

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 398 392**

51 Int. Cl.:

**C08F 8/30**

(2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **01.07.2004 E 04756709 (4)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **14.11.2012 EP 1639048**

54 Título: **Composiciones de revestimiento de dos componentes y revestimientos producidos a partir de las mismas**

30 Prioridad:

**02.07.2003 US 612495**

**10.07.2003 US 617270**

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

**15.03.2013**

73 Titular/es:

**E.I. DU PONT DE NEMOURS AND COMPANY  
(100.0%)**

**1007 MARKET STREET  
WILMINGTON, DE 19898, US**

72 Inventor/es:

**GRADY, MICHAEL, CHARLES**

74 Agente/Representante:

**DE ELZABURU MÁRQUEZ, Alberto**

**ES 2 398 392 T3**

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

**DESCRIPCIÓN**

Composiciones de revestimiento de dos componentes y revestimientos producidos a partir de las mismas

**Campo de la invención**

5 De manera general, la presente invención se refiere a composiciones de revestimiento aptas para curado usadas en aplicaciones de acabado y Fabricación de Equipamiento Original (OEM) para automóviles y en particular se refiere a composiciones de dos componentes que experimentan curado en condiciones ambientales y más particularmente a aquellas composiciones que presentan un VOC reducido (contenido orgánico volátil).

**Antecedentes de la invención**

10 Se usa un número de composiciones de revestimiento transparentes y pigmentadas en diferentes revestimientos, tales como, por ejemplo, revestimientos de base y revestimientos transparentes usados en revestimientos para el acabado de automóviles, que generalmente están basados en disolvente.

15 En la reparación de daños en la carrocería de coches, tales como abolladuras, típicamente se pule o se lija el revestimiento original y los alrededores de la zona dañada haciendo uso de medios mecánicos. En ocasiones, el revestimiento original se desprende de una parte o de la totalidad de la carrocería del coche y permite la exposición del metal que existe debajo. Tras la reparación del daño, se reviste la superficie reparada, preferentemente con composiciones de revestimiento de bajo contenido de VOC, típicamente en recintos de pintura portátiles y permanentes de bajo coste, con aireación a la atmósfera para la eliminación de los disolventes orgánicos procedentes de los revestimientos de pintura recién aplicados, de forma segura desde el punto de vista de la salud del operador y del riesgo de explosión. Típicamente, el secado y curado de la pintura recién aplicada tienen lugar dentro de estos recintos. Además, las etapas de secado y curado anteriores tienen lugar dentro del recinto también para evitar que la pintura fresca recoja la suciedad del aire y otros contaminantes.

20 Debido a que estos recintos de pintura ocupan un espacio considerable en los establecimientos típicos de reparación de pintura para carrocerías de coche, estos establecimientos prefieren secar y curar estas pinturas de la manera más rápida posible. Con frecuencia, muchos recintos más costosos están provistos de fuentes de calor, tales como lámparas térmicas convencionales ubicadas en el interior del recinto para curar la pintura recién aplicada a mayor velocidad. Por tanto, con el fin de proporcionar una utilización más rentable del espacio del establecimiento y para minimizar los riesgos derivados de los revestimientos húmedos procedentes de las composiciones de revestimiento basadas en disolventes, existen una necesidad continua de formulaciones de revestimiento de curado rápido que experimenten curado en condiciones ambientales al tiempo que proporcionan características de rendimiento pendientes, en particular resistencia a ralladuras, resistencia a manchas, durabilidad y aspecto.

25 En el pasado, se han usado varios enfoques para mejorar la productividad de los revestimientos reticulados de isocianato. Un enfoque estaba basado en el uso de polímeros acrílicos de alto Tg (documentos de Estados Unidos 5.279.862 y 5.314.953) y otro en el uso de oligómeros reactivos (documento de Estados Unidos 6.221.494 B1). Debido al elevado Mw y elevado Tg de dichos polímeros acrílicos, se pudo conseguir el secado rápido, pero la película experimentó vitrificación y no se pudo conseguir un curado más rápido. La viscosidad de estos tipos de polímeros acrílicos también fue comparativamente elevada y, así, el enfoque dio como resultado un VOC más elevado. El enfoque de oligómero reactivo mejoró el aspecto y la velocidad de curado del revestimiento a valores de VOC más bajos, no obstante estos oligómeros resultan difíciles de preparar a un valor de Tg suficientemente elevado necesario para reducir el tiempo de secado. Además, cuando mayor es la cantidad de estos oligómeros en las composiciones de revestimiento, menor es la dureza de los revestimientos resultantes.

35 El documento de Estados Unidos 2002/040097 describe composiciones termoestables que comprenden un agente de reticulación tal como un poliisocianato y un polímero con funcionalidad hidroxil. El polímero con funcionalidad hidroxil se prepara por medio de polimerización de radicales con transferencia de átomos (ATRP) de monómeros metacrílicos y acrílicos típicos. ATRP requiere sistemas de iniciación especiales, es decir, un haluro orgánico y un complejo de metal. Con frecuencia, esos sistemas de iniciación se caracterizan por presentar un color intenso parecido a verde oscuro. Obviamente, dicho color puede contaminar el color de los revestimientos deseados, y el uso de ATRP puede introducir metales, tales como cobre, que pueden resultar potencialmente nocivos para el entorno, o haluros que pueden formar productos corrosivos.

40 El documento WO 2004/007627 describe composiciones de revestimiento que comprenden un componente apto para reticulación y un componente de reticulación. El componente apto para reticulación es un polímero con grupos funcionales y se polimeriza a partir de una mezcla monomérica que comprende monómeros de metacrilato funcionales y monómeros de acrilato no funcionales.

45 Así, todavía existe la necesidad de una composición de revestimiento que experimente curado en condiciones ambientales, más particularmente las composiciones que presentan un VOC reducido.

55

## Sumario de la Invención

La presente invención está relacionada con una composición de revestimiento que comprende componentes de reticulación y aptos para reticulación, en las que el componente apto para reticulación consiste en:

5 un copolímero que presenta una media de 2 a 25 grupos hidroxilo aptos para reticulación con un peso molecular medio expresado en peso que varía de 1000 a 4500; una polidispersidad que varía de 1,05 a 2,5; en el que dicho copolímero se polimeriza a partir de una mezcla monomérica que comprende uno o más monómeros de metacrilato no funcionales y uno o más monómeros de acrilato funcionales proporcionados con dichos grupos funcionales,

10 en el que dicho agente de reticulación para dichos grupos aptos para reticulación es un poliisocianato, y en el que dicho polímero se produce por medio de polimerización de radicales libres de dicha mezcla monomérica a una temperatura de polimerización que varía de 120°C a 300°C.

La presente invención además va destinada a un proceso para producir un revestimiento sobre un sustrato, comprendiendo dicho proceso:

15 a) mezclar componentes de reticulación y aptos para reticulación de una composición de revestimiento para formar una mezcla útil, en la que dicho componente apto para reticulación consiste en:

20 un copolímero que presenta una media de 2 a 25 grupos hidroxilo aptos para reticulación con un peso molecular medio expresado en peso que varía de 1000 a 4500; una polidispersidad que varía de 1,05 a 2,5; en el que dicho copolímero se polimeriza a partir de una mezcla monomérica que comprende uno o más monómeros de metacrilato no funcionales y uno o más monómeros de acrilato funcionales proporcionados con dichos grupos funcionales

en el que el componente de reticulación para dichos grupos aptos para reticulación es un poliisocianato, y en el que dicho copolímero se produce por medio de polimerización de radicales libres de dicha mezcla monomérica a una temperatura de polimerización que varía de 120°C a 300°C.

b) aplicar una capa de dicha mezcla útil sobre dicho sustrato;

25 c) curar dicha capa en dicho revestimiento sobre dicho sustrato.

## Descripción Detallada de la Realización Preferida

Según se usa en el presente documento:

30 "Composición de revestimiento de dos envases" significa una composición de revestimiento termoestable que presenta dos componentes almacenados en recipientes separados. Los recipientes que contienen los dos componentes están típicamente sellados con el fin de aumentar el período de caducidad de los componentes de la composición de revestimiento. Los componentes se mezclan justo antes de ser usados para formar una mezcla útil, que presenta un período de vida útil limitado, que típicamente varía de unos pocos minutos (de 15 minutos a 45 minutos) a unas pocas horas (de 4 horas a 8 horas). La mezcla útil se aplica en forma de capa de espesor deseado sobre la superficie de un sustrato, tal como la carrocería de un coche. Tras la aplicación la capa se seca y experimenta curado a temperatura ambiente o temperatura elevada para formar un revestimiento sobre la superficie del sustrato que presenta las propiedades de revestimiento deseadas, tales como, elevado brillo, resistencia a manchas y resistencia al ataque químico provocado por factores ambientales.

