

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 429 298**

51 Int. Cl.:

A61L 31/10 (2006.01)

A61F 2/06 (2013.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **24.06.2008 E 08780955 (4)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **07.08.2013 EP 2167151**

54 Título: **Agglutinantes resinosos acuosos**

30 Prioridad:

05.07.2007 US 773475

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

14.11.2013

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**LAMERS, PAUL H.;
VERARDI, CHRISTOPHER A.;
MELI, MICHELE L. y
NOVAK, CAROLYN A.K.**

74 Agente/Representante:

VALLEJO LÓPEZ, Juan Pedro

ES 2 429 298 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

Aglutinantes resinosos acuosos

Esta solicitud es una Continuación Parcial de la Solicitud de Patente de Estados Unidos en trámite junto con la presente con N° de Serie 11/533.518, presentada el 20 de septiembre de 2006.

5 Campo de la invención

La presente invención se refiere a aglutinantes resinosos acuosos y, más particularmente, a aglutinantes resinosos acuosos útiles en la formulación de recubrimiento de imprimación para aplicaciones en automoción.

Antecedentes de la invención

10 Los recubrimientos curados para aplicaciones en automoción tales como imprimadores y últimas capas deben tener un número de propiedades deseables. En primer lugar, deben contener bajas cantidades de disolvente orgánico por razones medioambientales y deben contener un alto contenido de sólidos, de manera que se transfiera una cantidad máxima de resina y pigmento a la superficie del sustrato. La respuesta de curado debe completarse a una temperatura relativamente baja y las propiedades físicas del recubrimiento resultante, tales como adhesión, resistencia al disolvente y aspecto, deben de satisfacer los estándares de automoción. Conseguir todas estas características es difícil y, a menudo, ciertas propiedades tienen que comprometerse para que otras propiedades puedan mejorarse para satisfacer los estándares de automoción.

15 La presente invención proporciona un aglutinante acuoso que comprende una combinación de resinas que proporcionan una combinación particularmente deseable de propiedades para aplicaciones en automoción. Los aglutinantes, cuando se formulan con pigmentos para conferir color para aplicaciones de color, tienen un contenido de sólidos relativamente alto, se curan a temperaturas bajas y proporcionan buenas propiedades físicas tales como adhesión, resistencia a disolventes y aspecto.

Sumario de la invención

La presente invención proporciona un aglutinante resinoso acuoso que comprende:

- 25 (a) micropartículas poliméricas obtenidas por polimerización por adición en fase acuosa de un componente monomérico que comprende uno o más monómeros etilénicamente insaturados polimerizables por adición en presencia de un polímero dispersado en un medio acuoso, en el que el polímero se selecciona entre poliéster, poliuretano y un copolímero acrílico incluyendo mezclas de los mismos,
- (b) un uretano polioli diluible en agua, y
- 30 (c) un material que contiene el grupo hidroxilo obtenido de la reacción de un material que contiene el grupo epoxi con un ácido fosforoso; y
- (d) una dispersión acuosa que comprende el producto de reacción de anhídrido trimelítico y un polioli, en el que la proporción molar de anhídrido trimelítico a dicho polioli en dicho producto de reacción varía de 1:2 a 1:4, y en el que dicho producto de reacción se hace reaccionar adicionalmente con un anhídrido para formar otro producto de reacción.

35 Descripción detallada de la invención

El aglutinante resinoso acuoso descrito anteriormente tiene un contenido de sólidos de la resina del 20 al 60 por ciento en peso basado en el peso total de (a)+(b)+(c)+(d) y un valor de hidroxilo entre 75 y 250.

40 Como se usa en el presente documento, el término "polioli", o variaciones del mismo, se refiere ampliamente a un material que tiene un promedio de dos o más grupos hidroxilo por molécula. Sin embargo, se entenderá que un residuo o resto "polioli" en un producto de reacción incluye un material que puede tener uno o más grupos hidroxilo por molécula.

45 El polímero que se usa en la preparación de las micropartículas poliméricas se selecciona entre un poliéster, un poliuretano o un copolímero acrílico, incluyendo mezclas de los mismos. El polímero se dispersa en un medio acuoso y puede contener funcionalidad ácida que puede neutralizarse al menos parcialmente con una base, tal como una amina orgánica, para ayudar a dispersar el polímero en agua. En una realización, antes de la neutralización, el polímero puede tener un valor de ácido de 10 a 60 o de 20 a 40. El valor de ácido se determina de acuerdo con ASTM D-1639.

En una realización, el polímero es un poliéster. Los poliésteres pueden prepararse por condensación de uno o más ácidos policarboxílicos con uno o más polioles por técnicas bien conocidas en la técnica.

50 En general, la reacción puede realizarse combinando los ingredientes y calentando a una temperatura de 160 °C a 220 °C. La reacción de poliesterificación puede realizarse en condiciones azeotrópicas usando cualquier disolvente que forme un buen azeótropo con agua, por ejemplo xileno o 1-deceno. La cantidad de disolvente azeotrópico generalmente varía del 3 al 4 por ciento, basado en el peso total de los reactivos usados en la preparación del

poliéster. En una realización, durante el transcurso de la poliesterificación, la mayor parte del poliéster se forma en un intervalo de temperatura de 170 °C a 220 °C. La temperatura durante todo el transcurso de la reacción puede variar de 160 °C a 220 °C.

5 En una realización, el poliéster puede prepararse a partir del 40 por ciento al 90 por ciento de un poliol o mezcla de polioles, cada uno de los cuales tiene un peso molecular de fórmula que varía de 50 a 2.000. La cantidad de poliol puede variar del 50 por ciento al 80 por ciento; los porcentajes están basados en el peso total de los reactivos usados en la preparación del poliéster. El poliol puede ser un diol o un triol, aunque pueden usarse polioles de mayor funcionalidad. En una realización, el poliol tiene un peso molecular de fórmula de 75 a 1000 o de 100 a 300. Los ejemplos no limitantes de polioles adecuados pueden incluir, aunque sin limitación, etilenglicol, dietilenglicol, 10 trimetilpentano diol, ciclohexano diol, 1,6-hexanodiol, trimetilolpropano, pentaeritritol, neopentilglicol, trimetilolpropano etoxilado y mezclas de los mismos.

El poliol como se ha descrito anteriormente se hace reaccionar con un ácido policarboxílico o un anhídrido del mismo. Puede usarse cualquier ácido policarboxílico o anhídrido del mismo adecuado conocido en la técnica. Los ácidos policarboxílicos o anhídridos que son útiles pueden incluir, por ejemplo, ácido adípico, ácido succínico, ácido subérico, ácido pimérico, ácido isoftálico, ácido azelaico, ácido sebácico, ácido maleico, ácido glutárico, ácido dodecanodioico, ácido tereftálico, ácido cloréndico, ácido ciclohexano carboxílico, anhídrido hexahidroftálico, ácidos grasos diméricos tales como aquellos disponibles con la marca comercial PRIPOL de Unichema, o mezclas de los mismos. En una realización, una parte tal como del 0 al 10 por ciento en peso del ácido policarboxílico tendrá una insaturación alfa, beta etilénica en la estructura básica basada en el peso total de los reactivos usados para preparar el poliéster. Los ejemplos no limitantes de tales ácidos policarboxílicos pueden incluir ácido maleico, ácido fumárico y ácido itacónico.

Los ácidos policarboxílicos o anhídridos de los mismos generalmente varían del 10 por ciento al 60 por ciento o del 15 al 50 por ciento, estando el porcentaje basado en el peso total de los reactivos usados para preparar el poliéster. Los ingredientes usados en la preparación del poliéster pueden incluir también ácidos policarboxílicos superiores, tales como ácido trimelítico y ácido tricarbálico. Pueden usarse también los ésteres de alquilo inferior de tales ácidos, cuando existen, tales como glutarato de dimetilo y tereftalato de dimetilo.

En una realización, para incorporar funcionalidad ácida en el poliéster, la proporción equivalente de ácido a hidroxilo en los reactivos puede ser mayor de 1. Como alternativa, pueden usarse reactivos tales como ácido bishidroxialquil carboxílico, tal como ácido dimetilolpropiónico, o el uso de ácidos policarboxílicos cuyos grupos carboxilo difieren en reactividad con respecto a la condensación, tales como ácido cítrico o ácido trimelítico. Usando tales técnicas, pueden prepararse poliésteres que contienen grupos tanto ácido carboxílico como hidroxilo. Tales poliésteres útiles en la práctica de la invención opcionalmente tienen valores de hidroxilo de 50 a 300.

Los poliésteres útiles en la práctica de la invención pueden tener pesos moleculares promedio en número de 800 a 6000 basados en patrones de poliestireno.

35 Como se ha mencionado anteriormente, el polímero con funcionalidad ácida está neutralizado al menos parcialmente con una base para formar una dispersión acuosa del polímero en agua. Las bases adecuadas pueden incluir aquellas conocidas en la técnica. Los ejemplos no limitantes son aminas orgánicas tales como trimetilamina, dietilamina y dimetiletanolamina. El grado de neutralización puede ser al menos el 60 por ciento del equivalente de neutralización teórico total.

40 Además de los poliésteres descritos anteriormente, pueden usarse también poliuretanos como el polímero. Puede usarse cualquier poliuretano conocido. Los poliuretanos adecuados pueden prepararse haciendo reaccionar un poliéster con funcionalidad ácido hidroxílico/carboxílico, tal como aquellos descritos anteriormente con un poliisocianato. Como alternativa, el poliisocianato puede reaccionar con un material tal como un poliéster, poliéter, policarbonato, polilactona o poliacrilato que contiene grupos hidroxilo terminales tales como el producto intermedio 45 tiene grupos isocianato terminales que se hacen reaccionar posteriormente con un compuesto que es reactivo con los grupos isocianato y tiene al menos un grupo capaz de formar un anión. Este grupo se neutraliza después, al menos parcialmente, con una base tal como una amina orgánica para formar el poliuretano dispersable en agua.

Puede usarse cualquier poliisocianato conocido en la técnica. Los poliisocianatos adecuados que pueden usarse incluyen diisocianato de tolueno, diisocianato de tetrametileno, diisocianato de hexametileno, diisocianato de isofozona, diisocianato de etileno, diisocianato de 2,3-dimetiletieno, diisocianato de 1-metiltrimetileno, diisocianato de 1,3-ciclopentileno, diisocianato de 1,4-ciclohexileno, diisocianato de 1,3-fenileno, diisocianato de 4,4-bifenileno, diisocianato de 1,5-naftaleno, bis-(4-isocianatociclohexil)-metano, bis-(4-isocianatociclofenil)-metano, 4,4-diisocianatodifeniléter, diisocianato de tetrametilxileno y similares. En una realización, el poliisocianato puede constituir del 10 al 45 por ciento en peso del poliuretano basado en el peso total de los reactivos usados para preparar el poliuretano.

