (21 °C)). Se marcó un espesor de película seca de aproximadamente 0,6 a 0,8 milésimas de pulgada (de aproximadamente 15 a 20 micrómetros) para el revestimiento de base. Se deshidrataron los paneles de revestimiento de base durante 10 minutos @ 176 °F (80 °C) antes de la aplicación del revestimiento de base.

15 Se aplicaron mediante pulverización automatizada cada una de las composiciones de revestimiento transparente sobre un panel con revestimiento de base a temperatura ambiente en dos revestimientos con una limpieza ambiental entre aplicaciones. Se marcaron los revestimientos transparentes de 1,6 a 1,8 milésimas de pulgada (de aproximadamente 41 a 46 micrómetros) de espesor de película seca. Se permitió la limpieza con aire a presión de todos los revestimientos a temperatura ambiente antes del horno. Se cocieron los paneles durante treinta minutos a 285 °F (141 °C) para curar completamente el revestimiento(s). Se preparó un panel tanto para la posición de cocción horizontal como para la posición de cocción vertical. Se tomaron las mediciones de aspecto tanto para los paneles horizontales como para los paneles verticales. El panel horizontal también se sometió a ensayo en cuando a las propiedades físicas tales como, Resistencia al desgaste usual, resistente frente a ácidos y dureza. La Tabla 4 siguiente muestra las propiedades de los revestimientos.

Tabla 4

	Aspecto				Puntuación de ácido ²⁹	FMH ³⁰	Resistencia frente al desgaste usual	
	Brillo a 20° ²⁶	DOI ²⁷	LW ²⁸	SW ²⁸			Resist. al desgaste usual. Medidor de Crock 2 μm (% GR) ³³	10 ciclos de lavado de coche (% GR) ³³
F11	94	94	3	14	4	117	90	79
F12	94	94	3	14	5	121	88	81
F13	93	94	3	15	4	125	90	82
F14	93	94	3	14	6	126	86	80
F15	92	94	3	15	6	129	89	80
F16	93	94	3	13	4	133	87	75
F17	95	96	4	13	6	134	92	75
F18	93	97	3	13	7	130	94	75
F19	93	81	5	18	9	61	92	80

²⁶ se midió el brillo a 20° con un medidor de brillo estadístico de Novo-Gloss 20°, disponible en Paul N. Gardner Company, Inc.

²⁷ se midió la nitidez de imagen (DOI) con un medidor DOI DORIGON II de Hunte Associates.

²⁸ las mediciones de onda larga (LW) y onda corta (SW) se llevaron a cabo usando un BYK Wavescan DOI.

²⁹ se evaluó la resistencia frente a ácidos colocando gotas de 50 μl de solución de ácido sulfúrico de pH 2 sobre el panel por triplicado. A continuación, se coloca el panel en un horno a 49 °C (120 °F) durante 20' para permitir la evaporación de la solución. Esto constituye un ciclo. El ciclo se repite dos veces más. Posteriormente, se lavan los paneles con jabón y agua y se secan con una toalla. Se otorgan puntuaciones de 0-10 en comparación con un grupo de estándares conocidos. Una puntuación de 1 indica que no existe daño apreciable y una puntuación de 10 indica pérdida completa del revestimiento.

³⁰ llevado a cabo como se describe en el Ejemplo 2

³¹ se sometieron los paneles revestidos a ensayo de rayado mediante rayado lineal de la superficie revestida con un papel abrasivo lastrante, para diez frotados dobles usando un medidor de rayado Atlas AATCC, Modelo CM-5, disponible en Atlas Electrical Devices Company of Chicago, Illinois. El papel abrasivo usado fue hojas de papel de lija de 2 micras Q WETORDRY PRODUCTION 281Q de 3M, comercialmente disponibles en 3M Company de St. Paul, Minnesota.

³² 10 ciclos de lavado de coche medidos tras 10 pasadas dobles en un aparato de lavado para coches de Amtec Kistler

³³ % de retención de brillo (% GR) - usando la lectura de brillo a 20° más baja de la zona rayada, el % de retención de brillo se presenta como porcentaje del brillo inicial que se conserva tras el ensayo de rayado usando el siguiente cálculo: 100 % * brillo rayado/brillo inicial. Se desean valores elevados de porcentaje de brillo retenido.

Como se demuestra en la Tabla 4, de manera general F12-F14 presentaron propiedades comparables con respecto al control (F11).