40 "Composición de revestimiento de VOC reducido" significa una composición de revestimiento que incluye el intervalo de 0,1 kilogramos (1,0 libras por galón) a 0,72 kilogramos (6,0 libras por galón), preferentemente de 0,3 kilogramos (2,6 libras por galón) a 0,6 kilogramos (5,0 libras por galón) y más preferentemente de 0,34 kilogramos (2,8 libras por galón) a 0,53 kilogramos (4,4 libras por galón) de disolvente por litro de la composición de revestimiento. Todos los VOC se determinan bajo el procedimiento que se proporciona en ASTM D3960.

45 "Composición de elevado contenido de sólidos" significa una composición de revestimiento que presenta un componente sólido por encima de 30 por ciento, preferentemente dentro del intervalo de 35 a 90 por ciento y más preferentemente dentro del intervalo de 40 a 80 por ciento, todos ellos en porcentaje en peso basado en el peso total de la composición.

50 "Peso molecular medio expresado en peso GPC" significa el peso molecular medio expresado en peso medido por medio de utilización de cromatografía de permeabilidad de gel. Se usó un cromatógrafo de líquidos de alta eficacia (HPLC) proporcionado por Hewlett-Packard, Palo Alto, California. A menos que se afirme lo contrario, la fase líquida usada fue tetrahidrofurano y el estándar fue poli(metacrilato de metilo) o poliestireno.

"T<sub>g</sub>" (temperatura de transición vítrea) medida en °C determinada por medio de DSC (Calorimetría de Barrido Diferencial).

"Polidispersidad" significa peso molecular medio expresado en peso medido por GPC dividido entre el peso molecular medio expresado en número medido por GPC. Cuanto menor es la polidispersidad (más próxima a 1), más estrecha será la distribución de peso molecular, lo cual resulta deseable.

"(Met)acrilato" significa acrilato y metacrilato.

5 "Sólidos poliméricos" o "sólidos de aglutinante" significa un polímero o aglutinante en su estado seco.

10 "Componente apto para reticulación" significa un componente que incluye un compuesto, polímero o copolímero que presenta grupos funcionales aptos para reticulación colocados en la cadena principal del polímero, que cuelgan desde la cadena principal del polímero, colocados en posición terminal sobre la cadena principal del polímero, o una de sus combinaciones. El experto común en la técnica reconocerá que determinadas combinaciones de grupos aptos para reticulación quedarían excluidas del componente apto para reticulación de la presente invención, ya que, si se encuentran presentes, las presentes combinaciones experimentarían reticulación entre ellas (auto-reticulación), destruyendo su capacidad para reticular con los grupos de reticulación en los componentes de reticulación definidos a continuación.

15 "Componente de reticulación" es un componente que incluye un compuesto, polímero o copolímero que presenta grupos de reticulación colocados en la cadena principal del polímero, que cuelgan desde la cadena principal del polímero, colocados en posición terminal sobre la cadena principal del polímero, o una de sus combinaciones, en el que estos grupos son capaces de experimentar reticulación con los grupos aptos para reticulación del componente apto para reticulación (durante la etapa de curado) para producir un revestimiento en forma de estructuras reticuladas. El experto en la técnica reconocerá que determinadas combinaciones de grupo de reticulación/grupo apto para reticulación quedarían excluidas de la presente invención, debido a que fallarían en cuanto a experimentar reticulación y producir estructuras reticuladas de formación de película.

20 En la aplicación de revestimiento, especialmente en la aplicación de acabado para automoción, un factor clave es la productividad, es decir, la capacidad de una capa de composición de revestimiento de secar de forma rápida hasta alcanzar un estado libre de adherencia y posteriormente experimentar curado de forma suficientemente rápida hasta alcanzar un estado apto para pulido. No obstante, la productividad se ve afectada de manera negativa por las consideraciones ambientales cada vez más estrictas, que requieren composiciones de revestimiento que presenten valores de VOC más reducidos. La presente invención aborda las cuestiones anteriores por medio de la utilización de la tecnología de reticulación. Así, la presente composición de revestimiento incluye un componente de reticulación y apto para reticulación.

30 El componente apto para reticulación incluye un copolímero que presenta una media de 2 a 25, preferentemente de 3 a 15, más preferentemente de 4 a 12 grupos hidroxilo aptos para reticulación. El peso molecular medio expresado en peso del copolímero varía de 1000 a 4500, preferentemente de 1200 a 3700 y más preferentemente de 1500 a 3500, una polidispersidad que varía de 1,05 a 2,5, preferentemente que varía de 1,1 a 2,0 y más preferentemente que varía de 1,1 a 1,7. El Tg del copolímero puede variar de -10°C a 80°C, preferentemente de 0°C a 65°C y más preferentemente de 10°C a 60°C.

40 El copolímero se polimeriza a partir de una mezcla monomérica de uno o más monómeros de metacrilato no funcionales y uno o más monómeros de acrilato funcionales. La proporción de monómeros de metacrilato no funcionales con respecto a monómeros de acrilato funcionales en la mezcla monomérica varía de aproximadamente 90:10 :: 10:90, preferentemente de aproximadamente 25:75 :: 75:25. De manera general, la mezcla monomérica incluye de 100% a 60%, preferentemente de 100% a 80% de la cantidad total de los monómeros de metacrilato no funcionales y de los monómeros de acrilato funcionales, estando todos los porcentajes en peso basado en el peso de la mezcla monomérica.

45 Los monómeros de metacrilato no funcionales y los monómeros de acrilato funcionales de la mezcla monomérica, por medio del proceso de polimerización descrito a continuación, garantizan la funcionalidad de casi todas las cadenas copoliméricas, con niveles bajos de cadenas no funcionales de preferentemente menos que 1% y cadenas poliméricas no funcionales de preferentemente menos que 5%, incluso a estos pesos moleculares reducidos, estando todos los porcentajes basados en el número total de cadenas. A modo de contraste, usando técnicas de polimerización aleatoria practicadas de manera común; los copolímeros convencionales a estos pesos moleculares reducidos típicamente presentarían una distribución de funcionalidad inaceptable y contendrían niveles elevados de cadenas poliméricas no funcionales y mono-funcionales. De manera general, la presencia de cadenas poliméricas no funcionales y mono-funcionales en las composiciones de revestimiento reduce la reticulación de las funcionalidades aptas para reticulación con las funcionalidades de reticulación y esto da como resultado propiedades pobres de revestimiento, tales como una baja densidad de reticulación, elevada fracción soluble, baja dureza, pobre adhesión; y pobre resistencia a la ralladura y a la humedad.

55 Más particularmente, cuando los polímeros de la presente invención presentan un Tg mayor que 10°C, mediante el uso de monómeros apropiados, la composición de revestimiento resultante presenta funcionalidad, reactividad y viscosidad de aplicación deseadas en casi toda la cadena polimérica. Como resultado de ello, el revestimiento de dicha composición presenta un tiempo de curado mejorado y propiedades de revestimiento deseables, tales como

5 dureza del revestimiento. Debido a que la presencia del copolímero en las composiciones de revestimiento proporciona un equilibrio deseado de propiedades de revestimiento, se pueden incluir niveles muchos más elevados de estos copolímeros en las composiciones de revestimiento. Como resultado de ello, es posible rebajar el VOC de la composición resultante, en comparación en el de los que contienen oligómeros reactivos convencionales, sin que  
 5 ello afecte a las propiedades de revestimiento.

El monómero de metacrilato no funcional puede estar provisto de uno o más grupos seleccionados entre el grupo que consiste en alquilo lineal C a C<sub>20</sub>, alquilo ramificado C<sub>3</sub> a C<sub>20</sub>, alquilo cíclico C<sub>3</sub> a C<sub>20</sub>, sustancias aromáticas con 2 a 3 anillos, fenilo, fluorocarbono C<sub>1</sub> a C<sub>20</sub> y sus combinaciones.

10 Algunos de uno o más monómeros de metacrilato no funcionales de la mezcla monomérica incluyen metacrilato de metilo, metacrilato de etilo, metacrilato de propilo, metacrilato de butilo, metacrilato de pentilo, metacrilato de hexilo, metacrilato de octilo, metacrilato de nonilo, metacrilato de isodecilo y metacrilato de laurilo; monómeros de alquilo ramificados, tales como metacrilato de isobutilo, metacrilato de t-butilo y metacrilato de 2-etilhexilo; y monómeros de alquilo cíclicos, tales como metacrilato de ciclohexilo, metacrilato de metilciclohexilo, metacrilato de trimetilciclohexilo, metacrilato de butilciclohexilo terciario y metacrilato de isobornilo. Se prefieren metacrilato de  
 15 isobornilo y metacrilato de iso-butilo.