Los compuestos que son reactivos con los grupos isocianato y tienen un grupo capaz de formar un anión pueden elegirse entre una amplia variedad de compuestos conocidos tales como, aunque sin limitación, ácido hidroxipropiónico, ácido dimetilolpropiónico, ácido dihidroxisuccínico y ácido dihidroxibenzoico. Cuando se usan,

estos compuestos pueden estar presentes en cantidades de hasta el 12 por ciento en peso basado en el peso total de los reactivos.

5 Puede usarse cualquier polilactona para formar el poliuretano y puede incluir lactonas tales como caprolactona reaccionada con un diol. En una realización, la lactona es épsilon-caprolactona, puesto que está fácilmente disponible. Los dioles alifáticos adecuados que pueden usarse para preparar la polilactona pueden incluir etilenglicol, 1,3-propanodiol, 1,4-butanodiol, dimetilciclohexano y mezclas de los mismos.

10 Puede usarse cualquier poliéter para formar el poliuretano y puede incluir polipropilenglicoles que tienen un peso molecular promedio de 400-4500. Los ejemplos no limitantes de polipropilenglicoles pueden ser aquellos designados como Niox 425, 2025, 3025, 4025 (disponibles en Union Carbide) y similares. (Los números designan el peso molecular de los polipropilenglicoles).

15 El material de poliuretano puede formarse combinando los componentes identificados anteriormente en cualquier disposición adecuada conocida por un experto en la materia. Por ejemplo, para preparar el poliuretano, los componentes pueden combinarse en una sola etapa, o el poliisocianato y el material que contiene hidrógeno activo pueden hacerse reaccionar previamente en condiciones adecuadas para formar un prepolímero antes de la reacción con uno o más de los componentes restantes. Puede usarse cualquier temperatura de reacción adecuada para formar el prepolímero tal como, por ejemplo, aquellas temperaturas de reacción que varían de 50 °C a 180 °C.

Resinas de poliacrilato adecuadas de acuerdo con la invención comprenden:

- 20 i) del 1 al 30 por ciento en peso de un ácido o anhídrido carboxílico etilénicamente insaturado o mezclas de los mismos,
- ii) del 20 al 90 por ciento de otros monómeros etilénicamente insaturados,
- iii) del 0 al 50 por ciento en peso de un monómero etilénicamente insaturado con un grupo funcional distinto del grupo ácido carboxílico o el grupo anhídrido carboxílico, tal como el grupo hidroxilo.

25 Monómeros de ácido carboxílico etilénicamente insaturado (i) pueden incluir ácido acrílico, ácido metacrílico, ácido crotónico, ácido fumárico, ácido maleico o anhídrido maleico, ácido itacónico o anhídrido itacónico, monoalquilésteres de ácidos maleico, itacónico o fumárico y mezclas de los mismos.

30 Los otros monómeros etilénicamente insaturados (ii) pueden elegirse entre un éster de alquilo acrílico o metacrílico derivado de alcoholes que tienen de 1 a 20 átomos de carbono o monómeros de vinilo. La expresión, (met)acrilato con paréntesis, como se usa en el presente documento, incluye metacrilato y acrilato. Ejemplos adecuados incluyen (met)acrilato de metilo, (met)acrilato de etilo, (met)acrilato de propilo, (met)acrilato de n-butilo, (met)acrilato de isobutilo, (met)acrilato de t-butilo y (met)acrilato de 2-etilhexilo, dialquilésteres de ácido maleico o ácido fumárico en los que los grupos alquilo tienen de 1 a 20 átomos de carbono, vinil aromáticos tales como estireno, alfa-metilestireno, viniltolueno, t-butilestireno, vinilbencenos halogenados tales como cloroestireno y otros monómeros como cloruro de vinilo, (met)acrilamida y (met)acrilonitrilo.

35 Ejemplos de monómeros etilénicamente insaturados con un grupo funcional distinto del grupo ácido carboxílico o el grupo anhídrido carboxílico (iii) pueden incluir (met)acrilato de hidroxietilo, (met)acrilato de hidroxipropilo y (met)acrilato de hidroxibutilo.

40 La copolimerización se realiza usando técnicas convencionales tales como calentamiento de los monómeros en presencia de un agente iniciador de la polimerización y, opcionalmente, agentes de transferencia de cadena. La copolimerización puede realizarse en masa o en solución. En una realización puede estar presente disolvente para actuar como codisolvente durante la dispersión. Puede usarse cualquier disolvente adecuado. Los disolventes adecuados para polimerización en solución incluyen etilenglicol o propilenglicol y sus derivados, tales como monometil éter de dipropilenglicol, y monobutil éter acetato de etilenglicol; alcoholes tales como alcohol butílico y alcohol de diacetona; cetonas tales como metil propil cetona y acetona; ésteres tales como acetato de butilo y propionato de pentilo; éteres tales como dioxanos y tetrahidrofurano; y otros disolventes compatibles tales como agua y N-metil pirrolidona y mezclas de los mismos. En una realización, el disolvente es una mezcla de monobutil éter de etilenglicol y agua.

45 Ejemplos no limitantes de iniciadores incluyen peróxidos tales como dialquilperóxidos, peroxiésteres, peroxidicarbonatos, diacilperóxidos, hidroperóxidos y peroxicetales y compuestos azo tales como 2,2'-azobis(2-metilbutanonitrilo) y 1,1'-azobis (ciclohexanocarbonitrilo).

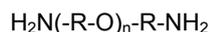
50 Los poliuretanos y poliacrilatos están al menos parcialmente neutralizados con una base, como se ha descrito anteriormente, para que los poliésteres formen dispersiones poliméricas acuosas.

55 Las micropartículas poliméricas (a) se obtienen mediante polimerización por adición en fase acuosa de un componente monomérico etilénicamente insaturado polimerizable en presencia de las dispersiones resinosas acuosas mencionadas anteriormente. En una realización, las dispersiones resinosas acuosas pueden tener un contenido de sólidos de la resina del 20 al 60 por ciento en peso, con un 40 a 80 por ciento en peso de agua, y hasta el 10 por ciento en peso de un disolvente orgánico.

- 5 El componente monomérico etilénicamente insaturado puede ser una mezcla de monómeros que es capaz de polimerización iniciada por radicales libres en medio acuoso. En una realización, la mezcla monomérica contiene del 0 al 40 o del 5 al 25 por ciento en peso de un monómero con funcionalidad hidroxilo, tal como un hidroxialquil éster de ácido acrílico o metacrílico que tiene de 1 a 4 átomos de carbono en el grupo alquilo, tal como metacrilato de hidroxietilo y acrilato de hidroxipropilo. El porcentaje en peso está basado en el peso de monómero total.
- El otro monómero en la mezcla puede seleccionarse a partir de monómeros adecuados conocidos en la técnica incluyendo, aunque sin limitación, haluros de vinilideno, tales como cloruros y fluoruros; acrilatos y metacrilatos de alquilo, vinil ésteres de ácidos orgánicos y alquil ésteres de ácido maleico y fumárico.
- 10 Haluros de vinilideno adecuados que pueden usarse pueden incluir cloruro de vinilo, cloruro de vinilideno, fluoruro de vinilo, fluoruro de vinilideno, tetrafluoroetileno, hexafluoropropileno y mezclas de los mismos.
- Acrilatos y metacrilatos de alquilo adecuados que pueden usarse pueden incluir aquellos que contienen de 1 a 20 átomos de carbono en los grupos alquilo. Los ejemplos incluyen, aunque sin limitación, acrilato de metilo, acrilato de etilo, acrilato de butilo, 2-etilhexil acrilato, metacrilato de metilo, metacrilato de butilo, metacrilato 2-etilhexilo y similares.
- 15 Vinil ésteres adecuados que pueden usarse pueden incluir acetato de vinilo, versatato de vinilo y propionato de vinilo.
- Ésteres adecuados de ácido maleico y fumárico que pueden usarse pueden incluir maleato de dibutilo y fumarato de dietilo.
- 20 Además de los monómeros mencionados anteriormente, pueden usarse otros monómeros alfa, beta-etilénicamente insaturados polimerizables, y pueden incluir olefinas tales como etileno y propileno; compuestos aromáticos de vinilo tales como estireno y vinil tolueno; vinil éteres y cetonas tales como metil vinil éter y metil vinil cetona; dienos conjugados tales como butadieno e isopreno; nitrilos tales como acrilonitrilo; amidas tales como acrilamida y metacrilamida y derivados de las mismas tales como N-butoximetilmetacrilamida.
- 25 En una realización en la que el monómero de vinilo que contiene el grupo hidroxilo constituye del 0 al 40 o del 5 al 25 por ciento en peso del componente monomérico, el otro monómero o monómeros en la mezcla puede constituir el resto del componente monomérico, es decir, del 60 al 100 por cien o del 75 al 95 por ciento en peso basado en el peso de monómero total.
- 30 La cantidad de componente monomérico etilénicamente insaturado puede variar. En una realización, puede usarse en cantidades del 5 al 95 o del 25 al 75 por ciento en peso basado en el peso de sólido total del componente monomérico etilénicamente insaturado polimerizable y el polímero dispersado. El polímero dispersado puede estar presente en cantidades variables. En una realización, puede estar presente una cantidad del 5 al 95 o del 25 al 75 por ciento en peso basado en el peso sólido total del monómero etilénicamente insaturado polimerizable y el polímero dispersado.
- 35 Con respecto a las condiciones de polimerización, el componente monomérico etilénicamente insaturado polimerizable puede polimerizarse por adición en medio acuoso en presencia del polímero dispersado, con un iniciador de radicales libres, que comprende del 0,2 al 1,0 por ciento en peso basado en el peso de sólidos total del monómero etilénicamente insaturado polimerizable y polímero dispersado. La temperatura de polimerización puede variar. En una realización, puede ser de 0 °C a 100 °C o de 20 °C a 85 °C. El pH del medio acuoso puede mantenerse de 5 a 12.
- 40 El iniciador de radicales libres puede seleccionarse entre aquellos conocidos en la técnica y puede incluir uno o más peróxidos que se conocen en la técnica como iniciadores de radicales libres y que son solubles en medio acuoso. Los ejemplos incluyen, aunque sin limitación, los persulfatos tales como persulfato de amonio, sodio y potasio. También, pueden emplearse iniciadores solubles en aceite, ya sea en solitario o además de los iniciadores solubles en agua. Los iniciadores solubles en aceite pueden incluir peróxidos tales como peróxido de benzóilo, hidroperóxido de t-butilo y perbenzoato de t-butilo. Pueden usarse también compuestos azo tales como azobisisobutironitrilo.
- 45 La reacción de polimerización puede realizarse como una operación discontinua, intermitente o continua. Aunque todos los ingredientes de la polimerización pueden cargarse inicialmente en el recipiente de polimerización, pueden obtenerse mejores resultados con técnicas de dosificación.
- 50 En una realización, el reactor se carga con una cantidad apropiada de agua y sal de polímero ácido. El reactor se calienta después a 35 °C y se carga con el componente monomérico. El iniciador se añade después y se permite que la mezcla de reacción alcance una exotermia. Después de que haya disminuido la exotermia, la mezcla de reacción se calienta a 65 °C y se mantiene durante una hora.
- 55 Las micropartículas poliméricas pueden estar presentes en el aglutinante resinoso acuoso en cantidades del 40 al 90 o del 50 al 80 por ciento en peso de sólidos en una base de sólidos de resina basada en el peso total de los sólidos resinosos (a)+(b)+(c) en el aglutinante resinoso acuoso. En una realización, las micropartículas poliméricas pueden

tener un tamaño de partícula de 20 a 100 nanómetros (nm). En una realización adicional, las micropartículas poliméricas pueden tener valores de hidroxilo de 50 a 300.