5 Ejemplo 5

El presente ejemplo describe la preparación de una resina catiónica que se preparó a partir de los siguientes ingredientes:

INGREDIENTES	PARTES EN PESO
EPON 828 ³⁴	614,68
Bisfenol-A	265,42
Ejemplo J	205,31
Yoduro de etiltrifenilfosfonio	0,6
Isobutil metil cetona	13,52
Agente de reticulación ³⁵	277,33
Dietanolamina	8,4
Dicetimina ³⁶	45,62
EPON 828	14,84
³⁴ Disponible en Resolution ³⁵ Un agente de reticulación con funcionalidad de amina preparado como se describe a continuación ³⁶ La dicetimina procede de bis(hexametileno)triamina (DYTEK BHMT-HP disponible en Invista) y isobutil metil cetona (69,65 % de sólidos en isobutil metil cetona, dando un rendimiento de 39,5 % de sólidos hidrolizados)	

5 Se introdujeron EPON 828, bisfenol A y el copolímero del Ejemplo A, preparado como se ha descrito en el Ejemplo 1, en un recipiente de reacción y se calentó bajo atmósfera de nitrógeno hasta 125 °C. Posteriormente, se añadió yoduro de etil trifenil fosfonio y se dejó que la mezcla de reacción alcanzara un comportamiento exotérmico a aproximadamente 140 °C. Se mantuvo la reacción a 135 °C durante 2 horas y 30 minutos y se obtuvo el equivalente epoxi. En este momento, se añadió la carga de isobutil metil cetona y se enfrió la mezcla de reacción hasta 98 °C. Se añadió el agente de reticulación y dietanolamina en sucesión. Se dejó que la mezcla alcanzara un comportamiento exotérmico y posteriormente se calentó hasta establecer una temperatura de 122 °C. Se mantuvo la mezcla a 122°C durante 15 minutos. Posteriormente, se añadió dicetimina y se mantuvo la mezcla a 121 °C durante 24 minutos más. A esto, se añadió EPON 828 y se mantuvo la mezcla durante 45 minutos más a 125 °C. Se dispersó la mezcla de resina (1624,86 partes) en un medio acuoso mediante la adición a una mezcla de 45,87 partes de ácidos sulfámico y 863,94 partes de agua desionizada. A continuación, se fluidificó más la dispersión con 506,94 partes de agua desionizada y 960,51 partes de agua desionizada en etapas y se sometió a extracción a vacío para retirar el disolvente orgánico con el fin de dar una dispersión con un contenido de sólidos de 46,6 por ciento.

Agente de reticulación

Se preparó el agente de reticulación a partir de los siguientes ingredientes:

INGREDIENTES	PARTES EN PESO
Bis(hexametileno)triamina ³⁷	107,7
Carbonato de propileno ³⁸	102,09
³⁷ Disponible en Invista como DYTEK BHMT-HF® ³⁸ Disponible en Sigma-Aldrich Co.	

20 Se introdujo bis(hexametileno)triamina en un recipiente de reacción y se calentó bajo atmósfera de nitrógeno. Se añadió carbonato de propileno durante 3 horas. La mezcla de reacción se comportó de forma exotérmica a 66 °C y posteriormente se enfrió y se mantuvo a 59 °C. Se mantuvo la mezcla a 59 °C durante 2 horas adicionales y posteriormente se permitió el enfriamiento. El material presentó una amina MEQ de 2,308 y se recogió la mezcla.

25 Se usó la resina preparada como se ha descrito anteriormente en la preparación de una composición de baño de electro-deposición de acuerdo con la presente invención. Se preparó el baño de electro-deposición a partir de una mezcla de los siguientes ingredientes:

INGREDIENTES	PARTES EN PESO
Resina catiónica	1407,9
Plastificante ³⁹	34,5
Disolvente ⁴⁰	19
Pasta de pigmento preparada como se describe a continuación	230,8
Agua desionizada	2107,8
³⁹ MAZON®-1651 es un plastificante basado en butil carbitol y formaldehído, disponible en BASF. ⁴⁰ Monohexiléter de etilenglicol, disponible en Dow.	

5

Se preparó el baño añadiendo un plastificante y disolvente a la resina bajo agitación. Posteriormente, se redujo la mezcla con 500 partes de agua desionizada. Se redujo la pasta de pigmento con 300 partes de agua desionizada, y posteriormente se mezcló en el interior de la mezcla de resina reducida bajo agitación. A continuación, se añadió el resto de agua desionizada bajo agitación. Los sólidos de baño finales fueron aproximadamente 22 %, con una proporción de pigmento con respecto a resina de 0,15:1,0. Se dejó la pintura agitar al menos dos horas. Se retiró veinte por ciento del peso total de la pintura mediante ultra-filtración y se substituyó con agua desionizada.