Algunos de los monómeros de acrilato funcionales específicos de la mezcla monomérica pueden incluir acrilatos de hidroxialquilo, tales como acrilato de hidroxietilo, acrilato de hidroxipropilo, acrilato de hidroxisopropilo, acrilato de hidroxibutilo; se prefieren acrilato de hidroxietilo y acrilato de hidroxibutilo.

20 La mezcla monomérica también puede incluir además pequeñas cantidades, que típicamente varían de 0,01% a 10% en peso, de monómeros de metacrilato funcionales, con la condición que estén presentes suficientes monómeros de acrilato funcionales en la mezcla monomérica con el fin de garantizar las funcionalidades anteriormente descritas sobre cada cadena polimérica. Todos los porcentajes están basados en el peso total de la mezcla monomérica.

25 La mezcla monomérica también puede incluir además pequeñas cantidades, que típicamente varían de 0,01% a 10% en peso de monómeros de acrilato no funcionales, por ejemplo acrilato de butilo, con la condición de que estén presentes suficientes monómeros de acrilato funcionales en la mezcla monomérica para garantizar la presencia de una funcionalidad en cada cadena polimérica.

30 La mezcla monomérica también puede incluir uno o más de otros monómeros con el fin de conseguir las propiedades deseadas, tales como dureza, aspecto y resistencia a manchas. Algunos de los citados otros monómeros incluyen, por ejemplo, estireno,  $\alpha$ -metilestireno, acrilonitrilo y metacrilonitrilo. Cuando se incluyen, preferentemente, la mezcla monomérica incluye dichos monómeros en el intervalo de 5% a 30%, estando los porcentajes en peso basados en el peso total de la mezcla monomérica. Se prefiere estireno.

35 Si se desea se pueden incorporar una o más funcionalidades en los copolímeros de la presente invención, preferentemente por medio de pos-reacción de funcionalidades hidroxilo sobre el copolímero con isocianatopropil trimetoxi silano. La reacción se lleva a cabo en una base de equivalente con equivalentes de isocianato, a partir del isocianatopropil trimetoxi silano, hasta grupos hidroxilo, sobre el copolímero, variando de 0,01 a 1,0.

40 El proceso para producir el copolímero de la presente invención consiste en polimerizar en disolución de forma libre de radicales la mezcla monomérica anteriormente descrita a una temperatura de polimerización que varía de 120°C a 300°C, preferentemente que varía de 150°C a 200°C y más preferentemente que varía de 160°C a 200°C. Típicamente, la presión de medición del reactor varía de 0,1 a 2,86 MPa (de 0 a 400 psig), preferentemente de 0,1 a 0,71 Mpa (de 0 a 100 psig). Se entiende que cuanto mayor sea la temperatura de polimerización, mayor será la presión del reactor para una composición dada de monómeros y disolvente. Típicamente, la mezcla de monómero se solvata en un medio de polimerización, lo que típicamente incluye uno o más disolventes orgánicos, tales como metil amil cetona, Aromatic 100 de ExxonMobil Chemical, Houston, Texas y acetato de butilo. Así, cuanto mayor es  
 45 el punto de ebullición del medio de polimerización, mayor puede ser la temperatura de polimerización. El tiempo de reacción típico varía de aproximadamente 1 hora a 6 horas, de manera general de aproximadamente 2 horas a 4 horas.

50 Preferentemente, se puede iniciar la polimerización de la mezcla monomérica simultáneamente añadiendo iniciadores térmicos convencionales, tales como Azos ejemplificado por medio de Vazo® 64 suministrado por DuPont Company, Wilmington, Delaware; peróxidos, tales como t-butilperoxi acetato. Mediante el ajuste de la cantidad de iniciador usada y la temperatura de reacción, se puede ajustar el peso molecular del copolímero resultante de la presente invención. Así, para conseguir el mismo peso molecular, cuanto menor es la temperatura de polimerización, mayor será la cantidad de iniciador que se necesita. Típicamente, para conseguir el intervalo de peso molecular reivindicado, a temperaturas de polimerización (mayores que 150°C), se usa aproximadamente de  
 55 0,1 % a aproximadamente 6% de iniciador, estando todos los porcentajes basados en el peso de la mezcla monomérica. Por el contrario, a bajas temperaturas de polimerización (menores que 150°C), se usa de aproximadamente 4% a aproximadamente 12% de iniciador, estando todos los porcentajes en porcentaje en peso basados en el peso de la mezcla monomérica. Otro enfoque para rebajar el peso molecular del copolímero incluye

polimerizar la mezcla monomérica bajo condiciones muy diluidas. Así, usando la misma cantidad de iniciador, un copolímero preparado a 70% en peso de sólidos presentará un peso molecular más elevado que un copolímero preparado a una cantidad de 10 a 20% en peso de sólidos.

5 El componente de reticulación de la presente invención apropiado para la reticulación con los grupos aptos para reticulación presentes en el copolímero del componente de reticulación es un poliisocianato. Resultará evidente para el experto en la técnica que, de manera general, determinadas combinaciones de grupos de reticulación a partir de componentes de reticulación experimentan reticulación con los grupos aptos para reticulación procedentes de los componentes aptos para reticulación.

10 Típicamente, el poliisocianato es proporcionado dentro de un intervalo de 2 a 10, preferentemente de 2,5 a 8, más preferentemente de 3 a 5 funcionalidades de isocianato. De manera general, la proporción de equivalentes de funcionalidades de isocianato del poliisocianato por cada equivalente del grupo funcional del copolímero varía de 0,5/1 a 3,0/1, preferentemente de 0,7/1 a 1,8/1, más preferentemente de 0,8/1 a 1,3/1. Algunos poliisocianatos apropiados incluyen poliisocianatos aromáticos, alifáticos o cicloalifáticos, poliisocianatos trifuncionales y aductos funcionales de isocianato de un poliol e isocianatos difuncionales. Algunos de los poliisocianatos particulares  
15 incluyen diisocianatos, tales como diisocianato de 1,6-hexametileno, diisocianato de isofozona, diisocianato de 4,4'-bifenileno, diisocianato de tolueno, diisocianato de bisciclohexilo, diisocianato de tetrametil-m xilileno, diisocianato de etil etileno, diisocianato de 1-metiltrimetileno, diisocianato de 1,3-fenileno, diisocianato de 1,5-naftaleno, bis-(4-isocianatociclohexil)-metano y éter 4,4'-diisocianatodifenílico.

20 Algunos de los poliisocianatos trifuncionales apropiados incluyen triisocianato de trifenilmetano, triisocianato de 1,3,5-benceno y triisocianato de 2,4,6-tolueno. Trímeros de diisocianato, tales como el trímero de diisocianato de hexametileno comercializado bajo el nombre comercial Desmodur® N-3390 de Bayer Corporation de Pittsburgh, Pennsylvania y el trímero de diisocianato de isofozona también resultan apropiados. Además, los aductos trifuncionales de trioles y diisocianatos también resultan apropiados. Los trímeros de diisocianatos resultan preferidos y los trímeros de isofozona y diisocianatos de hexametileno resultan más preferidos.

25 Preferentemente, la composición de revestimiento incluye una cantidad catalítica de un catalizador para acelerar el proceso de curado. De manera general, se usa dentro del intervalo de aproximadamente 0,001 por ciento a aproximadamente 5 por ciento, preferentemente dentro del intervalo de 0,005 por ciento a 2 por ciento, más preferentemente dentro del intervalo de 0,01 por ciento a 1 por ciento del catalizador, todo ello en porcentaje en peso basado en el peso total de sólidos de componente de reticulación y apto para reticulación. Se puede usar una  
30 amplia variedad de catalizadores, tales como compuestos de estaño, incluyendo dilaurato de dibutilestaño y diacetato de dibutilestaño; aminas terciarias, tales como, trietilendiamina. Estos catalizadores se pueden usar solos o junto con ácidos carboxílicos, tales como, ácido acético. Uno de los catalizadores disponibles comercialmente, comercializado con el nombre comercial Fastcat®, dilaurato de dibutil estaño de Elf-Atochem North America Inc. Philadelphia, Pennsylvania, resulta particularmente apropiado.

35 El componente apto para reticulación de la presente invención se puede mezclar con oligómeros reactivos abarcados en el documento de Estados Unidos 6.221.494 y oligómeros no alicíclicos (lineales o aromáticos), si se desea. Dichos oligómeros no alicíclicos se pueden preparar usando haluros no alicíclicos, tales como anhídridos succínico o ftálico, o sus mezclas. También se pueden usar los oligómeros de caprolactona descritos en el documento de Estados Unidos 5.286.782.