Los polioles de uretano diluibles en agua (b) contienen al menos dos grupos hidroxilo y al menos un grupo uretano, o al menos dos grupos uretano. Los polioles de uretano pueden prepararse usando procedimientos convencionales tales como hacer reaccionar una poliamina con un carbonato cíclico. La poliamina puede incluir poliaminas lineales, ramificadas o cíclicas. Las poliaminas pueden contener al menos uno, o al menos dos grupos amino primarios. Pueden contener adicionalmente también grupos amino secundarios o terciarios o grupos éter. En una realización, las aminas incluyen diaminas primarias lineales, ramificadas o cíclicas, alifáticas, que tienen de 2 a 18 o de 3 a 12 átomos de carbono. En una realización adicional, las aminas incluyen oligo(oxialquilen) diaminas de la fórmula



donde R puede denotar un radical etileno o 1,2- o 1,3-propileno, o mezclas de estos radicales, y n es un número de 1 a 20. El carbonato cíclico puede incluir un carbonato cíclico alifático lineal o ramificado. Los carbonatos cíclicos pueden ser monocarbonatos, en otras palabras, ésteres de ácidos carbónicos con glicol, tales como 1,2- y 1,3-propanodiol y neopentilglicol. Los polioles de uretano diluibles en agua pueden prepararse también haciendo reaccionar los isocianatos lineales, ramificados o cíclicos correspondientes con dioles alifáticos que tienen de 2 a 6 átomos de carbono tales como, aunque sin limitación, 1,2- y 1,3-propanodiol y neopentilglicol.

Los polioles de uretano diluibles en agua pueden usarse en diversas cantidades, de manera que la mezcla de aglutinante acuoso puede contener del 5 al 30 o del 10 al 25 por ciento en peso de uretano polioli; el porcentaje en peso está basado en el peso de sólidos de resina total (a)+(b)+(c) del aglutinante resinoso acuoso.

El componente (c), el material que contiene el grupo hidroxilo, puede obtenerse por procedimientos convencionales tales como haciendo reaccionar un material que contiene el grupo epoxi con un ácido fosforoso. En una realización, estos materiales pueden prepararse haciendo reaccionar ácido fosfórico o un ácido organofosfónico, que son al menos dibásicos, con resinas epoxi opcionalmente en un disolvente. La cantidad de ácido fosfórico o fosfónico normalmente usada es tal que todos los grupos epóxido se consumen por la reacción con el ácido y de manera que un número suficiente de grupos ácido aún está disponible después de la reacción. La resina resultante tiene grupos hidroxilo (de la reacción de un grupo oxirano con una funcionalidad ácida), estando situados estos grupos hidroxilo en beta respecto al grupo éster, y también grupos ácido del ácido fosfórico o fosfónico que no se consumieron en la reacción con el epóxido.

Puede usarse cualquier epóxido adecuado, y puede incluir aquellos conocidos en la técnica. Los ejemplos no limitantes pueden incluir poliepóxidos tales como, aunque sin limitación, poliglicidil éter de un polifenol. Puede usarse cualquier ácido fosfórico o fosfónico adecuado y puede incluir aquellos conocidos en la técnica. Los ejemplos no limitantes pueden incluir, aunque sin limitación, ácido ortofosfórico, ácido fosforoso, ácidos alcanofosfónicos que tienen de 1 a 18 o de 1 a 12 átomos de carbono en el radical alquilo, tal como ácido metanofosfónico y etanofosfónico y también ácido fenilfosfónico.

El producto de reacción epoxi-fosforoso puede estar presente en el aglutinante resinoso acuoso en cantidades del 2 al 20 o del 2,5 al 15 por ciento en peso basado en el peso total de los sólidos de la resina (a)+(b)+(c) en el aglutinante resinoso acuoso.

En una realización, el aglutinante resinoso acuoso puede comprender adicionalmente uno o más agentes de curado o materiales de reticulación capaces de reaccionar con los componentes mencionados anteriormente para formar una película reticulada. El material de reticulación puede estar presente como una mezcla con los otros componentes del aglutinante resinoso acuoso (denominado convencionalmente sistema unitario) o en una composición separada que se mezcla con los otros componentes poco antes de la aplicación de la composición de recubrimiento al sustrato (denominado convencionalmente sistema binario).

Puede usarse cualquier material de reticulación adecuado. Los materiales de reticulación adecuados incluyen aminoplastos y poliisocianatos, y mezclas de los mismos. Las resinas de aminoplasto útiles pueden estar basadas en los productos de adición de formaldehído con una sustancia que lleva un grupo amino o amido. En una realización, se usan los productos de condensación obtenidos a partir de la reacción de alcoholes y formaldehído con melamina, urea o benzoguanamina. Aunque el aldehído empleado puede ser formaldehído, pueden prepararse otros productos de condensación similares a partir de otros aldehídos, tales como acetaldehído, crotonaldehído, acroleína, benzaldehído, furfural, glioxal y similares.

Pueden usarse también los productos de condensación de otras aminas y amidas, por ejemplo condensados de aldehído de triacinas, diacinas, triazoles, guanadinas, guanaminas y derivados alquil y aril sustituidos de tales compuestos, incluyendo ureas alquil y aril sustituidas y melaminas aril y alquil sustituidas. Ejemplos no limitantes de tales compuestos incluyen N,N'-dimetil urea, benzourea, dicianodiamida, formaguanamina, acetoguanamina, glicolurilo, amelina, 3,5-diaminotriazol, triaminopirimidina, 2-mercapto-4,6-diaminopirimidina y carbamoil triacinas de la fórmula $\text{C}_3\text{N}_3(\text{NHCOXR})_3$, donde X es nitrógeno, oxígeno o carbono y R es un grupo alquilo inferior que tiene de 1 a 12 átomos de carbono o mezclas de grupos alquilo inferiores tales como metilo, etilo, propilo, butilo, n-octilo y 2-etilhexilo. Tales compuestos y su preparación se describen en detalle en la Patente de Estados Unidos N° 5.084.541

(columna 2, línea 50 a columna 7, línea 63).

Las resinas de aminoplasto pueden contener metilol o grupos alquilo similares, y al menos una parte de estos grupos alquilo puede estar eterificada por reacción con un alcohol. Puede emplearse cualquier alcohol monohídrico para este fin, incluyendo metanol, etanol, propanol, butanol, pentanol, hexanol, heptanol, así como alcohol bencílico y otros alcoholes aromáticos, alcoholes cíclicos tales como ciclohexanol, monoéteres de glicoles y alcoholes sustituidos con halógeno u otros alcoholes sustituidos tales como 3-cloropropanol y butoxietanol. En una realización, las resinas de aminoplasto están sustancialmente alquiladas con metanol o butanol.

Puede usarse cualquier poliisocianato adecuado como un agente de reticulación. El poliisocianato puede prepararse a partir de una diversidad de materiales que contienen isocianato y puede ser un poliisocianato bloqueado. Ejemplos de poliisocianatos adecuados incluyen trimeros preparados a partir de los siguientes diisocianatos; diisocianato de tolueno, 4,4'-metilen-bis(ciclohexil isocianato), diisocianato de isoforona, una mezcla isomérica de diisocianato de 2,2,4- y 2,4,4-trimetil hexametileno, diisocianato de 1,6-hexametileno, diisocianato de tetrametil xilileno y diisocianato de 4,4'-difenilmetileno. Además, pueden usarse poliisocianatos bloqueados. Ejemplos de agentes de bloqueo adecuados incluyen aquellos materiales que se desbloquearían a temperaturas elevadas tales como alcoholes alifáticos inferiores incluyendo metanol, oximas tales como metil etil cetoxima, lactamas tales como caprolactama y pirazoles tales como dimetil pirazol.

La cantidad de material de reticulación puede variar. En una realización, el material de reticulación puede estar presente en una cantidad que varía del 10 al 30 o del 15 al 25 por ciento en peso basado en el peso total de los sólidos de la resina (a)+(b)+ (c) del aglutinante resinoso acuoso y agente de reticulación.

El componente (d), la dispersión acuosa, comprende el producto de reacción de anhídrido trimelítico y un polioliol, en el que la proporción molar de anhídrido trimelítico a polioliol en el producto de reacción varía de 1:2 a 1:4, y en el que el producto de reacción se hace reaccionar adicionalmente con un anhídrido para formar otro producto de reacción.