Se preparó una pasta de pigmento, usada en las composiciones de baño de electro-deposición de la presente invención, como se ha descrito anteriormente, a partir de una mezcla de los siguientes ingredientes:

INGREDIENTES	PARTES EN PESO
Resina molida catiónica ⁴¹	439,6
SURFYNOL® GA ⁴²	9,1
Pasta de catalizador ⁴³	190,8
Silicato de aluminio ⁴⁴	121,4
CSX-333 ⁴⁵	7,3
KRONOS® 2310 ⁴⁶	417,5
Agua desionizada	95,5
⁴¹ Como se describe en el Ejemplo 2 del documento EE.UU. 4.715.898, más 2 % en peso de sólidos de ICOMEEN®T-2, disponibles en BASF. ⁴² Tensioactivo no iónico, disponible en Air Products and Chemicals, Inc. ⁴³ Pasta de catalizador de óxido de dibutilestaño, preparada como se muestra a continuación ⁴⁴ Disponible en Engelhard Corporation. ⁴⁵ Perlas de negro de carbono, disponible en Cabot Corp. ⁴⁶ Pigmento de dióxido de titanio, disponible en Kronos Worldwide, Inc.	

10

Se añadieron de forma secuencial los ingredientes anteriores bajo agitación de alta cizalladura. Una vez que se hubieron mezclado los ingredientes de manera uniforme, se transfirió la pasta de pigmento a un molino de arena vertical y se molió hasta un valor de Hegman de aproximadamente 7,25. Posteriormente, se recogió la pasta de pigmento. Los sólidos medidos fueron 63 % tras 1 hora a 110 °C.

15

Se preparó la pasta de catalizador usada en la preparación de la pasta de pigmento a partir de una mezcla de los siguientes ingredientes:

INGREDIENTES	PARTES EN PESO
Resina molida catiónica ⁴¹	527,7
n-butoxipropanol	6,9
FASCAT 4201 ⁴⁸	312,0
Agua desionizada	59,8
⁴¹ Como se describe en el Ejemplo 2 del documento de EE.UU. 4.715.898, más 2 % en peso de sólidos de ICOMEEN®T-2.	
⁴⁸ Óxido de dibutilestaño, disponible en Arkema, Inc.	

5 Se preparó la pasta de catalizador, mediante la adición secuencial de los ingredientes anteriores bajo agitación a elevada cizalladura. Una vez que se hubieron mezclado los ingredientes de manera uniforme, se transfirió la pasta de pigmento a un molino de arena vertical y se molió hasta un valor de Hegman de aproximadamente 7,25. Posteriormente, se recogió la pasta de catalizador. Los sólidos medidos fueron 51 % tras 1 hora @ 110 °C.

PROCEDIMIENTO DE ELECTRO-DEPOSICIÓN

10 Se electro-depositó una composición de baño de electro-deposición como se ha descrito anteriormente sobre paneles electro-galvanizados fosfatados, disponibles comercialmente en ACT Laboratories. El fosfato, que se encuentra comercialmente disponible en PPG Industries, Inc, fue CHEMFOS 700 con un lavado de CHEMSEAL 59. Las condiciones de la electro-deposición catiónica fue de 3 minutos a 37 °C (99 °F) a 250 voltios de corriente continua para dar lugar a un espesor de película curada de 21,6 µm (0,85 milésimas de pulgada). Se sometió a curado el sustrato electro-revestido en un horno eléctrico a 171 °C (340 °F) durante 30 minutos. Posteriormente, se revistió en la parte superior el sustrato electro-revestido con un sistema comercial de revestimiento de base/revestimiento superior disponible en PPG Industries, Inc. El sistema comercial de revestimiento superior fue un revestimiento blanco BWB8554R y un revestimiento transparente WTKR2000 2K ISO. Se evaluó el aspecto y el repelado del electro-revestimiento descrito en los presente ejemplos frente a un estándar. El sistema de control estándar fue un electro-revestimiento ED-6100 H y un agente de superficie de imprimación 1177-225AR.

20 Se midió el aspecto usando exploración de ondas BYK Gardner como se ha descrito anteriormente y los resultados se muestran en la Tabla 5. Se evaluó el repelado como se describe en PPG Cleveland ETP QWI-0630,0 pero usando 2 pintas de grava en lugar de 1 pinta descrita. La Tabla 2 muestra los resultados.

Tabla 5

Electro-revestimiento/Agente de superficie de imprimación	LW	SW	Puntuación del repelado (10-mejor, 0-peor)
Electro-revestimiento del presente ejemplo/ninguno	2,2	15,0	7
ED-6100H/1177-225AR	2	13,9	6

Como se demuestra en la Tabla 5, el sistema de la presente invención presento LW y SW más elevados y una resistencia al repelado mejor sin el uso de las superficies de imprimación, en comparación con el control.

25 Ejemplo 6

Se prepararon dos sistemas 2K diferentes usando el Ejemplo G, como se describe en el Ejemplo 1. Ambos sistemas 2K fueron revestimientos transparentes reticulados con un envase de isocianato, el primero a una proporción de isocianato con respecto a hidroxilo de 1,1/1 (NCO/OH), (referido a continuación como F20), y el segundo a una proporción de NCO/OH de 1,3/1 (referido a continuación como F21).