40 De manera opcional, la composición de revestimiento de la presente invención puede contener, dentro del intervalo de 0,1 por ciento a 50 por ciento, una resina de modificación, tal como una dispersión no acuosa (NAD), estando todos los porcentajes basados en el peso total de los sólidos de la composición. De manera general, el peso molecular medio expresado en peso de la resina de modificación varía dentro del intervalo de 20.000 a 100.000, preferentemente dentro del intervalo de 25.000 a 80.000, y más preferentemente dentro del intervalo de 30.000 a  
45 50.000.

El polímero de tipo dispersión no acuosa se prepara por medio de polimerización en dispersión de al menos un monómero vinílico en presencia de un estabilizador de dispersión polimérica y un disolvente orgánico. El estabilizador de dispersión polimérica puede ser cualquiera de los estabilizadores conocidos usados comúnmente en el campo de las dispersiones no acuosas.

50 El componente apto para reticulación o el componente de reticulación de la composición de revestimiento de la presente invención, típicamente contiene al menos un disolvente orgánico que típicamente está seleccionado entre el grupo que consiste en hidrocarburos aromáticos, tales como, nafta de petróleo o xilenos; cetonas, tales como, amil metil cetona, isobutil metil cetona, etil metil cetona o acetona; ésteres, tales como, acetato de butilo o acetato de hexilo; y ésteres de éter de glicol, tales como acetato de éter monometílico de propilenglicol. La cantidad de disolvente orgánico añadida depende del nivel de sólidos deseado así como también de la cantidad deseada de VOC de la composición. Si se desea, se puede añadir el disolvente orgánico sobre ambos componentes del aglutinante. Se prefiere un elevado contenido de sólidos y una composición de revestimiento de bajo VOC.

La composición de revestimiento de la presente invención también puede contener aditivos convencionales, tales

como, pigmentos, escamas metálicas, perlas de vidrio huecas, absorbedores UV, estabilizadores, agentes de control de reología, agentes de flujo, fibras de refuerzo, agentes de endurecimiento y sustancias de relleno. Dichos aditivos adicionales, por supuesto, dependerán del uso pretendido de la composición de revestimiento. Típicamente, las sustancias de relleno, pigmentos y otros aditivos que afectarían de manera negativa a la transparencia del revestimiento curado no se encuentran incluidos si se pretende que la composición sea un revestimiento transparente. Se entiende que se pueden añadir uno o más de estos aditivos convencionales, tales como pigmentos, antes, durante o al final de la etapa de agitación.

Con el fin de mejorar la alterabilidad a la intemperie del revestimiento de la composición de revestimiento, se puede añadir de 0,1 a 5% en peso, basado en el peso de los sólidos de la composición, de un estabilizador de luz ultravioleta o una combinación de estabilizadores de luz ultravioleta y absorbedores. Estos estabilizadores incluyen absorbedores de luz ultravioleta, filtros, agentes de inactivación y estabilizadores específicos de luz de amina impedida estéricamente. De igual forma, se puede añadir de 0,1 a 5% en peso, basado en el peso de los sólidos de la composición, de un antioxidante. La mayoría de los estabilizadores anteriores están suministrados de Ciba Specialty Chemicals, Tarrytown, Nueva York.

La composición de revestimiento de la presente invención se puede formular en forma de composición de revestimiento transparente, composición pigmentada, composición de revestimiento metalizada, composición de revestimiento de base, composición de mono-revestimiento o imprimación. Las formulaciones presentes resultan particularmente útiles como revestimiento transparente para artículos para exterior, tales como partes de la carrocería de automóviles y otros vehículos. De manera general, el sustrato se prepara con una imprimación y un revestimiento de color u otra preparación de superficie antes del revestimiento con las presentes composiciones.

La presente invención también va destinada a un método para producir un revestimiento sobre un sustrato. La composición de revestimiento de la presente invención se puede suministrar en forma de una composición de revestimiento de dos envases. De manera general, se mezclan el componente apto para reticulación y el componente de reticulación; típicamente justo antes de la aplicación para formar una mezcla útil. La mezcla puede tener lugar por medio de una boquilla de mezcla convencional y por separado en un recipiente. De manera general, se aplica una mezcla útil que presenta un espesor dentro del intervalo de 15 micrómetros a 200 micrómetros sobre un sustrato, tal como la carrocería de un automóvil o sobre una carrocería de automóvil que presenta capas pre-revestidas, tal como una imprimación de electro-revestimiento. La etapa de aplicación anterior se puede conseguir de manera convencional por medio de pulverización, pulverización electrostática, revestimiento por rodillos, inmersión o cepillado de la mezcla útil sobre el sustrato. Típicamente, se seca la capa tras la aplicación con el fin de reducir el contenido de disolvente de la capa y posteriormente se somete a curado a una temperatura que varía desde temperatura ambiente hasta 204°C. En las aplicaciones típicas de OEM para automóviles, la capa seca de la composición se puede curar típicamente a temperaturas elevadas que varían desde 60°C hasta 160°C en aproximadamente 10 a 60 minutos. Preferentemente, para aplicaciones de acabado de automóviles, el curado puede tener lugar a una temperatura desde aproximadamente temperatura ambiente hasta 60°C, y para aplicaciones de carrocería de camiones pesados puede tener lugar a una temperatura de 60°C a 80°C. El curado bajo condiciones ambientales tiene lugar en aproximadamente 30 minutos a 24 horas, de manera general en aproximadamente 30 minutos a 4 horas, para formar un revestimiento sobre el sustrato que presente las propiedades de revestimiento deseadas. Se entiende además que el tiempo de curado actual puede depender del espesor de la capa aplicada, la temperatura de curado, la humedad y de cualesquiera coadyuvantes mecánicos adicionales, tales como ventiladores, que contribuyan al flujo continuo de aire sobre el sustrato revestido con el fin de acelerar la velocidad de curado. Se entiende que la temperatura de curado actual varía dependiendo del catalizador y de su cantidad, espesor de la capa objeto de curado y cantidad utilizada del componente de reticulación.

Los sustratos apropiados para aplicar la composición de revestimiento de la presente invención incluyen carrocería de automóvil, cualquiera y la totalidad de los objetos fabricados y pintados por parte de los sub-proveedores de automóviles, rieles de chasis, carrocerías de camión y camiones comerciales, incluyendo pero sin limitarse a alojamientos porta-bebidas, alojamientos de utilidad, carrocerías para vehículos hormigonera, carrocerías para vehículos para el transporte de residuos y carrocerías para vehículos de emergencia y de bomberos, así como cualesquiera uniones potenciales o componentes para dichas carrocerías de camión, autobuses, equipamiento ganadero y de construcción, cabinas para camiones y cubiertas, remolques comerciales, remolques para bienes de consumo, vehículos recreativos, incluyendo pero sin limitarse a, casas rodantes, auto-caravanas, camionetas convertibles, vehículos para ocio, vehículos recreativos para nieve, vehículos todo-terreno, motos acuáticas, bicicletas, motocicletas, embarcaciones y aviones. El sustrato además incluye las nuevas construcciones industriales y comerciales y su mantenimiento; pavimentos de cemento y madera; paredes de estructuras comerciales y residenciales, tales como edificios para oficinas y viviendas; equipamiento para parques de atracciones; superficies de hormigón, tales como estacionamientos y vías de circulación; superficies de carreteras de asfalto y hormigón, sustratos de madera, superficies marinas; estructuras para exterior, tales como puentes, torres; revestimiento de carrete; vagones de ferrocarril; tarjetas de circuito impresas; maquinaria; herramientas OEM; señalizaciones; estructuras de fibra de vidrio; bienes deportivos y equipamiento deportivo.

## Ejemplos

### Procedimientos de Ensayo

#### Proporción de Hinchamiento

- 5 Se determinó la proporción de hinchamiento de una película libre (retirada de una lámina de olefina termoplástica TPO) por medio de hinchamiento de la película en cloruro de metileno. Se colocó la película libre entre dos capas de papel metalizado de aluminio y usando un punzón LADD se perforó un disco de aproximadamente 3,5 mm de diámetro fuera de la película y se retiró el papel metalizado de la película. Se midió el diámetro de la película no hinchada ( $D_o$ ) usando un microscopio con una ampliación de 10x y una lente reticulada. Se añadieron cuatro gotas de cloruro de metileno a la película y se dejó que la película se hinchara durante unos pocos segundos y
- 10 posteriormente se colocó un portaobjetos sobre la película y se midió el diámetro de película hinchada ( $D_s$ ). Posteriormente, se calculó la proporción de hinchamiento como se muestra a continuación:

$$\text{Proporción de Hinchamiento} = (D_s)^2 / (D_o)^2$$

Cuanto menor es la proporción de hinchamiento, mayor es la densidad de reticulación.

#### Ensayo de Dureza Persoz

- 15 Se midió el cambio de la dureza de película con respecto al tiempo usando un dispositivo de ensayo de dureza de Persoz Modelo N°. 5854 (ASTM D4366), suministrado por Byk-Mallinckrodt, Wallingford, C.T. Se registró el número de oscilaciones (denominadas número de Persoz).