Los expertos en la materia apreciarán que el polioliol debería usarse en una cantidad para evitar la gelificación del producto de reacción. Por consiguiente, en una realización, el anhídrido trimelítico se hace reaccionar con el polioliol en una proporción molar de $1: \geq 2$ y/o $1: \leq 4$. En ciertas realizaciones no limitantes, la proporción molar de anhídrido trimelítico a polioliol puede variar de 1:2 a 1:4. Por ejemplo, la proporción molar de anhídrido trimelítico a polioliol puede variar de 1:2,3 a 1:3,3. Por consiguiente, ciertas realizaciones no limitantes pueden incluir una proporción molar de anhídrido trimelítico a polioliol de 1:2,3, 1:2,5, 1:3 y/o 1:3,3. El producto de reacción producido por la reacción entre el anhídrido trimelítico y el polioliol en las proporciones descritas anteriormente puede dar como resultado un intervalo de diferentes compuestos. Por ejemplo, el producto de reacción puede comprender un triol ramificado que tiene anhídrido trimelítico como el "punto de ramificación principal" del triol ramificado. Como se usa en el presente documento, la expresión "punto de ramificación principal" pretende hacer referencia a un compuesto en una molécula donde el compuesto conecta con una pluralidad de otros compuestos (ramificaciones). Por ejemplo, como se ha indicado anteriormente, el anhídrido trimelítico puede ser el punto de ramificación principal de un triol ramificado en el que el anhídrido trimelítico tiene tres polioles fijados en diferentes partes del mismo. Sin embargo, como se ha indicado anteriormente, uno o más polioles pueden tener o no puntos de ramificación adicionales, que no se consideraría como el "punto de ramificación principal". El producto de reacción producido en la reacción entre anhídrido trimelítico y el polioliol en las proporciones descritas anteriormente puede comprender también un compuesto que tenga 2 restos anhídrido trimelítico fijados entre sí mediante un resto polioliol, en el que cada resto de anhídrido trimelítico tiene adicionalmente 2 restos polioliol fijados al mismo. Adicionalmente, en otra realización, el producto de reacción producido en la reacción entre anhídrido trimelítico y el polioliol puede comprender un triol ramificado que tiene anhídrido trimelítico como el "punto de ramificación principal" así como un resto polioliol fijado a un polioliol que está fijado al anhídrido trimelítico.

En una realización, el polioliol que se usa en la presente invención incluye, aunque sin limitación, un uretano diol, un poliéter diol, politetrametilen éter glicoles, polipropilenglicol, polietilenglicol, bisfenol A, etoxilados de bisfenol A.

En otra realización, el polioliol es un polioliol de poliéster que puede ser, por ejemplo, un producto de reacción de una reacción de condensación entre un diol y un diácido. El polioliol de poliéster puede prepararse en un recipiente de reacción que está separado del recipiente de reacción que contiene el anhídrido trimelítico con el que reaccionará el polioliol de poliéster. Como alternativa, la formación del polioliol de poliéster puede ocurrir *in situ* en el recipiente de reacción que contiene el anhídrido trimelítico con el que se hace reaccionar el polioliol de poliéster. Los dioles adecuados incluirían, aunque sin limitación, 1,6-hexanodiol, butiltilpropanodiol, 1,4-ciclohexanodimetanol, 2-metil-1,3-propanodiol, politetrametilen éter glicoles y sus oligómeros, politetrahidrofurano y sus oligómeros, dipropilenglicol, neopentilglicol, butano diol, tripropilenglicol, o combinaciones de los mismos. Los diácidos adecuados incluirían, aunque sin limitación, ácido isoftálico, ácido tereftálico, 1,4-ciclohexanodiácido, PRIPOL, ácidos grasos dimerizados, anhídrido maleico, anhídrido hexahidroftálico, anhídrido metilhidroftálico, anhídrido tetrahidroftálico, anhídrido ftálico, ácido adípico, ácido azelaico o combinaciones de los mismos. A modo de ejemplo, y no de limitación, cuando 2 moles de diol se hacen reaccionar con 1 mol de diácido a través de una reacción de condensación, el producto de reacción es un polioliol de poliéster lineal que tiene una configuración diol-diácido-diol.

En otra realización más, el poliol de poliéster se forma con pequeñas cantidades de triol y/o triácido. Los trioles y/o triácidos incluirían, aunque sin limitación, trimetilol propano (TMP) y trimetilol etano (TME). Sin embargo, se entenderá que estos compuestos no deben usarse en cantidades que provoquen la gelificación del producto de reacción. Se entenderá también que el uso de trioles y/o triácidos puede dar como resultado la ramificación en el propio resto poliol.

En una realización, se hace reaccionar un poliol con anhídrido trimelítico a una temperatura que varía de 200 °C a 230 °C durante un periodo de tiempo que varía de 6 horas a 10 horas. En este intervalo de temperatura, el anillo de anhídrido del anhídrido trimelítico "se abre" y ocurre la reacción entre el anhídrido trimelítico y el grupo hidroxil funcional del poliol, de manera que se forma un enlace éster entre el anhídrido trimelítico "abierto" y el poliol (en lo sucesivo en el presente documento esta fase se denominará "fase de condensación"). Además, la reacción entre el anhídrido trimelítico y el poliol en la "fase de condensación" crea también un grupo funcional ácido carboxílico en el anhídrido trimelítico "abierto". Por consiguiente, el anhídrido trimelítico tendrá dos grupos funcionales ácidos carboxílicos que están disponibles para reacción adicional. Los dos grupos funcionales ácido carboxílico del anhídrido trimelítico de anillo abierto pueden hacerse reaccionar después con polioles adicionales a través de reacciones de condensación para producir un triol ramificado. Por consiguiente, el producto de reacción tendrá grupos hidroxil terminales no reaccionados.

Al menos alguno de los productos de reacción que se forma durante la "fase de condensación" se hace reaccionar adicionalmente con un anhídrido a una temperatura que varía de 140 °C a 170 °C para hacer dispersable al triol ramificado (por ejemplo dispersable en agua). Los anhídridos adecuados que podrían usarse para hacer reaccionar el producto de reacción incluirían, aunque sin limitación, anhídrido trimelítico, anhídrido ftálico, anhídrido hexahidroftálico, anhídrido tetrahidroftálico, anhídrido metil hexahidroftálico, anhídrido succínico, anhídrido maleico. En una realización, se añaden 0,33 moles de anhídrido trimelítico a 1 mol de producto de reacción a una temperatura que varía de 140 °C a 170 °C. En este intervalo de temperatura, el anillo del anhídrido trimelítico "se abre" y la reacción ocurre entre el anhídrido trimelítico y el grupo con funcionalidad hidroxil del producto de reacción de la "fase de condensación", de manera que se forma un enlace éster entre el anhídrido trimelítico y el producto de reacción de la "fase de condensación" (en lo sucesivo en el presente documento, esta fase se denominará "fase de apertura de anillo"). La reacción que ocurre entre el anhídrido trimelítico y el producto de reacción de la fase de condensación durante la "fase de apertura de anillo" produce un grupo funcional ácido carboxílico en el anhídrido trimelítico "abierto" que aumenta la dispersabilidad (por ejemplo, la dispersabilidad en agua) del producto de reacción producido durante la "fase de apertura de anillo". Además, el producto de reacción resultante de la "fase de apertura de anillo" que ahora es dispersable, comprende un número de grupos funcionales hidroxilo que pueden usarse, si la dispersión se usa en un recubrimiento para curar el recubrimiento. Por ejemplo, los grupos funcionales hidroxilo del poliol pueden reaccionar con un agente de curado en melamina para formar un recubrimiento reticulado.

En una realización, el producto de reacción de la "fase de apertura de anillo" puede polimerizarse, usando técnicas que son conocidas en la técnica tales como polimerización por radicales libres, con un monómero acrílico y/o vinílico para formar un copolímero de poliéster-acrilato en la dispersión acuosa. Los monómeros acrílicos y/o vinílicos adecuados que pueden usarse en esta reacción incluyen, aunque sin limitación, ésteres de alquilo acrílicos o metacrílicos derivados de alcoholes que tienen de 1 a 20 átomos de carbono o monómeros de vinilo. La expresión (met)acrilato con paréntesis, como se usa en el presente documento, incluye (met)acrilato y acrilato. Ejemplos adecuados son (met)acrilato de metilo, (met)acrilato de etilo, (met)acrilato de propilo, (met)acrilato de n-butilo, (met)acrilato de isobutilo, (met)acrilato de t-butilo y (met)acrilato de 2-etilhexilo, dialquilésteres de ácido maleico o ácido fumárico en los que los grupos alquilo tienen de 1 a 20 átomos de carbono, vinil aromáticos tales como estireno, alfa-metilestireno, viniltolueno, t-butilestireno, vinilbencenos halogenados tales como cloroestireno y otros monómeros como cloruro de vinilo, (met)acrilamida y (met)acrilonitrilo.

Ejemplos de monómeros etilénicamente insaturados con un grupo funcional distinto del grupo ácido carboxílico o el grupo anhídrido carboxílico (iii) son (met)acrilato de hidroxietilo, (met)acrilato de hidroxipropilo y (met)acrilato de hidroxibutilo.

Por ejemplo, en el caso donde el producto de reacción de la "fase de apertura de anillo" comprende dobles enlaces polimerizables, puede tener lugar una reacción de injerto entre el producto de reacción de la "fase de apertura de anillo" y los monómeros insaturados. Dependiendo del monómero acrílico que se use y el número de dobles enlaces polimerizables que estén en el producto de reacción de la "fase de apertura de anillo" la reacción de injerto puede dar como resultado la generación de micropartículas reticuladas. Las dispersiones de micropartículas reticuladas son particularmente útiles para controlar las propiedades reológicas de los recubrimientos acuosos.

En una realización, los aglutinantes resinosos acuosos pueden contener también catalizadores para acelerar el curado del agente de reticulación con grupos reactivos en el polímero o polímeros. Los catalizadores adecuados para el curado de aminoplasto pueden seleccionarse entre aquellos conocidos en la técnica y pueden incluir ácidos tales como fosfatos ácidos y ácido sulfónico o un ácido sulfónico sustituido. Los ejemplos incluyen ácido dodecibenceno sulfónico, ácido paratolueno sulfónico y similares. Los catalizadores adecuados para curar el isocianato incluyen compuestos de organoestaño tales como óxido de dibutilestaño, óxido de dioctilestaño, dilaurato de dibutilestaño y similares. El catalizador puede estar presente en cantidades variables. En una realización, el catalizador puede estar presente en una cantidad del 0,05 al 5,0 por ciento en peso o del 0,08 al 2,0 por ciento en

peso, basado en el peso total de los sólidos de la resina en el aglutinante resinoso.

En otras realizaciones, pueden estar presentes ingredientes adicionales tales como pigmentos y cargas en el aglutinante. Puede usarse cualquier pigmento y carga adecuado. Los pigmentos útiles incluyen pigmentos de enmascarado tales como dióxido de titanio, óxido de cinc, óxido de antimonio, etc. y pigmentos opacificantes de UV orgánicos o inorgánicos tales como óxido de hierro, óxido de hierro rojo o amarillo transparente, negro de humo, azul de ftalocianina y similares. Las cargas útiles incluyen sulfato de bario, silicato de magnesio, carbonato de calcio y sílice. La cantidad de cargas y pigmentos puede variar. En una realización, las cargas y pigmentos pueden estar presentes en cantidades de hasta 60 partes en peso o menos basado en 100 partes en peso de los sólidos totales de la composición. En otra realización, los pigmentos pueden estar presentes en cantidades tales que la proporción en peso de pigmento a resina sea de 0,2 a 3,0:1,0.