30 Se mezclaron los ingredientes para cada envase 1 como se describe a continuación, el envase de revestimiento transparente, juntos y se apartaron. Se mezclaron los ingredientes del envase 2, el agente de endurecimiento o envase curativo juntos y se apartaron. Se mezclaron el Envase 1 y el Envase 2 justo antes de la aplicación de la pulverización. Se aplicaron los revestimientos transparentes sobre un revestimiento de base azul metálico DBC 18492 usando una pistola de pulverización DeVibiss GTI. Se aplicó el revestimiento transparente en dos revestimientos para conseguir un espesor de película seca de aproximadamente 63,5 µm (2,5 milésimas de pulgada). Se dejaron curar durante la noche los revestimientos aplicados a temperatura ambiente antes del ensayo.

ES 2 390 929 T3

El sustrato usado fue un panel sellado e imprimado APR 43741 ED de ACT Laboratories, Hillsdale, MI; se lijaron los paneles con papel de lija sílicea 400 antes del revestimiento de base.

El revestimiento de base, metálico azul claro DBC 18492, disponible en PPG Industries, Inc., se redujo 100 % con agente de fluidificación D870 antes de ser aplicado sobre el sustrato.

F20		Peso de fórmula	Resina sólida
ENVASE 1:			
Ejemplo G		79,20	65,20
BYK 300 ⁴⁹		0,50	0,25
TINUVIN® 292 ⁵⁰		1,20	1,20
CHISORB® 328 ⁵¹		1,00	1,00
DBTDL ⁵²		0,20	0,20
PM ACETATE ⁵³		20,83	
MEZCLA DE DISOLVENTE ⁵⁴		30,00	
Sub Total		132,93	67,94
ENVASE 2:			
Z4470 BA ⁵⁵		22,90	16,03
DESMODUR®3400 ⁵⁶		16,03	16,03
MIBK ⁵⁷		1,14	
Sub Total		40,07	32,06
TOTAL:		173,00	100,00
% en peso sólidos	VOC	Peso/Gal	Prop. eq. NCO/OH
57,80	3,52	8,35	1,10
F21		Peso de fórmula	Resina sólida
ENVASE 1:			
Ejemplo G		74,71	61,59
BYK 300 ⁴⁷		0,50	0,25
TINUVIN® 292 ⁴⁸		1,20	1,20
CHISORB® 328 ⁴⁹		1,00	1,00
DBTDL ⁵⁰		0,20	0,20
PM ACETATE ⁵¹		20,69	
MEZCLA DE DISOLVENTE ⁵²		30,00	
Sub Total		128,30	64,24
ENVASE 2:			
Z4470		25,54	17,88
DESMODUR®3400 ⁵⁴		17,88	17,88
MIBK ⁵⁵		1,28	
Sub Total		44,70	35,76
TOTAL:		173,00	100,00
% en peso sólidos	VOC	Peso/Gal	Prop. eq. NCO/OH
57,80	3,53	8,35	1,30
⁴⁷ Disponible en BYK Chemie ⁴⁸ Disponible en Ciba. ⁴⁹ Disponible en Chitec Chemical. ⁵⁰ DBTDL (dilaurato de dibutilestano), disponible en Air Products. ⁵¹ Disponible en Dow Chemical. ⁵² MEZCLA DE DISOLVENTE, disponible en PPG Industries. ⁵³ Disponible en BA Bayer Chemical ⁵⁴ Disponible en Bayer Chemical ⁵⁵ MIBK (isobutil metil cetona), disponible en Eastman Chemical			

Tabla 6

Ensayo	F20	F21
Viscosidad inicial ⁵⁸	87,5 cps	78,5 cps
Tiempo de algodón ⁵⁹	50 minutos	40 minutos
Brillo a 20° ⁶⁰	88	88
Dureza de König ⁶¹ (24 horas)	18	21
Dureza de König (curado de 1 semana)	32	36
⁵⁸ La viscosidad se midió en un viscosímetro de Brookfield LVT usando un husillo #2 a 60 rpm ⁵⁹ Tiempo de algodón se midió dejando caer una bola de algodón sobre el revestimiento, esperando 5 segundos y volviendo el panel para observar si la bola de algodón cae. Se registra el tiempo en minutos transcurrido desde la aplicación de la pulverización hasta el momento en el que la bola de algodón cae limpiamente desde el revestimiento. ⁶⁰ El brillo se mide con un micro-TRI-gloss de Byk-Gardner. ⁶¹ La dureza de König se mide trascurrido un curado de veinte y cuatro horas y 1 semana de curado usando un máquina de dureza de péndulo de König de Byk-Gardner.		