#### Dureza (Fischer)

- 20 Se midió la dureza usando un dispositivo de ensayo de dureza de Fischerscope® (la medición es en Newtons por milímetro cuadrado).

#### Tiempo hasta Desaparición de Adherencia de Algodón

- 25 Se dejó secar un panel revestido durante un período de tiempo (por ejemplo, 30 minutos). Se dejó caer una bola de algodón desde una altura de 1 pulgada (2,54 cm) sobre la superficie del panel y se dejó la bola de algodón sobre la superficie durante un intervalo de tiempo ajustado y se invirtió el panel. Se repitió lo anterior hasta que la bola de algodón cae del panel tras la inversión y se anota como el tiempo hasta desaparición de adherencia de algodón.

#### Tiempo de Secado BK

Se midieron los tiempos de secado de superficie de paneles revestidos de acuerdo con ASTM D5895.

#### Fracción de Gel

- 30 Medida de acuerdo con el procedimiento que se explica en la patente de Estados Unidos 6.221.494, columna 8, renglón 56 hasta columna 9, renglón 2, procedimiento que se incorpora por referencia en el presente documento.

#### Frotado MEK

- 35 Se frota un panel revestido (100 veces) con un trapo mojado en MEK (etil metil cetona) usando un máquina de frotado y se seca cualquier exceso de MEK. Se puntúa el panel 0-10. La puntuación de 10 significa que no existe daño apreciable del revestimiento, la puntuación de 9 significa 1-3 ralladuras distintas, la puntuación de 8 significa 4-6 ralladuras distintas, la puntuación de 7 significa 7-10 ralladuras distintas, la puntuación de 6 significa 10-15 ralladuras distintas con ligera abrasión o ligera pérdida de color, la puntuación 5 significa 15-20 ralladuras distintas con abrasión de ligera a moderada o pérdida moderada de color, la puntuación 4 significa que las ralladuras comienzan a doblarse unas con otras, la puntuación de 3 significa que solo existen unas pocas zonas que permanecen sin daño entre las ralladuras plegadas, la puntuación de 2 significa que no existen signos apreciables de pintura sin daños, la puntuación de 1 significa fallo completo-aparecen puntos desnudos. La puntuación final se obtiene multiplicando el número de frotados por la puntuación.
- 40

#### Ensayo in situ con Agua

- 45 La puntuación del ensayo in situ es una medida del modo en el que la película experimenta reticulación temprana durante el curado de la misma. Si se produce daño in situ con agua sobre la película, esto es indicativo de que el curado no es completo y se requiere un curado adicional de la película antes de proceder al lijado en húmedo o pulido de la misma o retirada a partir de pulverización. Se determina la puntuación in situ con agua del siguiente modo.

Se colocan paneles revestidos sobre una superficie lisa y se aplica agua desionizada con una pipeta a intervalos de 1 hora. Se coloca una gota de aproximadamente 1/2 pulgada (1,27 cm) de diámetro sobre el panel y se deja

evaporar. Se comprueba la deformación y la decoloración del punto sobre el panel. Se frota ligeramente el panel con estopilla mojada con agua desionizada, seguido de un frotado ligero del panel seco con la prenda. Posteriormente se puntúa sobre una escala de 1 a 10. La puntuación de 10 significa que no hay evidencia de formación de puntos o distorsión de la decoloración, la puntuación de 9 significa mínimamente detectado, la puntuación de 8 significa un anillo ligero, la puntuación de 7 significa decoloración muy ligera o distorsión ligera, la puntuación de 6 significa ligera pérdida de brillo o decoloración ligera, la puntuación de 5 significa pérdida definitiva de brillo o decoloración, la puntuación de 4 significa ataque químico ligero o distorsión definitiva, la puntuación de 3 significa ligero levantamiento, ataque químico malo o decoloración, la puntuación de 2 significa levantamiento definitivo y la puntuación de 1 significa disolución de la película.

#### 10 Copolímero 1

Se añadió una carga inicial de disolvente de 268,4 gramos de xileno a un matraz de 1 litro equipado con manta calefactora, agitador magnético y tuberías de alimentación de monómero e iniciador. Se calentó el disolvente a 190°C bajo una presión de 2,5 bar. Se añadió una mezcla monomérica (IBMA/HEA 70/30) de 2489,9 g de metacrilato de isobutilo (IBMA de Lucite International, Inc. Cordova, Tennessee), 1067,1 g de acrilato de hidroxietilo (Rorcryl 420® HEA de Rohm y Haas, Philadelphia, Pennsylvania) y 33,3 g de xileno como disolvente al matraz durante un período de 240 minutos, de tal forma que se mantuvo un nivel constante en el matraz de 1 litro de 0,55 litros y se alimentó el efluente de reactor a un matraz de 12 litros equipado con manta calefactora, agitador magnético, condensador refrigerado por agua con purga de nitrógeno y tubería de alimentación de iniciador. De manera simultánea con la alimentación de monómero, se añadió una mezcla de 14,5 g de terc-butilperoxi acetato (iniciador de Luperox® 7M75 de Atofina, Philadelphia, Pennsylvania) y 803,4 g de xileno durante un período de 240 minutos. Se mantuvo la temperatura de polimerización de 190°C durante todo el tiempo de reacción. Tras completar las alimentaciones al matraz de 1 litro, se drenó el matraz durante 25 minutos en el interior del matraz de 12 litros. Una vez que comenzó la transferencia desde el matraz de 1 litro hasta el matraz de 12 litros, se calentó el matraz de 12 litros a reflujo a 140°C. Treinta y cuatro minutos después de comenzar la transferencia desde el matraz de 1 litro hasta el matraz de 12 litros, se añadieron 1,9 g de terc-butilperoxi acetato (iniciador de Luperox® 7M75 de Atofina, Philadelphia, Pennsylvania) y 12,0 g de xileno, todo de una vez, al matraz de 12 litros. Inmediatamente después, se alimentaron 17,5 g de terc-butilperoxi acetato (iniciador de Luperox® 7M75 de Atofina, Philadelphia, Pennsylvania) y 108,4 g de xileno en el reactor de 12 litros durante 220 minutos. Una vez que la alimentación de iniciador fue completa, se alimentaron 19,4 g adicionales de iniciador de Luperox® 7M75 y 139,1 g de xileno durante media hora. Se mantuvo el matraz de 12 litros a reflujo durante 1 hora y se enfrió hasta 80°C. Se añadieron 84,6 g adicionales de xileno al matraz de 12 litros y se completó el lote.

El copolímero resultante a 65,3% de sólidos presentó un Mn por GPC de 2099 y un Mw por GPC de 2991. El copolímero presentó un número medio de 2,6 grupos hidroxilo procedentes de acrilato de hidroxietilo por cada cadena polimérica. El Tg del copolímero fue de -16,5°C, usando calorimetría de barrido dinámico.

#### 35 Copolímero 2

Se añadió una carga inicial de disolvente de 268,4 gramos de xileno a un matraz de 1 litro equipado con manta calefactora, agitador magnético y tuberías de alimentación de monómero e iniciador. Se calentó el disolvente a 190°C bajo una presión de 2,5 bar. Se añadió una mezcla monomérica (IBOMA/IBMA/HEA 35/35/30) de 1244,9 g de metacrilato de isobornilo (AGEFLEX® IBOMA de CIBA Specialty Chemicals, High Point, NC), 1244,9 g de metacrilato de isobutilo (IBMA de Lucite International, Inc. Cordova, Tennessee), 1067,1 g de acrilato de hidroxietilo (Rorcryl 420® HEA de Rohm y Haas, Philadelphia, Pennsylvania) y 33,3 g de xileno como disolvente al matraz durante un período de 240 minutos, de tal forma que se mantuvo un nivel constante en el matraz de 1 litro de 0,55 litros y se alimentó el efluente de reactor a un matraz de 12 litros equipado con manta calefactora, agitador magnético, condensador refrigerado por agua con purga de nitrógeno y tubería de alimentación de iniciador. De manera simultánea con la alimentación de monómero, se añadió una mezcla de 14,5 g de terc-butilperoxi acetato (iniciador de Luperox® 7M75 de Atofina, Philadelphia, Pennsylvania) y 803,4 g de xileno durante un período de 240 minutos. Se mantuvo la temperatura de polimerización de 190°C durante todo el tiempo de reacción. Tras completar las alimentaciones al matraz de 1 litro, se drenó el matraz durante 25 minutos en el interior del matraz de 12 litros. Una vez que comenzó la transferencia desde el matraz de 1 litro hasta el matraz de 12 litros, se calentó el matraz de 12 litros a reflujo a 140°C. Treinta y cuatro minutos después de comenzar la transferencia desde el matraz de 1 litro hasta el matraz de 12 litros, se añadieron 1,9 g de terc-butilperoxi acetato (iniciador de Luperox® 7M75 de Atofina, Philadelphia, Pennsylvania) y 12,0 g de xileno, todo de una vez, al matraz de 12 litros. Inmediatamente después, se alimentaron 17,5 g de terc-butilperoxi acetato (iniciador de Luperox® 7M75 de Atofina, Philadelphia, Pennsylvania) y 108,4 g de xileno en el reactor de 12 litros durante 220 minutos. Una vez que la alimentación de iniciador fue completa, se alimentaron 19,4 g adicionales de iniciador de Luperox® 7M75 y 139,1 g de xileno durante media hora. Se mantuvo el matraz de 12 litros a reflujo durante 1 hora y se enfrió hasta 80°C. Se añadieron 84,6 g adicionales de xileno al matraz de 12 litros y se completó el lote.