Otros ingredientes opcionales incluyen antioxidantes, absorbedores UV y estabilizadores de luz de amina con impedimentos tales como, por ejemplo, fenoles con impedimentos, benzofenonas, benzotriazoles, triazoles, triacinas, benzoatos, compuesto de piperidinilo y mezclas de los mismos. Estos ingredientes pueden añadirse en cualquier cantidad adecuada. En una realización, estos ingredientes pueden añadirse en cantidades de hasta el 2 por ciento basado en el peso total de los sólidos en la resina de la composición. Otros ingredientes opcionales pueden incluir codisolventes, adyuvantes de coalescencia, antiespumantes, plastificantes, espesantes asociativos, bactericidas y similares.

El aglutinante resinoso acuoso puede formar uno o más componentes de un recubrimiento compuesto multicomponente para aplicación sobre un sustrato. En una realización, el aglutinante resinoso acuoso puede usarse en la formulación de imprimador aplicada sobre un sustrato bajo una última capa.

Las composiciones de recubrimiento formuladas con el aglutinante resinoso acuoso de la presente invención pueden aplicarse sobre la superficie del sustrato por cualquier procedimiento de recubrimiento conocido por aquellos expertos en la materia, por ejemplo recubrimiento por inmersión, recubrimiento por rodillo directo, recubrimiento por rodillo inverso, recubrimiento mediante cortina, recubrimiento por pulverización, recubrimiento por cepillado, recubrimiento por pulverización electrostática y combinaciones de los mismos. El procedimiento y aparato para aplicar la composición de recubrimiento al sustrato se determina en parte por la configuración y el tipo de material de sustrato. Los recubrimientos pueden aplicarse por estos procedimientos de aplicación sobre cualquier sustrato adecuado incluyendo, aunque sin limitación, sustratos de metal o plástico.

En una realización, cuando una composición de imprimador contiene el aglutinante resinoso acuoso de la presente invención, el porcentaje de sólidos de la resina en la composición de imprimador puede variar del 45 al 65 por ciento o del 50 al 60 por ciento en peso basado en el peso total de la composición.

Después de la aplicación de la composición de recubrimiento el sustrato, la composición puede secarse al menos parcialmente evaporando el agua y el disolvente (si estuviera presente) de la superficie de la película por secado con aire a temperatura ambiente (aproximadamente 25 °C) o una temperatura elevada durante un periodo suficiente para secar la película pero no para reticular significativamente los componentes de la composición. Después puede realizarse el curado a una temperatura de 120 a 190 °C durante 15 a 60 minutos. En una realización, cuando se usa un poliisocianato no bloqueado como el agente de curado, el curado puede realizarse a temperatura ambiente (20-25 °C).

El espesor de recubrimiento del imprimador después del secado final y el curado puede variar. En una realización, el espesor de recubrimiento puede ser de 0,4 a 2 mils (de 10 a 50 micrómetros) o de 1,0 a 1,5 mils (de 25 a 38 micrómetros).

Puede aplicarse una composición de última capa a la superficie del recubrimiento de imprimador curado o puede aplicarse a una capa de imprimador secado pero no curado y la capa final y el imprimador curarse en una etapa. La composición de la capa final puede ser una composición de recubrimiento de capa final convencional como se describe, por ejemplo, en las Patentes de Estados Unidos N° 4.403.003 (columna 10, línea 6 a columna 11, línea 49) y 5.368.944 (columna 5, línea 54 a columna 6, línea 23). Otras composiciones adecuadas pueden incluir aquellas formulaciones disponibles en el mercado en PPG Industries, Inc. con el nombre comercial HWB y DWB.

Después de la aplicación de la última capa, puede aplicarse un recubrimiento transparente a la superficie de la última capa. En esta realización, la última capa se denomina "capa base". La capa base puede curarse completamente antes de la aplicación del recubrimiento transparente o la capa base puede secarse al menos parcialmente evaporando el agua y/o disolvente desde la superficie de la película por secado con aire a temperatura ambiente (aproximadamente 25 °C) o a una temperatura elevada durante un periodo suficiente para secar la película pero no para reticular significativamente los componentes de la composición de capa base. El calentamiento puede ser únicamente durante un corto periodo de tiempo, suficiente para asegurar que puede aplicarse una composición de recubrimiento transparente sobre el recubrimiento de la capa base esencialmente sin disolver el recubrimiento de la capa base. Las condiciones de secado adecuadas dependen de los componentes de la composición de la capa base y de la humedad ambiente, aunque generalmente las condiciones de secado son similares a aquellas analizadas anteriormente con respecto al recubrimiento de imprimador.

En una realización, puede aplicarse una composición de recubrimiento transparente después a la capa base sin curar sustancialmente el recubrimiento de la capa base para formar un recubrimiento compuesto de capa base no curada/recubrimiento transparente sobre la misma.

5 La composición de recubrimiento transparente puede ser un recubrimiento que lleva agua o un recubrimiento que lleva disolvente para aplicación húmedo sobre húmedo, según se desee. En una realización, la composición de recubrimiento transparente puede ser un recubrimiento reticulable que comprende al menos un material formador de película termoestable y al menos un material de reticulación. Ejemplos no limitantes de recubrimientos transparentes que llevan agua convencionales y adecuados se desvelan en la Patente de Estados Unidos N° 5.098.947 (columna 3, línea 9 a columna 8, línea 59) y están basados en resinas acrílicas solubles en agua. Ejemplos no limitantes de recubrimientos transparentes que llevan disolvente adecuados se desvelan en las Patentes de Estados Unidos N° 5.196.485 (columna 2, línea 13 a columna 10, línea 47) y 5.814.410 (columna 4, línea 51 a columna 9, línea 57) e incluyen poliepóxidos y agentes de curado de poliácido. (Los recubrimientos transparentes en polvo convencionales adecuados se describen en la Patente de Estados Unidos N° 5.663.240 (columna 2, línea 10 a columna 5, línea 7) e incluyen copolímeros acrílicos con funcionalidad epoxi y agentes de reticulación de ácido policarboxílico). La composición de recubrimiento transparente puede incluir materiales de reticulación e ingredientes adicionales tales como los analizados anteriormente, pero no pigmentos.

20 Después de la aplicación de la composición de recubrimiento transparente al sustrato, el recubrimiento de material compuesto puede secarse, al menos parcialmente, por evaporación del agua y/o disolvente de la superficie de la película por secado con aire a temperatura ambiente (aproximadamente 25 °C) a una temperatura elevada durante un periodo suficiente para secar la película. En una realización, la composición de recubrimiento transparente puede secarse a una temperatura y tiempo insuficientes para reticular los componentes reticulables del recubrimiento del recubrimiento compuesto. Las condiciones de secado adecuadas dependen de los componentes de la composición de recubrimiento transparente y de la humedad ambiente, aunque generalmente las condiciones de secado son similares a las analizadas anteriormente con respecto al recubrimiento de imprimador.

25 Después de la aplicación del recubrimiento transparente o la composición de última capa, el sustrato recubierto con el recubrimiento compuesto puede calentarse para curar las películas o capas de recubrimiento. En la operación de curado, el agua y/o los disolventes se evaporan de la superficie del recubrimiento compuesto y los materiales formadores de película de las películas de recubrimiento se reticulan. En una realización, la operación de calentamiento o curado puede realizarse a una temperatura en el intervalo de 160 °F a 350 °F (de 71 °C a 177 °C) durante 20 a 40 minutos. Pueden usarse temperaturas menores o mayores, según sea necesario, para activar los mecanismos de reticulación. El espesor del recubrimiento compuesto secado reticulado puede variar. En una realización, el espesor del recubrimiento compuesto secado y reticulado puede ser de 0,2 a 5 mils (de 5 a 125 micrómetros), o de 0,4 a 3 mils (de 10 a 75 micrómetros).

35 En otros ejemplos distintos de los operativos, o cuando se indique de otra manera, todos los números que expresan cantidades de ingredientes, condiciones de reacción y similares usados en la memoria descriptiva y en las reivindicaciones deben entenderse como modificados en todos los casos por el término "aproximadamente". Por consiguiente, a menos que se indique lo contrario, los parámetros numéricos expuestos en la siguiente memoria descriptiva y los dibujos adjuntos son aproximaciones que pueden variar dependiendo de las propiedades deseadas que se pretende obtener mediante la presente invención. Finalmente, y no como un intento de limitar la aplicación de la doctrina equivalentes al alcance de las reivindicaciones, cada parámetro numérico debería considerarse al menos a la luz del número de dígitos significativos presentados y por aplicación de técnicas de redondeo ordinarias.

40 A pesar de que los intervalos numéricos y parámetros que exponen el amplio alcance de la invención son aproximaciones, los valores numéricos expuestos en los ejemplos específicos se presentan de una forma tan precisa como sea posible. Sin embargo, cualquier valor numérico contiene inherentemente ciertos errores necesariamente resultantes de la desviación típica encontrada en sus mediciones de ensayo respectivas.

45 También, debe entenderse que cualquier intervalo numérico citado en el presente documento pretende incluir todos los subintervalos incluidos en el mismo. Por ejemplo, un intervalo de "1 a 10" pretende incluir todos los subintervalos entre e incluyendo el valor mínimo citado de 1 y el valor máximo citado de 10, es decir, que tiene un valor mínimo igual a o mayor de 1 y un valor máximo igual o menor de 10.

50 Adicionalmente, debe entenderse que el plural abarca el singular y viceversa, por ejemplo "un" o "una" pueden incluir más de uno.

Aunque anteriormente se han descrito realizaciones particulares de esta invención con fines de ilustración, será evidente para los expertos en la materia que pueden hacerse numerosas variaciones a los detalles de la presente invención sin alejarse de la invención como se define en las reivindicaciones adjuntas.

55 La presente invención se describirá adicionalmente por referencia a los siguientes ejemplos, que son meramente ilustrativos de la invención, y que no pretenden limitar la invención a los ejemplos específicos. A menos que se indique otra cosa, todas las partes son partes en peso.