Ejemplo 7

- 5 Se prepararon formulaciones 2K de revestimiento transparente que comprendían partículas resistentes a la abrasión usando los componentes descritos a continuación. Se mezcló cada componente mostrado en las tablas siguientes de forma secuencial con agitación para formar el Envase 1 y en Envase 2. Posteriormente, se mezclaron los Envases 1 y 2 juntos con agitación para formar una composición de revestimiento transparente. Las cantidades mostradas en las Tablas son partes en peso en gramos.

F22

Ingrediente	Peso de sólidos (gramos)	Peso (gramos)
ENVASE 1:		
Acetato de amilo	--	7,85
SOLVESSO® 100 ⁶²	--	18,13
Acetato de butilo CELLOSOLVE®	--	4,80
Acetato de butilo CARBITOL®	--	2,40
TINUVIN® 123	0,50	0,50
TINUVIN® 928	2,00	2,00
Sílice coloidal tratada ⁶³	1,50	10,42
Borato de siloxano ⁶⁴	0,50	1,00
Ejemplo C, preparado como se describe en el Ejemplo 1	45,11	60,22
Poliol de poliéster ⁶⁵	5,00	5,00
CYMEL® 202 ⁶⁶	5,00	6,25

ES 2 390 929 T3

(continuación)

Ingrediente	Peso de sólidos (gramos)	Peso (gramos)
BYK® 337 ⁶⁷	0,02	0,10
NACURE® 4167 ⁶⁸	1,00	4,00
TMP/Poliol Empol ⁶⁹	5,00	5,65
ENVASE 2:		
Acetato de amilo	--	10,00
SOLVESSO® 100	--	1,62
DESMODUR® N 3300	25,83	25,83
DESMODUR® Z 4470 BA	13,56	19,37
TOTAL:	105,2	185,14
⁶² Disolvente aromático tipo 100, disponible en Exxon ⁶³ "Sílice B" preparada como se describe en la patente de EE.UU. N°. Serie 11/145.812, presentada el 6 de junio de 2005. ⁶⁴ Preparado según se describe en la patente de EE.UU. N°. 6.623.791 B2. ⁶⁵ Un polímero que comprende Ácido Dibásico C36, neopentilglicol, ciclohexanodimetanol-1,4, trimetilopropano y un Mw de aproximadamente 1300 que tiene un EW de hidroxilo en sólidos de 189. El polímero es 100 % en sólidos. ⁶⁶ Resina de formaldehído de melamina, disponible en CYTEC Industries, Inc. ⁶⁷ Solución de un poli-dimetil-siloxano modificado con poliéter, disponible en BYK-Chemie. ⁶⁸ Catalizador latente disponible en King Industries, Inc. ⁶⁹ Un polímero que comprende trimetilol propano y EMPOL 1008 (disponible en Cognis Corporation) a un Mw de aproximadamente 4500 que tiene un EW de hidroxilo sobre sólidos de 199. El polímero es 89 % en sólidos en acetato de n-butilo		

F23

Ingrediente	Peso de sólidos (gramos)	Peso (gramos)
ENVASE 1:		
Acetato de amilo	--	7,85
SOLVESSO® 100	--	18,13
Acetato de butilo CELLOSOLVE®	--	4,80
Acetato de butilo CARBITOL®	--	2,40
TINUVIN® 123	0,50	0,50
TINUVIN® 928	2,00	2,00
Sílice coloidal tratada	1,50	10,42
Borato de siloxano	0,50	1,00

ES 2 390 929 T3

(continuación)

Ingrediente	Peso de sólidos (gramos)	Peso (gramos)
Ejemplo D, preparado como se describe en el Ejemplo 1	48,24	60,69
Poliol de poliéster	5,00	5,00
CYMEL® 202	5,00	6,25
BYK® 337	0,02	0,10
NACURE® 4167	1,00	4,00
Poliol de poliéster como se describe en la nota al pie 65	5,00	5,65
ENVASE 2:		
Acetato de amilo	--	13,75
SOLVESSO® 100	--	1,62
DESMODUR® N 3300	23,66	23,66
DESMODUR® Z 4470 BA	12,61	18,01
TOTAL:	105,03	185,83

F24

Ingrediente	Peso de sólidos (gramos)	Peso (gramos)
ENVASE 1:		
Acetato de amilo	--	14,00
SOLVESSO® 100	--	10,00
Acetato de butilo CELLOSOLVE®	--	4,50
Acetato de butilo CARBITOL®	--	3,00
TINUVIN® 123	0,25	0,25
TINUVIN® 292	0,25	0,25
TINUVIN® 928	3,00	3,00
Sílice coloidal tratada	2,00	13,89
Borato de siloxano	0,50	1,00
Ejemplo I, preparado como se describe en el Ejemplo 1	48,70	63,84
CYMEL® 202	5,00	6,25
BYK® 306 ⁷⁰	0,02	0,15
NACURE® 4167	0,50	2,00
Poliol de poliéster como se describe en la nota al pie 65	7,79	8,76

ES 2 390 929 T3

(continuación)