El copolímero resultante a 65,3% de sólidos presentó un Mn por GPC de 1986 y un Mw por GPC de 2735. El copolímero presentó un número medio de 2,6 grupos hidroxilo procedentes de acrilato de hidroxietilo por cada cadena polimérica. El Tg del copolímero fue de 5,0°C, usando calorimetría de barrido dinámico.

## Copolímero 3

Se añadió una carga inicial de disolvente de 268,4 gramos de xileno a un matraz de 1 litro equipado con manta calefactora, agitador magnético y tuberías de alimentación de monómero e iniciador. Se calentó el disolvente a 175°C bajo una presión de 2,5 bar. Se añadió una mezcla monomérica (IBOMA/HEA 70/30) de 2489,8 g de metacrilato de isobornilo (AGEFLEX® IBOMA de CIBA Specialty Chemicals, High Point, NC) y 1067,1 g de acrilato de hidroxietilo (Rorcryl 420® HEA de Rohm y Haas, Philadelphia, Pennsylvania) y 33,3 g de xileno como disolvente al matraz durante un período de 240 minutos, de tal forma que se mantuvo un nivel constante en el matraz de 1 litro de 0,55 litros y se alimentó el efluente de reactor a un matraz de 12 litros equipado con manta calefactora, agitador magnético, condensador refrigerado por agua con purga de nitrógeno y tubería de alimentación de iniciador. De manera simultánea con la alimentación de monómero, se añadió una mezcla de 14,5 g de terc-butilperoxi acetato (iniciador de Luperox® 7M75 de Atofina, Philadelphia, Pennsylvania) y 803,4 g de xileno durante un período de 240 minutos. Se mantuvo la temperatura de polimerización de 190°C durante todo el tiempo de reacción. Tras completar las alimentaciones al matraz de 1 litro, se drenó el matraz durante 25 minutos en el interior del matraz de 12 litros. Una vez que comenzó la transferencia desde el matraz de 1 litro hasta el matraz de 12 litros, se calentó el matraz de 12 litros a reflujo a 140°C. Treinta y cuatro minutos después de comenzar la transferencia desde el matraz de 1 litro hasta el matraz de 12 litros, se añadieron 1,9 g de terc-butilperoxi acetato (iniciador de Luperox® 7M75 de Atofina, Philadelphia, Pennsylvania) y 12,0 g de xileno, todo de una vez, al matraz de 12 litros. Inmediatamente después, se alimentaron 17,5 g de terc-butilperoxi acetato (iniciador de Luperox® 7M75 de Atofina, Philadelphia, Pennsylvania) y 108,4 g de xileno en el reactor de 12 litros durante 220 minutos. Una vez que la alimentación de iniciador fue completa, se alimentaron 19,4 g adicionales de iniciador de Luperox® 7M75 y 139,1 g de xileno durante media hora. Se mantuvo el matraz de 12 litros a reflujo durante 1 hora y se enfrió hasta 80°C. Se añadieron 84,6 g adicionales de xileno al matraz de 12 litros y se completó el lote.

El copolímero resultante a 65,6% de sólidos presentó un Mn por GPC de 1935 y un Mw por GPC de 2656. El copolímero presentó un número medio de 2,6 grupos hidroxilo procedentes de acrilato de hidroxietilo por cada cadena polimérica. El Tg del copolímero fue de 38,6°C, usando calorimetría de barrido dinámico.

## Copolímero 4

Se añadió una carga inicial de disolvente de 268,4 gramos de xileno a un matraz de 1 litro equipado con manta calefactora, agitador magnético y tuberías de alimentación de monómero e iniciador. Se calentó el disolvente a 175°C bajo una presión de 2,5 bar. Se añadió una mezcla monomérica (MMA/HEA 70/30) de 2489,8 g de metacrilato de metilo (MMA de Lucite International, Inc. Cordova, Tennessee), 1067,1 g de acrilato de hidroxietilo (Rorcryl 420® HEA de Rohm y Haas, Philadelphia, Pennsylvania) y 33,3 g de xileno como disolvente al matraz durante un período de 240 minutos, de tal forma que se mantuvo un nivel constante en el matraz de 1 litro de 0,55 litros y se alimentó el efluente de reactor a un matraz de 12 litros equipado con manta calefactora, agitador magnético, condensador refrigerado por agua con purga de nitrógeno y tubería de alimentación de iniciador. De manera simultánea con la alimentación de monómero, se añadió una mezcla de 14,5 g de terc-butilperoxi acetato (iniciador de Luperox® 7M75 de Atofina, Philadelphia, Pennsylvania) y 803,4 g de xileno durante un período de 240 minutos. Se mantuvo la temperatura de polimerización de 190°C durante todo el tiempo de reacción. Tras completar las alimentaciones al matraz de 1 litro, se drenó el matraz durante 25 minutos en el interior del matraz de 12 litros. Una vez que comenzó la transferencia desde el matraz de 1 litro hasta el matraz de 12 litros, se calentó el matraz de 12 litros a reflujo a 140°C. Treinta y cuatro minutos después de comenzar la transferencia desde el matraz de 1 litro hasta el matraz de 12 litros, se añadieron 1,9 g de terc-butilperoxi acetato (iniciador de Luperox® 7M75 de Atofina, Philadelphia, Pennsylvania) y 12,0 g de xileno, todo de una vez, al matraz de 12 litros. Inmediatamente después, se alimentaron 17,5 g de terc-butilperoxi acetato (iniciador de Luperox® 7M75 de Atofina, Philadelphia, Pennsylvania) y 108,4 g de xileno en el reactor de 12 litros durante 220 minutos. Una vez que la alimentación de iniciador fue completa, se alimentaron 19,4 g adicionales de iniciador de Luperox® 7M75 y 139,1 g de xileno durante media hora. Se mantuvo el matraz de 12 litros a reflujo durante 1 hora y se enfrió hasta 80°C. Se añadieron 84,6 g adicionales de xileno al matraz de 12 litros y se completó el lote.

El copolímero resultante a 65,7% de sólidos presentó un Mn por GPC de 2683 y un Mw por GPC de 4198. El copolímero presentó un número medio de 2,6 grupos hidroxilo procedentes de acrilato de hidroxietilo por cada cadena polimérica. El Tg del copolímero fue de 27,1°C, usando calorimetría de barrido dinámico.

## Copolímero 5

Se añadió una carga inicial de disolvente de 268,4 gramos de xileno a un matraz de 1 litro equipado con manta calefactora, agitador magnético y tuberías de alimentación de monómero e iniciador. Se calentó el disolvente a 185°C bajo una presión de 3,5 bar. Se añadió una mezcla monomérica (MMA/HEA 70/30) de 2489,8 g de metacrilato de metilo (MMA de Lucite International, Inc. Cordova, Tennessee), 1067,1 g de acrilato de hidroxietilo (Rorcryl 420® HEA de Rohm y Haas, Philadelphia, Pennsylvania) y 33,3 g de xileno como disolvente al matraz durante un período de 240 minutos, de tal forma que se mantuvo un nivel constante en el matraz de 1 litro de 0,55 litros y se alimentó el efluente de reactor a un matraz de 12 litros equipado con manta calefactora, agitador magnético, condensador refrigerado por agua con purga de nitrógeno y tubería de alimentación de iniciador. De manera simultánea con la

alimentación de monómero, se añadió una mezcla de 14,5 g de terc-butilperoxi acetato (iniciador de Luperox® 7M75 de Atofina, Philadelphia, Pennsylvania) y 803,4 g de xileno durante un período de 240 minutos. Se mantuvo la temperatura de polimerización de 190°C durante todo el tiempo de reacción. Tras completar las alimentaciones al matraz de 1 litro, se drenó el matraz durante 25 minutos en el interior del matraz de 12 litros. Una vez que comenzó la transferencia desde el matraz de 1 litro hasta el matraz de 12 litros, se calentó el matraz de 12 litros a reflujo a 140°C. Treinta y cuatro minutos después de comenzar la transferencia desde el matraz de 1 litro hasta el matraz de 12 litros, se añadieron 1,9 g de terc-butilperoxi acetato (iniciador de Luperox® 7M75 de Atofina, Philadelphia, Pennsylvania) y 12,0 g de xileno, todo de una vez, al matraz de 12 litros. Inmediatamente después, se alimentaron 17,5 g de terc-butilperoxi acetato (iniciador de Luperox® 7M75 de Atofina, Philadelphia, Pennsylvania) y 108,4 g de xileno en el reactor de 12 litros durante 220 minutos. Una vez que la alimentación de iniciador fue completa, se alimentaron 19,4 g adicionales de iniciador de Luperox® 7M75 y 139,1 g de xileno durante media hora. Se mantuvo el matraz de 12 litros a reflujo durante 1 hora y se enfrió hasta 80°C. Se añadieron 84,6 g adicionales de xileno al matraz de 12 litros y se completó el lote.