Ejemplos**Ejemplo A**

Se preparó un poliéster a partir de los siguientes ingredientes:

	Materia prima	Cantidad (g)
Carga 1	Epon 880	188
	Ácido isononanoico	158
	Yoduro de etiltrifenilfosfonio	0,35
Carga 2	Macol 98 ¹	492
1,4-ciclohexanodimetanol	1,4-ciclohexanodimetanol (CHDM)	360
Carga 3	Anhídrido maleico	49
	Anhídrido trimelítico	288
Carga 4	Dowanol DPM ²	165
Carga 5	Dimetiletanolamina (DMEA)	52,2
	Agua DI	470
Carga 6	Agua DI	2329
¹ Condensado de bisfenol A-óxido de etileno disponible en BASF Corp.		
² Monometil éter de dipropilenglicol disponible en Dow Chemical Co.		

5 A un matraz de reacción de 5 litros y de cuatro bocas equipado con un agitador, entrada de gas, termómetro y condensador se le añadieron los contenidos de la Carga 1. La mezcla de reacción se calentó a 150 °C y se mantuvo hasta que el valor de ácido residual fue < 3. Después, se añadieron al matraz los contenidos de la Carga 2 y la Carga 3 y la mezcla de reacción se mantuvo a 190 °C como máximo asegurando que la temperatura de la cabeza de columna no superaba los 100 °C. Una lenta corriente de nitrógeno ayudó a retirar el condensado de agua. Tan pronto como se alcanzó un número ácido de 33, la reacción se enfrió a 135 °C, punto en el cual se añadió la Carga 4 con enfriamiento continuado a <100 °C. Cuando la mezcla de reacción se enfrió a <100 °C, se produjo una dispersión acuosa añadiendo la Carga 5 y la Carga 6. La dispersión final tenía un contenido de sólidos del 32 % y un valor de pH de 6,5.

Ejemplo B

Se prepararon micropartículas poliméricas de acuerdo con la invención a partir de los siguientes ingredientes:

	Materia prima	Cantidad (g)
Carga 1	Poliéster del Ejemplo A	1500
	DMEA	2,3
	Agua DI	240
Carga 2	Hidroxipropilmetacrilato	33,2
	Estireno	66,4
	Acrilato de Butilo	66,4

ES 2 429 298 T3

Carga 3	Ácido Isoascórbico	0,511
	Agua DI	5
Carga 4	Sulfato Amónico Ferroso	0,0034
	Agua DI	5
Carga 5	Peróxido de Hidrógeno (35 %)	2,34
	Agua DI	20
Carga 6	DMEA	4,58
	Agua DI	5

5 A un matraz de reacción de 5 litros y de cuatro bocas equipado con un agitador, entrada de gas, termómetro y condensador se le añadieron los contenidos de la Carga 1. Mientras la reacción se calentaba a 35 °C se aplicó vacío para retirar el oxígeno disuelto. Tras alcanzar los 25 °C, el vacío se rompió con una corriente de nitrógeno y la reacción continuó en una atmósfera de nitrógeno. La Carga 2 se añadió seguido de agitación durante 5 minutos, después se añadió la Carga 3 y 4 seguido de agitación durante 5 minutos. La Carga 5 se añadió después, toda una vez, y en 2 minutos apareció una exotermia. La temperatura de reacción alcanzó 55 °C en 10 minutos. La reacción se calentó después a 65 °C y se mantuvo durante 1 hora para asegurar una conversión completa del monómero. La reacción se enfrió después a 35 °C y se añadió la Carga 6. Se obtuvo una dispersión casi transparente con un contenido de sólidos del 35 % y un pH de 6,8.

10 Ejemplo C

Se preparó un poliéster a partir de los siguientes ingredientes:

	Materia prima	Cantidad (g)
Carga 1	Dipropilenglicol	429
	1,6-hexanodiol	378
	Ácido isoftálico	398
	Anhídrido maleico	78,4
	Ácido butil estannoico	
Carga 2	mPEG 350 ¹	70
	Trimetilolpropano	160,8
	Anhídrido trimelítico	307,2
Carga 3	DMEA	43,3
	Agua DI	390
Carga 4	Agua DI	2126
Metoxipolietilenglicol disponible en BASF Corp.		

A un matraz de reacción de 5 litros y de cuatro bocas equipado con un agitador, entrada de gas, columna de relleno, termómetro y condensador se le añadieron los contenidos de la Carga 1. La mezcla de reacción se calentó a 210 °C,

5 como máximo, asegurando que la temperatura en la cabeza de la columna no superaba los 100 °C. La reacción se mantuvo hasta que el valor de ácido residual fue < 3. La reacción se enfrió a 150 °C y se añadió la Carga 2. La mezcla de reacción se calentó después a 195 °C, como máximo, y se mantuvo hasta que se alcanzó un valor de ácido de 20. La mezcla de reacción se enfrió después a <100 °C, y se produjo una dispersión acuosa añadiendo la Carga 3 y la Carga 4. La dispersión final tenía un contenido de sólidos del 40 % y un valor de pH de 6,5.

Ejemplo D

Se prepararon micropartículas poliméricas de acuerdo con la invención a partir de los siguientes ingredientes:

	Materia prima	Cantidad (g)
Carga 1	Poliéster del Ejemplo C	1925
	DMEA	0
	Agua DI	100
Carga 2	Hidroxipropilmetacrilato	51,3
	Estireno	102,7
	Acrilato de Butilo	102,7
Carga 3	Ácido isoascórbico	0,791
	Agua DI	10
Carga 4	Sulfato Amónico Ferroso	0,00524
	Agua DI	5
Carga 5	Peróxido de Hidrógeno (35 %)	3,61
	Agua DI	10
Carga 6	DMEA	4,89
	Agua DI	9,8

10 A un matraz de reacción de 5 litros y de cuatro bocas equipado con un agitador, entrada de gas, termómetro y condensador se le añadieron los contenidos de la Carga 1. Mientras la reacción se calentaba a 35 °C se aplicó vacío para retirar el oxígeno disuelto. Tras alcanzar los 35 °C, el vacío se rompió con una corriente de nitrógeno y la reacción continuó en atmósfera de nitrógeno. Se añadió la Carga 2 seguido de agitación durante 15 minutos, después se añadieron la Carga 3 y 4 seguido de agitación durante 5 minutos. La Carga 5 se añadió después toda de una vez y en 2 minutos apareció una exotermia. La temperatura de reacción alcanzó 51 °C en 10 minutos. La reacción se calentó después a 65 °C y se mantuvo durante 1 hora para asegurar la conversión completa del monómero. Después, la reacción se enfrió a 35 °C y se añadió la Carga 6. Se obtuvo una dispersión casi
15 transparente con un contenido de sólidos del 44 % y un pH de 6,8.

Ejemplo E

Se preparó un poliéster a partir de los siguientes ingredientes:

	Materia prima	Cantidad (g)
Carga 1	CHDM	1037
	pTHF 250 ¹	1800
	Anhídrido maleico	176
	Anhídrido trimelítico	1037

Carga 2	DMEA	128
	Agua DI	1153
Carga 3	Agua DI	5283
¹ Politetrahydrofurano disponible en BASF Corp.		

- 5 A un matraz de reacción de 5 litros y de cuatro bocas equipado con un agitador, entrada de gas, termómetro y condensador se le añadieron los contenidos de la Carga 1. La mezcla de reacción se calentó a 185 °C y se mantuvo hasta que el valor de ácido fue de 26. Una lenta corriente de nitrógeno ayudó a retirar el condensado de agua. Tan pronto como se alcanzó un índice de acidez de 26, la reacción se enfrió a <100 °C. Cuando la mezcla de reacción se enfrió a <100 °C, se produjo una dispersión acuosa por adición de la Carga 2 y la Carga 3. La dispersión final tenía un contenido de sólidos del 37 % y un valor de pH de 6,5.

Ejemplo F

Se preparó un uretano diol de acuerdo con la invención a partir de los siguientes ingredientes:

	Materia prima	Cantidad (g)
Carga 1	Jeffamine D 230 ¹	1150
Carga 2	Propileno carbonato	1683
Carga 3	Agua DI	382
¹ Polioxialquilendiamina disponible en Huntsman.		

- 10 A un matraz de reacción de 5 litros y de cuatro bocas equipado con un agitador, entrada de gas, termómetro y condensador se le añadieron los contenidos de la Carga 1. La mezcla de reacción se calentó a 60 °C y la Carga 2 se añadió gota a gota asegurando que la temperatura no superaba los 120 °C. Una vez que la adición de la Carga 2 se hubo completado, la reacción se calentó a 120 °C y se mantuvo hasta que el valor de amina mEq era <0,5. La reacción se enfrió a 80 °C y se diluyó con la Carga 3.

Ejemplo G

- 15 Se preparó un uretano triol de acuerdo con la invención a partir de los siguientes ingredientes:

	Materia prima	Cantidad (g)
Carga 1	Dietilentriamina	155
Carga 2	Propileno carbonato	505
Carga 3	Agua DI	157

- 20 A un matraz de reacción de 2 litros y de cuatro bocas equipado con un agitador, entrada de gas, termómetro y condensador se le añadieron los contenidos de la Carga 1. La mezcla de reacción se calentó a 60 °C y se añadió la Carga 2 gota a gota, asegurando que la temperatura no superaba los 120 °C. Una vez que la adición de la Carga 2 se hubo completado, la reacción se calentó a 120 °C y se mantuvo hasta que el valor de amina mEq fue < 0,5. La reacción se enfrió a 80 °C y se diluyó con la Carga 3.

Ejemplo H

Se preparó un material que contenía el grupo hidroxilo derivado de la reacción de un material que contenía el grupo epoxi con un ácido fosforoso a partir de los siguientes ingredientes:

	Materia prima	Cantidad (g)
Carga 1	Ácido fosfórico (85 %)	200
	Butilglicol	762
	Yoduro de etiltrifenilfosfonio	0,8
Carga 2	Epon 828 ¹	829
	Butilglicol	
Carga 3	Butilglicol	170
¹ Producto de reacción de poliglicidiléter-Bisfenol A disponible en Reliance Chemical.		

5 A un matraz de reacción de 3 litros y de cuatro bocas equipado con un agitador, entrada de nitrógeno, termómetro y condensador se le añadieron los contenidos de la Carga 1. La mezcla de reacción se calentó a 80 °C y la Carga 2 se añadió gota a gota asegurando que la temperatura no superaba los 120 °C. Una vez que la adición de la Carga 2 se hubo completado, la reacción se calentó a 120 °C y se mantuvo hasta que AV (s) fue de 65. La reacción se enfrió a 80 °C y se diluyó con la Carga 3.