Ingrediente	Peso de sólidos (gramos)	Peso (gramos)
ENVASE 2:		
Acetato de amilo	--	10,00
Fosfato ácido de fenilo ⁷¹	0,25	0,33
DESMODUR® N 3300	27,35	27,35
DESMODUR® Z 4470 BA	10,67	15,24
TOTAL:	106,28	183,81
⁷⁰ Solución de un poli-dimetil-siloxano modificado con poliéter, disponible en BYK-Chemie.		
⁷¹ Solución de fosfato ácido de fenilo, disponible en Rhodia		

F25

Ingrediente	Peso de sólidos (gramos)	Peso (gramos)
ENVASE 1:		
Acetato de amilo	--	14,00
SOLVESSO® 100	--	10,00
Acetato de butilo CELLOSOLVE®	--	4,50
Acetato de butilo CARBITOL®	--	3,00
TINUVIN® 123	0,25	0,25
TINUVIN® 292	0,25	0,25
TINUVIN® 928	3,00	3,00
Sílice coloidal tratada	2,00	13,89
Borato de siloxano	0,50	1,00
Poliol acrílico ⁷²	44,21	69,62
CYMEL® 202	5,00	6,25
BYK® 306	0,02	0,15
NACURE® 4167	0,50	2,00
Poliol de poliéster como se describe en la nota al pie 65	11,82	13,30

(continuación)

Ingrediente	Peso de sólidos (gramos)	Peso (gramos)
ENVASE 2:		
Acetato de amilo	--	9,09
Fosfato ácido de fenilo ¹	0,25	0,33
DESMODUR® N 3300	27,72	27,72
DESMODUR® Z 4470 BA	10,79	15,41
TOTAL:	106,31	193,76
¹² 14 % de metacrilato de butilo, 15% de acrilato de butilo, 28 % de metacrilato de isobornilo, 23 % de metacrilato de hidroxipropilo, 20 % de metacrilato de hidroxietilo en forma de 63,5 % de sólidos en una mezcla de disolvente de [95 % de metil éter de propilenglicol (DOWANOL PM de Dow Chemical) y 5 % de SOLVESSO 100 (hidrocarburo aromático de Exxon)]		

Se aplicaron por medio de pulverización las composiciones formadoras de película F22-F25 a un revestimiento de base pigmentado para formar revestimientos de material compuesto de color-más-transparente sobre paneles de acero electro-revestidos imprimados. Se usaron los paneles de acero ACT E60 EZG G60 (10,16 cm por 30,48 cm) con un electro-revestimiento ED-6150MB disponible en ACT Laboratories, Inc. Se revistieron los paneles con Negro 40, un revestimiento de base acuoso pigmentado negro disponible en BASF. Se aplicaron de forma automatizada por pulverización los revestimientos de base a los paneles de acero electro-revestido a temperatura ambiente (aproximadamente 70 °F (21 °C)). Se marcó un espesor de película seca de aproximadamente 0,4 a 0,5 milésimas de pulgada (de aproximadamente 10 a 13 micrómetros) para el revestimiento de base. Se deshidrataron los paneles del revestimiento de base durante 5 minutos @ 176 °F (80 °C) antes de la aplicación del revestimiento transparente.

Se aplicaron de forma automatizada por pulverización cada una de las composiciones de revestimiento transparente a un panel de revestimiento de base a temperatura ambiente en dos revestimientos con un lavado ambiente entre aplicaciones. Se marcaron los revestimientos transparentes en 1,5 a 1,7 milésimas de pulgada (de aproximadamente 38 a 43 micrómetros) de espesor de película seca. Se permitió el lavado con aire a presión de todos los revestimientos a temperatura ambiente antes de continuar. Se cocieron los paneles durante treinta minutos a 285 °F (141 °C) para curar completamente el revestimiento(s). Se preparó un panel tanto para la posición de cocción horizontal como para la posición de cocción vertical. Se tomaron las mediciones de aspecto tanto para los paneles horizontales como para los verticales. También se sometió a ensayo el panel horizontal en cuanto a las propiedades físicas tales como resistencia al desgaste usual (lavado de coche Amtec y medidor de Crock Atlas) y dureza. Las tablas siguientes presentan las propiedades de los revestimientos.

Posición Horizontal

	F22	F23	F24	F25 Control acrílico
Brillo a 20°	86	86	85	84
DOI	96	94	94	92
Onda corta	28	28	27	28
Onda larga	5	6	4	4
FMH	132	125	118	116
10 ciclos de lavado de coche Amtec (% de retención de brillo)	84	78	86	88
10 ciclos de lavado de coche Amtec (% de retención de brillo)	70	65	62	77

Posición Vertical

	F22	F23	F24	F25 Control acrílico
Brillo a 20°	86	86	85	84
DOI	93	92	78	92
Onda corta	25	23	44	28
Onda larga	16	16	16	14

Como queda demostrado en las presente tablas, las formulaciones de la presente invención (F22-24) generalmente presentaron propiedades comparables, con respecto al control (F25).