El copolímero resultante a 64,7% de sólidos presentó un Mn por GPC de 2683 y un Mw por GPC de 3386. El copolímero presentó un número medio de 2,6 grupos hidroxilo procedentes de acrilato de hidroxietilo por cada cadena polimérica. El Tg del copolímero fue de 25,6°C, usando calorimetría de barrido dinámico.

Ejemplo Comparativo 1 (Copolímero Comp. 1)

Se añadió suficiente disolvente (Aromatic 100 e ExxonMobil Chemical Chemical, Houston, Texas) a un matraz de cinco litros equipado con manta calefactora, agitador magnético, condensador con receptor de humedad de 50 ml, manta de nitrógeno y tuberías de alimentación de iniciador y monómero, para llenar completamente el recipiente. Posteriormente, se añadieron 300,1 g de disolvente (Aromatic 100) al matraz de reacción y se calentó el matraz a reflujo, seguido de la adición de una mezcla monomérica que consistía en 551,1 g de acrilato de hidroxietilmetilo (monómero de Rocryl® de Rohm y Hass Company, Philadelphia, Pennsylvania) y 945 g de acrilato de isobornilo (Sipomer® HP de Rhodia Inc., Cranbury, Nueva Jersey) durante un período de 240 minutos al matraz. De manera simultánea con la alimentación del monómero, se añadió una alimentación de iniciador que consistía en 45 g de peroxiacetato de butilo terciario (Luperox® 7M75 de Atofina, Philadelphia, Pennsylvania) y 250,1 g de Aromatic 100 durante un período de 270 minutos. Se mantuvo el reflujo a una temperatura de aproximadamente 169°C durante todo el tiempo de reacción. Tras completar la alimentación de iniciador, se enfrió el matraz hasta 150°C y se añadieron 250,2 g de metil N-amil cetona (PM133 de Eastman Chemical, Kingsport, Tennessee). Se enfrió más el matraz hasta menos de 80°C y se vertieron los contenidos. El copolímero resultante (HEMA/IBOA 37/63) tuvo un contenido de sólidos de 70%, con un Mn obtenido por GPC de 1637 y un Mw obtenido por GPC de 2978 usando poliestireno como estándar. El número medio de funcionalidades (hidroxilo) fue de 4,6 por cadena polimérica y el Tg del copolímero fue de 41.05°C.

Ejemplo Comparativo 2 (Copolímero Comp. 2)

Se añadieron 305,3 g de xileno a un matraz de 2 litros equipado con agitador, condensador de agua, termopar, entrada de nitrógeno, manta calefactora y bombas de adición, el cual se agitó y se calentó a temperatura de reflujo (de 137 a 142°C). Posteriormente, se añadió una mezcla monomérica formada por 106,1 gramos de estireno, 141,4 gramos de metacrilato de metilo, 318,3 gramos de metacrilato de isobutilo, 141,4 gramos de metacrilato de hidroxietilo y 10,4 g de xileno al matraz por medio de las bombas de adición y los puertos, de manera simultánea, con una mezcla de iniciador formada por 17,0 gramos de peracetato de t-butilo y 85,2 g de xileno. Se añadió la mezcla monomérica durante 180 minutos y el tiempo de adición para la mezcla de iniciador fue también de 180 minutos. Se mantuvo el lote a reflujo (de 137°C a 142°C) durante todo el proceso de polimerización. Posteriormente, se añadió una mezcla de iniciador formada por 4,3 g de peracetato de t-butilo y 57,8 g de etil metil cetona a la mezcla de reacción durante 60 minutos y posteriormente se mantuvo el lote a reflujo durante 60 minutos. A continuación, se enfrió el lote por debajo de 90°C y se añadieron 13,0 g de etil metil cetona. La disolución polimérica resultante presenta un contenido de sólidos de 60% y una viscosidad de 14.400 cps. El peso molecular medio expresado en número del copolímero acrílico con funcionalidad hidroxil resultante fue de 5.000 y el peso molecular medio expresado en peso fue de 11.000, tal y como se determina por medio de cromatografía de permeabilidad de gel (estándar de poliestireno).

Se prepararon las composiciones de revestimiento transparentes de la invención (Ejemplos 1 a 5 y Ejemplos Comparativos 1 y 2) mediante la adición de los componentes que se recogen en la Tabla 1 (todos ellos en partes en peso):

Tabla 1

Componentes de la composición	Ej. 1	Ej. 2	Ej. 3	Ej. Comp. 1	Ej. Comp. 2
Componente apto para reticulación					

ES 2 398 392 T3

Componentes de la composición	Ej. 1	Ej. 2	Ej. 3	Ej. Comp. 1	Ej. Comp. 2
<b>Componente apto para reticulación</b>					
Copolímero 3	43,71				
Copolímero 4		43,63			
Copolímero 5			44,32		
Compuesto Comp. 1*				22,39	
Copolímero Comp. 1					36,83
Disolvente (acetato de butilo)	4,61	4,69	3,69	11,39	7,93
Aditivo de flujo**	0,58	0,58	0,59	0,32	0,51
Catalizador***	2,90	2,90	2,93	1,62	2,56
<b>Componente de reticulación</b>					
Tolonate® HDT-LV (trímero de isocianurato de diisocianato de hexametileno)****	14,27	14,27	14,27	14,27	14,27

\* Comp. Copolímero (oligómero reactivo basado en el procedimiento n°. 2 del documento de Estados Unidos 6.221.494 B1) a 80% en peso de sólidos en amil metil cetona.

\*\* Aditivo de flujo BYK® 301 10 % de BYK-Chemie, Wallingford, Connecticut en acetato de éter monometílico de propilenglicol

\*\*\* Dilaurato de dibutil estaño 1% en etil metil cetona

\*\*\*\* Suministrado por Rhodia Chemicals, Inc., Cranbury, Nueva Jersey.

Se mezclaron los componentes de reticulación y aptos para reticulación de la Tabla 1 anterior para formar mezclas útiles, que se aplicaron con una cuchilla rascadora sobre paneles de acero laminado en frío fosfatados por separado imprimados con una capa de imprimación PowerCron® suministrada por PPG, Pittsburgh, Pennsylvania, hasta un espesor de revestimiento seco de 50 micrómetros y se secó al aire en condiciones de temperatura ambiente. Posteriormente, se sometieron a ensayo los paneles explicados en la siguiente Tabla 2, que también incluye los resultados de ensayo:

5

Tabla 2

	Ej. Comp. 1 PE/MH/EO	Ej. Comp. 2 IBOA/HEMA	Ej. 1 IBOMA/HEA	Ej. 2 MMA/HEA	Ej. 3 MMA/HEA
Propiedades & Ensayos	964	70/30	70/30	70/30	70/30
Mn por GPC	1054	1684	1935	2683	2683
Mw por GPC	4,6	2893	2656	4198	3386
Tg	60	43,3	38,6	27,1	25,6
Viscosidad @ 60% de sólidos teórico (cps)	242	200	135	710	450
Peso equivalente	55	433	396	394	320
Vida útil en minutos	385	95	94	76	85
Tiempo BK3 en minutos	255	231	111	83	83

	Ej. Comp. 1 PE/MH/EO	Ej. Comp. 2 IBOA/HEMA	Ej. 1 IBOMA/HEA	Ej. 2 MMA/HEA	Ej. 3 MMA/HEA
Tiempo hasta desaparición de adherencia de algodón en minutos		255	240	180	262
Dureza Persoz (pz) 4 horas @ temp. ambiente	16	41	24	24	26
1 día @ temp. ambiente	123	178	145	105	113
Aspecto visual	Bueno	Bueno	Bueno	Bueno	Bueno
<b>Dureza de Fisher (FI)</b>					
1 día	15,8	19	28	23	27
30 días	59	172	115	75	82
30 días @ 3 mil	58	82	68	18	15
Ensayo de 4 horas in situ con agua @ temp. ambiente	7	8	8	9	8
<b>Proporción de hinchamiento</b>					
1 día	1,99	1,83	1,86	1,63	1,68
30 días	1,61	1,63	1,58	1,57	1,65
Fracción de gel - 30 días @ temp. ambiente	99,9	94,4	91,1	92,3	91,6
* La viscosidad de los copolímeros					

En general, los resultados de la Tabla 2 muestran que las propiedades de los Ejemplos 1, 2 y 3 son comparables a las propiedades del Ejemplo Comparativo 2. No obstante, los resultados de la Tabla 2 muestran que las propiedades de los Ejemplos 1, 2 y 3 muestran propiedades de revestimiento mejoradas con respecto al Ejemplo Comparativo 1.