Ejemplo 1

Se preparó un aglutinante resinoso acuoso de acuerdo con la invención de la siguiente manera:

En primer lugar, se preparó una pasta de pigmento con los siguientes ingredientes:

85,71 g	Micropartículas poliméricas del Ejemplo B
7,25 g	Agua desionizada
0,60 g	Dimetil etanol amina (Solución al 50 %)
2,00 g	Antiespumante Drewplus L 108 de Ashland Chemicals
3,70 g	Aditivo Byk-181 Grind de Byk-Chemie
4,00 g	Negro de Humo disponible en Columbian Chemicals
2,00 g	Negro de Humo disponible en Cabot Specialty Chemicals
1,00 g	Sílice de DeGussa
118,0 g	Sulfato de Bario de Solvay
5,00 g	Dióxido de Titanio disponible en DuPont

10 Estos ingredientes se dispersaron en primer lugar con un agitador Cowles de alta velocidad durante 1 hora, y después se molieron durante 1 hora y media en un molino con medio de Eiger.

A esta pasta, se le añadieron los siguientes ingredientes con agitación:

114,29 g	Micropartículas poliméricas del Ejemplo B
0,84 g	Dimetil etanol amina (Solución al 50 %)
20,00 g	Resimene 745 de INEOS
1,60 g	Alcoholes Minerales
5,20 g	M-Pirol
1,20 g	Octanol
2,09 g	Aditivo Byk-346 de Byk-Chemie
1,92 g	Aditivo Byk-381 de Byk-Chemie

ES 2 429 298 T3

11,36 g	Uretanodiol del Ejemplo F
12,50 g	Producto de reacción del ácido epoxi-fosforoso del Ejemplo H
45,60 g	Agua desionizada

La muestra se redujo con agua desionizada a una viscosidad de copa Ford del N° 4 de 34 segundos.

Ejemplo 2 (Comparativo)

Se preparó un aglutinante resinoso acuoso similar al del Ejemplo 1 pero sin el uretano diol y el producto de reacción de ácido epoxi-fosforoso se preparó a partir de los siguientes ingredientes:

- 5 A la pasta de pigmento descrita en el Ejemplo 1 se le añadieron los siguientes ingredientes con agitación:

142,86 g	Micropartículas poliméricas del Ejemplo B
1,36 g	Dimetil etanol amina (Solución al 50 %)
20,00 g	Resimene 745 de INEOS
1,60 g	Alcoholes Minerales
5,20 g	M-Pirol
1,20 g	Octanol
2,09 g	Aditivo Byk-346 de Byk-Chemie
1,92 g	Aditivo Byk-381 de Byk-Chemie
49,20 g	Agua desionizada

La muestra se redujo con agua desionizada a una viscosidad de copa Ford del N° 4 de 34 segundos.

Ejemplo 3 (Comparativo)

Se preparó un aglutinante resinoso acuoso similar al del Ejemplo 1 pero sin el uretano diol a partir de los siguientes ingredientes:

- 10 A la pasta de pigmento del Ejemplo 1 se le añadieron los siguientes ingredientes con agitación:

142,86 g	Micropartículas poliméricas del Ejemplo B
1,70 g	Dimetil etanol amina (Solución al 50 % con agua desionizada)
20,00 g	Resimene 745 de INEOS
1,60 g	Alcoholes Minerales
5,20 g	M-Pirol
1,20 g	Octanol
2,09 g	Aditivo Byk-346 de Byk-Chemie
1,92 g	Aditivo Byk-381 de Byk-Chemie
12,50 g	Producto de reacción de ácido epoxi-fosforoso del Ejemplo H
49,20 g	Agua desionizada

La muestra se redujo con agua desionizada a una viscosidad de copa Ford del N° 4 de 34 segundos.

Ejemplo 4 (Comparativo)

Se preparó una dispersión resinoso acuosa similar a la del Ejemplo 1 pero sin el producto de reacción de ácido epoxi-fosforoso a partir de los siguientes ingredientes:

- 15 A la pasta de pigmento descrita en el Ejemplo 1 se le añadieron los siguientes ingredientes con agitación:

ES 2 429 298 T3

114,29 g	Micropartículas poliméricas del Ejemplo B
2,14 g	Dimetil etanol amina (Solución al 50 %)
20,00 g	Resimene 745 de INEOS
1,60 g	Alcoholes Minerales
5,20 g	M-Pirol
1,20 g	Octanol
2,09 g	Aditivo Byk-346 de Byk-Chemie
1,92 g	Aditivo Byk-381 de Byk-Chemie
11,36 g	Uretanodiol del Ejemplo F
35,20 g	Agua desionizada

La muestra se redujo con agua desionizada a una viscosidad de copa Ford del N° 4 de 34 segundos.

Ejemplo 5

Se preparó un aglutinante resinoso acuoso de acuerdo con la invención de la siguiente manera:

5 En primer lugar, se preparó una pasta de pigmento con los siguientes ingredientes de una manera similar a la del Ejemplo 1:

14,46 g	Poliéster del Ejemplo E
5,00 g	Agua desionizada
0,18 g	Dimetil etanol amina (Solución al 50 %)
0,51 g	Antiespumante Drewplus L 108 de Ashland Chemicals
0,93 g	Aditivo Byk-181 Grind de Byk-Chemie
0,75 g	Negro de Humo disponible en DeGussa
0,25 g	Sílice de DeGussa
21,25 g	Sulfato de Bario de Solvay
1,25 g	Dióxido de Titanio disponible en DuPont
1,50 g	Silicato de Magnesio de Norwegian Talc

A esta pasta, se le añadieron los siguientes ingredientes con agitación:

113,74 g	Micropartículas poliméricas del Ejemplo D
3,33 g	Dimetil etanol amina (Solución al 50 %)
25,00 g	Resimene 745 de INEOS
2,00 g	Alcoholes Minerales
2,09 g	Aditivo Byk-346 de Byk-Chemie
1,92 g	Aditivo Byk-381 de Byk-Chemie
17,44 g	Uretano diol del Ejemplo F
3,33 g	Additol XL180 ¹
11,00 g	Agua desionizada
¹ Producto de reacción de ácido epoxi-fosforoso disponible en Solutia.	

La muestra se redujo con agua desionizada a una viscosidad de copa Ford del N° 4 de 39 segundos.

Ejemplo 6

Se preparó un aglutinante resinoso acuoso de acuerdo con la invención de la siguiente manera:

A la pasta de pigmento descrita en el Ejemplo 1 se le añadieron los siguientes ingredientes con agitación:

114,29 g	Micropartículas poliméricas del Ejemplo B
0,84 g	Dimetil etanol amina (Solución al 50 %)
20,00 g	Resimene 745 de INEOS
1,60 g	Alcoholes Minerales
5,20 g	M-Pirol
1,20 g	Octanol
2,09 g	Aditivo Byk-346 de Byk-Chemie
1,92 g	Aditivo Byk-381 de Byk-Chemie
17,44 g	Uretano triol del Ejemplo G
12,50 g	Producto de reacción de ácido epoxi-fosforoso del Ejemplo H
45,60 g	Agua desionizada

La muestra se redujo con agua desionizada a una viscosidad de copa Ford del N° 4 de 34 segundos.

- 5 Los aglutinantes resinosos acuosos anteriores se evaluaron como imprimadores bajo la última capa de la siguiente manera: el sustrato de ensayo eran paneles ACT EZG de 10 x 30,5 cm (4" X 12") electrorrecubiertos con ED6060, un imprimador electrodepositable catiónicamente disponible en el mercado en PPG Industries. Estos paneles están disponibles en ACT Laboratories of Hillsdale, Michigan.
- 10 Cada una de las composiciones de imprimador se aplicó por pulverización (se pulverizaron automáticamente 2 capas con 60 segundos de evaporación instantánea ambiente entre las capas) a una humedad relativa del 60 % y 21 °C para dar un espesor de película seca de 40 a 50 micrómetros. Los paneles recubiertos se sometieron a evaporación instantánea durante 5 minutos a temperatura ambiente y se deshidrataron durante 5 minutos a 80 °C y después se curaron durante 25 minutos a 140 °C.
- 15 A los paneles recubiertos después se les dio una última capa con el monorrecostrimiento negro MB9040 disponible en el mercado en PPG Industries. La última capa se aplicó también en dos capas por pulverización automática, se llevó a evaporación instantánea durante 10 minutos en condiciones ambiente y se curó durante 25 minutos a 140 °C, hasta un espesor de película seca de 45 micrómetros. Los paneles recubiertos se evaluaron para brillo, dureza, resistencia a disolvente y aspecto.
- 20 Se midió el brillo con un medidor Micro-tri-gloss disponible en Byk-Gardner. Los números más altos indican un mayor brillo, más deseable.
- La dureza se midió únicamente en los paneles imprimados. Esto se hizo usando una Máquina de Ensayo de Dureza de Péndulo y se midió de acuerdo con el Procedimiento König. Cuanto mayor sea el valor, mayor será la dureza.
- 25 La resistencia a disolvente se ensayó también solo en los paneles imprimados. Esto se realizó depositando un charco de aproximadamente 10 gotas de acetona sobre el panel y esperando durante 10 segundos. Después de 10 segundos la acetona se retiró con una toalla de paño y se rayó con una espátula de madera a través de la superficie donde había estado la acetona. La clasificación se determina por la cantidad de arañazos que deja atrás de la paleta de madera. Una clasificación de pasa ("P") indica poco o ningún arañazo. Una clasificación de falla ("F") indica un arañazo significativo.
- 30 El aspecto se midió en los paneles con una última capa. El aspecto se midió usando un medidor BYK-Wavescan (disponible en el mercado en BYK-Gardner) que recogía datos a números de onda corta y onda larga. El instrumento explora ópticamente el dibujo de color oscuro ondulado sobre la superficie en una distancia de 10 cm y detecta la intensidad de luz reflejada punto a punto. El perfil óptico medido se divide en una ondulación a largo plazo (tamaño de la estructura 0,6-10 mm) y ondulación a corto plazo (tamaño de estructura 0,1-0,6 mm). Cuanto menor sea el valor, mejor será el aspecto.
- 35 Los resultados del ensayo se presentan en la Tabla 1 a continuación.

Tabla 1

Resultados de Rendimiento del Recubrimiento						
Ejemplo N°	Aspecto		Brillo	% TS	König 140 °C	Resistencia a Disolvente
	OL	OC				
1	5	19	66 / 90	54	118	P
2	8	28	40 / 80	50	98	F
3	6	24	62 / 89	52	144	P
4	6	20	36 / 76	55	67	F
5	5	18	70 / 90	56	110	P
6	5	20	65 / 89	54	115	P

Ejemplo I

Se preparó una dispersión acuosa de acuerdo con una realización de la presente invención a partir de los siguientes ingredientes:

	Materia prima	Cantidad (g)
Carga 1	Neopentilglicol	275
	Dipropilenglicol	362
	Ácido isoftálico	448
	Ácido butil estannoico	0,4
	Anhídrido trimelítico	173
Carga 2	Anhídrido trimelítico	57
Carga 3	DOWANOL DPM ¹	89
Carga 4	DMEA (Dimetilamina)	56,4
	Agua DI (Agua desionizada)	508
Carga 5	Agua DI	855
¹ Disponible de Dow Chemical Co.		