5 Ejemplo 8

El presente ejemplo describe la preparación de una resina catiónica que se preparó a partir de los ingredientes siguientes:

<u>INGREDIENTES</u>	<u>PARTES EN PESO</u>
EPON® 828	456,76
Bisfenol-A	197,23
Isobutil metil cetona (1)	30,80
Yoduro de etiltrifenil fosfonio	0,45
Isobutil metil cetona (2)	33,75
Agente de reticulación, preparado como se describe a continuación	283,68
Dietanolamina	6,98
DETA dicetimina	24,92
EPON® 828	8,95
Ejemplo K, preparado como se describe en el Ejemplo 1	782,55

10 Se introdujeron EPO® 828, bisfenol A, isobutil metil cetona (1) y yoduro de etiltrifenil fosfonio en un recipiente de reacción y se calentó bajo atmósfera de nitrógeno a 135 °C y se dejó que la mezcla de reacción alcanzar la condición exotérmica en aproximadamente 140 °C. Se mantuvo la mezcla de reacción a 135 °C durante 2 horas y posteriormente se añadió la carga de isobutil metil cetona (2) y se enfrió la mezcla de reacción a 115 °C. Se añadieron el agente de reticulación y la dietanolamina en sucesión. Se dejó que la mezcla alcanzara la condición exotérmica y posteriormente se calentó hasta establecer una temperatura de 122 °C. Se mantuvo la mezcla en 122 °C durante 45 minutos. A continuación se añadió DETA dicetimina y se mantuvo la mezcla a 122 °C durante 45 minutos más. A esto, se añadió EPON 828 y se mantuvo la mezcla durante 30 minutos más a 125 °C. Posteriormente, se añadió el Ejemplo K, se ajustó la temperatura a 122 °C y se mantuvo la mezcla durante una hora. Se dispersión la mezcla de resina (1760 partes) en un medio acuoso mediante la adición a una mezcla de 34,33 partes de ácido sulfámico y 907,96 partes de agua desionizada. Se fluidificó la dispersión con 600,50 partes de agua desionizada y 608,40 partes de agua desionizada por etapas y se sometió a extracción de vacío para retirar el disolvente orgánico con el fin de proporcionar una dispersión que tenía un contenido de sólidos de 43,3 por ciento.

Agente de reticulación

Se preparó el agente de reticulación a partir de los siguientes ingredientes:

<u>INGREDIENTES</u>	<u>PARTES EN PESO</u>
Bis(hexametilen)triamina	3675,69
Carbonato de propileno	2884,32
Isobutil metil cetona	1640,00

Se introdujo bis(hexametilen)triamina en un recipiente de reacción y se calentó bajo atmósfera de nitrógeno. Se añadió carbonato de propileno durante 3 horas. Se dejó que la mezcla de reacción alcanzara la condición de exotérmica a 68 °C y posteriormente se enfrió y se mantuvo en 60 °C. Se mantuvo la mezcla en 60 °C durante 2 horas adicionales y posteriormente se añadió isobutil metil cetona.

- 5 Se preparó una composición de baño de electro-deposición de acuerdo con la presente invención, identificada a continuación como F2, a partir de la mezcla de los siguientes ingredientes:

<u>INGREDIENTES</u>	<u>PARTES EN PESO</u>
Resina catiónica, preparada como se ha descrito anteriormente	1440,0
Plastificante como se ha descrito anteriormente en la nota al pie 39	32,8
Disolvente como se ha descrito en la nota al pie 40	19,0
Monometil propilenglicol	9,1
Pasta de pigmento, preparada como se ha descrito anteriormente	223,0
Agua desionizada	2076,1

- 10 Se preparó el baño añadiendo el plastificante y el disolvente a la resina bajo agitación. Posteriormente, se redujo la mezcla con 500 partes de agua desionizada. Se redujo la pasta de pigmento con 300 partes de agua desionizada, y posteriormente se mezcló para dar lugar a una mezcla de resina reducida bajo agitación. A continuación, se añadió el resto de agua desionizada bajo agitación. Los sólidos de baño finales fueron de 20 %, con una proporción de pigmento con respecto a resina de 0,12:1,0. Se dejó agitar la pintura al menos dos horas. Se retiró treinta por ciento del peso total de la pintura por medio de ultra-filtración y se recolocó con agua desionizada.