- 5 La dureza de revestimiento mejorada y los tiempos de curado de revestimiento proporcionados por medio de las composiciones de la presente invención con respecto a los proporcionados por las composiciones de revestimiento que usan el Compuesto Comparativo 1 de oligómero funcional permitirán a los establecimientos de acabado de carrocerías lijarse y pulir los revestimientos transparentes de manera más rápida, mejorando de este modo la productividad de los establecimientos de carrocerías. Además, estas propiedades mejoradas también permiten al formulador de acabados incluir cantidades mayores de estos copolímeros en las composiciones de revestimiento de
- 10 acabado, reduciendo de este modo VOC en las composiciones de revestimiento resultantes sin que ello afecte de manera negativa a las propiedades del revestimiento.

#### Comparación de Ensayo de Viscosidad

- 15 Se redujeron los Copolímeros 3, 4 y 5 y el Copolímero Comparativo 2 hasta un contenido de sólidos de 60% con una mezcla de disolvente de 80% de amil metil cetona y 20% de etil metil cetona. Los resultados, mostrados en la Tabla 2, indican que las viscosidades de los copolímeros 1, 2 y 3 son mucho menores que las del copolímero acrílico convencional, tal como el Copolímero Comparativo 2, que presentó una viscosidad a 60% de sólidos de 14.400 cps.

- 20 Así, se observa con claridad a partir de los datos de propiedad y viscosidad de los copolímeros de la presente invención y de las composiciones de revestimiento preparadas a partir de los mismos, que estos tipos de copolímeros ofrecen una ventaja a la hora de rebajar VOC en comparación con los copolímeros acrílicos convencionales. Además, los copolímeros de la presente invención también proporcionan propiedades favorables de formación de película (temprana y final) cuando se comparan con los oligómeros descritos en el documento de Estados Unidos 6.221.494 B1.

## REIVINDICACIONES

- 1.- Una composición de revestimiento que comprende componentes aptos para reticulación y componentes de reticulación, en la que dicho componente apto para reticulación consiste en un copolímero que tiene de media de 2 a 25 grupos hidroxilo aptos para reticulación, un peso molecular medio expresado en peso (medido por medio de GPC) que varía de 1000 a 4500; una polidispersidad que varía de 1,05 a 2,5; en la que dicho copolímero se polimeriza a partir de una mezcla monomérica que comprende uno o más monómeros de metacrilato no funcionales y uno o más monómeros de acrilato funcionales proporcionados con dichos grupos funcionales,
- 5 en la que dicho componente de reticulación para dichos grupos aptos para reticulación es un poliisocianato, y en el que dicho copolímero se produce por medio de polimerización de radicales libres de dicha mezcla monomérica a una temperatura de polimerización que varía de 120°C a 300°C.
- 10 2. La composición de revestimiento de la reivindicación 1, en la que dicho monómero de metacrilato no funcional se proporciona con un grupo no funcional seleccionado entre el grupo que consiste en alquilo lineal C<sub>1</sub> a C<sub>20</sub>, alquilo ramificado C<sub>3</sub> a C<sub>20</sub>, alquilo cíclico C<sub>3</sub> a C<sub>20</sub>, sustancia aromática con 2 ó 3 anillos, fenilo y fluorocarbono de C<sub>1</sub> a C<sub>20</sub>.
- 15 3. La composición de revestimiento de la reivindicación 1, en la que dicho copolímero tiene un T<sub>g</sub> (temperatura de transición vítrea medida en °C determinada por DSC (Calorimetría de Barrido Diferencial)) que varía de -10°C a 80°C.
4. La composición de revestimiento de la reivindicación 1, en la que dicha composición tiene un VOC (determinado según el procedimiento proporcionado por ASTM D3960) que varía de 0,1 kilogramos a 0,72 kilogramos por litro.
- 20 5. La composición de revestimiento de la reivindicación 1, en la que dicho poliisocianato se proporciona dentro del intervalo de 2 a 10 funcionalidades de isocianato.
6. La composición de revestimiento de la reivindicación 1, en la que dicho componente apto para reticulación además comprende un catalizador seleccionado entre el grupo que consiste en un compuesto de estaño, una amina terciaria, un catalizador ácido y una de sus combinaciones.
- 25 7. La composición de revestimiento de la reivindicación 1, en la que dicha composición es una composición de revestimiento transparente, composición pigmentada, composición de revestimiento metalizada, composición de revestimiento de base, composición de mono-revestimiento o una imprimación.
8. La composición de revestimiento de la reivindicación 1, en la que dicha mezcla monomérica además comprende monómeros ácidos.
- 30 9. La composición de la reivindicación 1, en la que dicho copolímero se proporciona con funcionalidades de silano por medio de pos-reacción de dicho copolímero que tiene dichas funcionalidades hidroxilo con isocianatopropil trimetoxisilano.
10. La composición de revestimiento de la reivindicación 1, en la que dicha mezcla monomérica además comprende de 0,01% a 10% en peso de monómeros de acrilato funcionales.
- 35 11. La composición de revestimiento de la reivindicación 1, en la que dicha mezcla monomérica además comprende de 0,01% a 10% en peso de monómeros de metacrilato no funcionales.
12. La composición de revestimiento de la reivindicación 1, en la que dicho componente apto para reticulación comprende de 0,1 por ciento en peso a 95 por ciento en peso, basado en el peso total de componente apto para reticulación, de un polímero acrílico, un poliéster, oligómero reactivo, oligómero no acrílico o una de sus combinaciones.
- 40 13. La composición de revestimiento de la reivindicación 1, en la que dicho componente apto para reticulación comprende además de 0,1 a 50 por ciento en peso de un monómero acrílico dispersado, estando basado el porcentaje en el peso total de los sólidos de la composición.
14. La composición de revestimiento de la reivindicación 1, que comprende además aldimina, poli(éster aspártico) o una de sus combinaciones.
- 45 15. La composición de revestimiento de la reivindicación 13, en la que la proporción de dichos monómeros de metacrilato no funcionales con respecto a dichos monómeros de acrilato funcionales en dicha mezcla varía de 90:10 a 10:90.
16. La composición de revestimiento de la reivindicación 15, en la que la cantidad total de dichos monómeros de metacrilato no funcionales y dichos monómeros de acrilato funcionales en dicha mezcla monomérica varía de 100 por ciento a 60 por ciento, basado en el peso total de dicha mezcla monomérica.
- 50 17. La composición de revestimiento de la reivindicación 15, en la que la polimerización de radicales libres tiene

lugar a una presión de medición de reactor que varía de 0,1 a 3,5 MPa.

18. Un proceso para producir un revestimiento sobre un sustrato, comprendiendo dicho proceso:

a) mezclar componentes de reticulación y aptos para reticulación de una composición de revestimiento para formar una mezcla útil, en la que dicho componente apto para reticulación consiste en:

5 un copolímero que presenta una media de 2 a 25 grupos hidroxilo aptos para reticulación con un peso molecular medio expresado en peso (medido por medio de GPC) que varía de 1000 a 4500; una polidispersidad que varía de 1,05 a 2,5; en el que dicho copolímero se polimeriza a partir de una mezcla monomérica que comprende uno o más monómeros de metacrilato no funcionales y uno o más monómeros de acrilato funcionales provistos con dichos grupos funcionales,

10 en el que el componente de reticulación para dichos grupos aptos para reticulación es un poliisocianato, y en el que dicho copolímero se produce por medio de polimerización de radicales libres de dicha mezcla monomérica a una temperatura de polimerización que varía de 120°C a 300°C.

b) aplicar una capa de dicha mezcla útil sobre dicho sustrato;

c) curar dicha capa en dicho revestimiento sobre dicho sustrato.

15 19. El proceso de la reivindicación 18, que comprende además secar al aire dicha capa tras dicha etapa de aplicación.

20. El proceso de la reivindicación 18 ó 19, en el que dicha etapa de curado es a temperaturas que varían desde temperatura ambiente hasta 204°C.

21. El proceso de la reivindicación 18, en el que dicho sustrato es una carrocería de automóvil.