- 5 A un matraz de reacción de 5 litros y de cuatro bocas equipado con un agitador, entrada de gas, termómetro, columna de relleno y condensador se le añadieron los contenidos de la Carga 1. La mezcla de reacción se calentó en etapas hasta 220 °C y se mantuvo hasta que el valor de ácido fue < 4. Se tuvo cuidado de que la temperatura del destilado no superara los 100 °C. Después de alcanzar el intervalo de valor de ácido diana, se retiró una muestra, y se midió la viscosidad Gardner Holdt de U al 60 % TS en Butyl Cellosolve. Después se aplicó vacío para retirar cualquier agua residual a medida que la reacción se enfriaba a 160 °C. Los contenidos de la Carga 2 se añadieron después al matraz a 160 °C y la mezcla de reacción se mantuvo durante 30 minutos. La mezcla de reacción se enfrió y, a 150 °C, se añadieron los contenidos de la Carga 3. Cuando la mezcla de reacción se enfrió a <100 °C, se produjo una dispersión acuosa añadiendo la Carga 4 y la Carga 5. La dispersión final tenía un contenido de sólidos del 44 % y un valor de pH de 6,9.

15 Ejemplo 7

Se preparó una pasta de pigmento con los siguientes ingredientes:

Materia prima	Cantidad (g)
Ejemplo B	80,00
Agua desionizada	10,92
Dimetil etanol amina (Solución al 50 %)	0,57
Antiespumante Drewplus L108	2,03
Aditivo Byk-181 Grind	3,71
Negro de Humo	0,27
Sílice	1,00
Sulfato de Bario	51,89
Dióxido de Titanio	46,84

Estos ingredientes se dispersaron con un agitador Cowles de alta velocidad durante 1 hora, y después se molieron durante 1 hora y media en un molino con medio de Eiger.

5 Después de que la pasta de pigmento se dispersara y moliera, se añadieron los siguientes ingredientes a la pasta de pigmento:

Materia prima	Cantidad (g)
Dispersión Acuosa del Ejemplo I	98,82
Dimetil etanol amina (Solución al 50 %)	1,33
Resimene 745	19,66
Alcoholes Minerales	1,60
M-Pirol	3,00
Octanol	1,20
Aditivo Byk-346	2,09
Aditivo Byk-381	1,92
Uretanodiol (componente B)	11,36
Solución de epoxi fosfatizada neutraliza (componente C)	12,00
Agua desionizada	12,92

La muestra de pintura se redujo después a una viscosidad de copa Din del N° 4 de 47 segundos

10 El Ejemplo 7 se evaluó como un imprimador bajo las capas superiores de la siguiente manera: el sustrato de ensayo eran paneles ACT EZG de 10 x 30,5 cm (4" X 12") electrorrecubiertos con ED6060, un imprimador electrodepositable catiónicamente disponible en el mercado en PPG Industries. Estos paneles están disponibles en ACT Laboratories of Hillsdale, Michigan.

15 El Ejemplo 7 se aplicó por pulverización (se pulverizaron automáticamente 2 capas con 60 segundos de evaporación instantánea ambiente entre las capas) a una humedad relativa del 60 % y 21 °C para dar un espesor de película seca de 40 a 50 micrómetros. Los paneles recubiertos se sometieron a evaporación instantánea durante 5 minutos a temperatura ambiente y se deshidrataron durante 5 minutos a 80 °C y después se curaron durante 25 minutos a 140 °C.

20 A los paneles recubiertos después se les dio una última capa con el monorrecostrimiento negro MB9040 disponible en el mercado en PPG Industries. La última capa se aplicó también en dos capas por pulverización automática, se llevó a evaporación instantánea durante 10 minutos en condiciones ambiente y se curó durante 25 minutos a 140 °C, hasta un espesor de película seca de 45 micrómetros. Los paneles recubiertos se evaluaron para brillo, dureza, resistencia a disolvente y aspecto.

Se midió el brillo con un medidor Micro-tri-gloss disponible en Byk-Gardner. Los números más altos indican un mayor brillo, más deseable.

La dureza se midió únicamente en los paneles imprimados. Esto se hizo usando una Máquina de Ensayo de Dureza de Péndulo y se midió de acuerdo con el Procedimiento König. Cuanto mayor sea el valor, mayor será la dureza.

- 5 La resistencia a disolvente se ensayó también solo en los paneles imprimados. Esto se realizó depositando un charco de aproximadamente 10 gotas de acetona sobre el panel y esperando durante 10 segundos. Después de 10 segundos la acetona se retiró con una toalla de paño y se rayó con una espátula de madera a través de la superficie donde había estado la acetona. La clasificación se determina por la cantidad de arañazos que deja atrás de la paleta de madera. Una clasificación de pasa ("P") indica poco o ningún arañazo. Una clasificación de falla ("F") indica un arañazo significativo.
- 10

Los resultados del ensayo se presentan en la Tabla 2 a continuación.

Tabla 2

Resultados de Rendimiento del Recubrimiento				
Ejemplo N°	Brillo	% TS	König 140 °C	Resistencia a Disolvente
<u>7</u>	<u>85 / 95</u>	<u>57</u>	<u>200</u>	<u>P</u>

- 15 Aunque las realizaciones particulares de esta invención se han descrito anteriormente con fines de ilustración, será evidente para los expertos en la materia que pueden hacerse numerosas variaciones de los detalles de la presente invención sin alejarse de la invención como se define en las reivindicaciones adjuntas.

REIVINDICACIONES

1. Un aglutinante resinoso acuoso que comprende:
 - (a) micropartículas poliméricas obtenidas por polimerización por adición en fase acuosa de un componente monomérico que comprende uno o más monómeros etilénicamente insaturados polimerizables por adición en presencia de un polímero dispersado en un medio acuoso, en donde el polímero se selecciona entre un poliéster, un poliuretano y un copolímero acrílico incluyendo mezclas de los mismos,
 - (b) un uretano polioliol diluible en agua,
 - (c) un material que contiene el grupo hidroxilo obtenido de la reacción de un material que contiene el grupo epoxi con un ácido fosforoso; y
 - (d) una dispersión acuosa que comprende el producto de reacción de anhídrido trimelítico y un polioliol, en la que la proporción molar de anhídrido trimelítico a polioliol en el producto de reacción varía de 1:2 a 1:4, y en la que el producto de reacción se hace reaccionar adicionalmente con un anhídrido para formar otro producto de reacción.
2. El aglutinante resinoso acuoso de la reivindicación 1 en el que el aglutinante resinoso acuoso tiene un contenido de sólidos de la resina del 20 al 60 por ciento en peso basado en el peso total de (a)+(b)+(c)+(d) y un valor de hidroxilo entre 75 y 250.
3. El aglutinante resinoso acuoso de la reivindicación 1 en el que los monómeros etilénicamente insaturados polimerizables por adición se seleccionan entre ésteres de alquilo de ácido acrílico o metacrílico, haluros de vinilideno e hidroxialquil ésteres de ácido acrílico o metacrílico incluyendo mezclas de los mismos, preferentemente comprende un hidroxialquil éster de ácido acrílico o ácido metacrílico que contiene de 1 a 4 átomos de carbono en el grupo hidroxialquilo.
4. El aglutinante resinoso acuoso de la reivindicación 1 en el que el poliéster tiene un índice de acidez entre 10 y 60 o se forma a partir de la reacción de un ácido policarboxílico con un polioliol, en el que preferentemente una parte del ácido policarboxílico se selecciona entre ácido maleico, ácido fumárico y ácido itacónico.
5. El aglutinante resinoso acuoso de la reivindicación 1 en el que el uretano polioliol se prepara por la reacción de un carbonato cíclico con una poliamina, en el que el carbonato cíclico es preferentemente un carbonato cíclico alifático lineal o ramificado, en el que el carbonato cíclico es preferentemente un monocarbonato y en el que la poliamina es una amina poliprimaria.
6. El aglutinante resinoso acuoso de la reivindicación 1 en el que el material con funcionalidad hidroxilo (c) es el producto de reacción de un poliepóxido y un ácido fosforoso, en el que preferentemente el poliepóxido es un poliglicidil éter de un polifenol y en el que el ácido fosforoso preferentemente se selecciona entre ácido fosfórico y un ácido fosfónico orgánico.
7. El aglutinante resinoso acuoso de la reivindicación 1 en el que las micropartículas poliméricas (a) están presentes en el aglutinante resinoso acuoso en cantidades del 40 al 90 por ciento en peso basado en el peso total de los sólidos de la resina.
8. El aglutinante resinoso acuoso de la reivindicación 1 en el que el uretano polioliol diluible en agua está presente en la composición en cantidades del 5 al 30 por ciento en peso basado en el peso de los sólidos de la resina.
9. El aglutinante resinoso acuoso de la reivindicación 1 en el que el componente (c) está presente en la composición en cantidades del 2 al 20 por ciento en peso basado en el peso total de sólidos de la resina.
10. El aglutinante resinoso acuoso de la reivindicación 1, que comprende adicionalmente un agente de curado en el que el agente de curado está presente preferentemente en cantidades del 10 al 30 por ciento en peso basado en el peso total de los sólidos de la resina en el aglutinante resinoso acuoso y el agente de curado.
11. El aglutinante resinoso acuoso de la reivindicación 10 en el que el agente de curado se selecciona entre poliisocianatos incluyendo poliisocianatos bloqueados y aminoplastos.
12. El aglutinante resinoso acuoso de la reivindicación 1, que comprende adicionalmente pigmentos.
13. El aglutinante resinoso acuoso de la reivindicación 12 en el que la proporción en peso de pigmento a resina es de 0,2 a 3:1.
14. El aglutinante resinoso acuoso de la reivindicación 1, en el que la proporción molar del anhídrido trimelítico a polioliol en el producto de reacción varía de 1:2,3 a 1:3,3.
15. Un recubrimiento compuesto multicapa que comprende un imprimador, una capa base adherida al imprimador y un recubrimiento transparente adherido a la capa base, en el que el imprimador se obtiene a partir del aglutinante resinoso acuoso de la reivindicación 1 o 10.