- 15 Se preparó la pasta de pigmento usada en las composiciones de baño de electro-deposición de la presente invención, preparadas como se ha mostrado anteriormente, a partir de una mezcla de los siguientes ingredientes:

<u>INGREDIENTES</u>	<u>PARTES EN PESO</u>
Resina catiónica, preparada como se ha descrito en la nota al pie 41	525,3
SURFYNOL®GA	1,4
Pasta de catalizador como se ha descrito en la nota al pie 43	175,3
Silicato de aluminio como se ha descrito en la nota al pie 44	316,6
CSX-333	4,3
TRONOX® CR800 ⁷³	40,3
Agua desionizada	50,3
⁷³ Pigmento de óxido de titanio, disponible en Tronox Inc.	

- 20 Se añadieron de forma secuencial los ingredientes anteriores bajo agitación de elevada cizalladura. Una vez que se hubieron mezclado intensamente todos los ingredientes, se transfirió la pasta de pigmento a un molino de arena vertical y se molió hasta un valor de Hegman de aproximadamente 7,25. Posteriormente, se recogió la pasta de pigmento. Los sólidos medidos fueron de 55 % tras 1 h a 110 °C.

PROCEDIMIENTO DE ELECTRO-DEPOSICIÓN

5 Se electro-depositó la composición de baño preparada como anteriormente sobre paneles de acero laminados en frío fosfatados, disponibles comercialmente en ACT Laboratories. El fosfato, que se encuentra disponible comercialmente en PPG Industries, Inc., es CHEMFOS 700 con un lavado de agua desionizada. Las condiciones para la electro-deposición catiónica fueron 2 minutos a 33 °C (92 °F) a 125 voltios de corriente continua para dar lugar a espesores de película seca curada de 20,3 μm (0,80 milésimas de pulgada). Se curó el sustrato electro-revestido en un horno eléctrico a 177 °C (350 °F) durante 25 minutos. Se sometieron a ensayo los paneles electro-revestidos frente a un producto de electro-revestimiento estándar y los resultados se recogen en la tabla siguiente. El producto de control fue un electro-revestimiento ED-6280 disponible en PPG Industries, Inc.

	F26	Pintura de Control ED6280
Perfil ⁷⁴	8/12	7/9,5
Adhesión de humedad QCT ⁷⁵	10/10	10/10
Ensayo de corrosión de 30 ciclos ⁷⁶	4,5 mm de deformación plástica por rayado	4,25 mm de deformación plástica por rayado
⁷⁴ Perfiles medidos usando un medidor de perfil Taylor Hobson Surtronic 3+ con longitudes de punto de corte de 7,6 mm (0,03 pulgadas) y 25,4 μm (0,10 pulgadas) ⁷⁵ Adhesión cuadrículada llevada a cabo antes y después de la exposición a humedad de condensación durante 16 horas, a 140 °F sobre un dispositivo de ensayo de condensación QCT (Q-Panel Company, Cleveland, OH). ⁷⁶ Se rayó cada uno de los paneles revestidos, cortando a través del revestimiento hasta el sustrato de metal siguiente un patrón en X. Posteriormente, se sometieron los pan a través de una solución salina, secado a temperatura ambiente, y humedad y baja temperatura de acuerdo con el procedimiento de ensayo de General Motors, GM TM 54-26. Se presentó la deformación plástica por rayado como la distancia media (en milímetros) de corrosión a partir de la marca de rayado.		

REIVINDICACIONES

1. Un revestimiento que comprende un polímero que comprende un terpeno y un monómero insaturado etilénicamente que se polimeriza con un terpeno por medio de polimerización de radicales libres, en el que el monómero no es anhídrido/ácido maleico.
- 5 2. El revestimiento de la reivindicación 1, en el que el monómero comprende un monómero acrílico.
3. El revestimiento de la reivindicación 2, en el que el monómero acrílico comprende un monómero acrílico con funcionalidad hidroxil.
4. El revestimiento de la reivindicación 1, en el que el polímero se reticula para formar parte de la película de revestimiento.
- 10 5. El revestimiento de la reivindicación 1, en el que el polímero comprende 30 % en peso o más del revestimiento, basado en el peso total de sólidos.
6. El revestimiento de la reivindicación 1, en el que el polímero comprende 50 % en peso o más del revestimiento, basado en el peso total de sólidos.
7. El revestimiento de la reivindicación 1, en el que el revestimiento es un revestimiento apto para electro-deposición.
- 15 8. El revestimiento de la reivindicación 1, en el que el revestimiento comprende un colorante.
9. El revestimiento de la reivindicación 1, en el que el revestimiento es transparente.
10. El revestimiento de la reivindicación 1, en el que el revestimiento es un revestimiento de dos componentes, y el polímero se encuentra en un componente y el agente de curado se encuentra en el otro componente.
11. El revestimiento de la reivindicación 1 que comprende 10 % en peso o más de terpeno basado en sólidos totales.
- 20 12. El revestimiento de la reivindicación 1 que comprende 30 % en peso o más de terpeno basado en sólidos totales.
13. El revestimiento de la reivindicación 1, en el que el terpeno comprende α -pineno, β -pineno, limoneno o turpentina.