

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 473 595**

51 Int. Cl.:

**C09D 7/00** (2006.01)

**C09D 7/12** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **21.03.2006 E 06739169 (8)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **07.05.2014 EP 1861469**

54 Título: **Dispersantes de pigmentos, métodos para preparación de composiciones de revestimiento, y composiciones de revestimiento.**

30 Prioridad:

**23.03.2005 US 87953**

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

**07.07.2014**

73 Titular/es:

**BASF COATINGS GMBH (100.0%)  
Glasuritstrasse 1  
48165 Münster-Hiltrup, US**

72 Inventor/es:

**ECHOLS, JANICE;  
CERTO, CLAIR;  
CZORNIJ, ZENON PAUL;  
BALATAN, SERGIO;  
CAIOZZO, NICHOLAS;  
OHRBOM, WALTER y  
HARRIS, PAUL**

74 Agente/Representante:

**CARVAJAL Y URQUIJO, Isabel**

**ES 2 473 595 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

Dispersantes de pigmentos, métodos para preparación de composiciones de revestimiento, y composiciones de revestimiento.

Campo de la invención

- 5 La invención se relaciona con dispersantes para pigmentos y otros materiales orgánicos e inorgánicos y a métodos de preparación de composiciones de revestimiento y otras composiciones con dispersantes.

Antecedentes de la invención

- 10 Se aplican generalmente en dos o más capas distintas, acabados de revestimiento, en particular los acabados de revestimiento exteriores en la industria del automóvil. Se pueden aplicar una o más capas de la composición de revestimiento de imprimación primero al sustrato sin pintar, seguidas por una o más capas de capas protectoras. Los revestimientos de compuestos de capa transparente de capa base son particularmente útiles como capas protectoras para las cuales se desea un brillo excepcional, profundidad de color, claridad de imagen o efectos metálicos especiales. La capa de capa base contiene los colorantes que proveen el color para la capa protectora, mientras que la capa transparente provee un acabado liso, brillante. La industria del automóvil ha hecho uso  
15 extensivo de estos revestimientos para paneles de carrocerías de automóviles.

- Los colorantes en composiciones de capa base del automóvil son típicamente uno o más pigmentos dispersos. La dispersión de pigmento en la composición debe lograr al menos dos objetivos. En primer lugar, el pigmento debe ser lo más completamente humedecido como sea posible para el desarrollo de color óptimo en la capa de revestimiento. En segundo lugar, el pigmento debe ser estabilizado frente a la sedimentación dura y reaglomeración de las  
20 partículas de pigmento de modo que la composición de capa base tendrá una vida útil razonablemente larga. Muchos tipos de dispersantes se han sugerido para composiciones a base de solventes. Las opciones para las composiciones a base de agua han sido más limitadas, tal como el dispersante debe ser en sí mismo dispersable en agua. No obstante, composiciones de capa base a base de agua están en necesidad del mismo buen desarrollo de color y la estabilidad como composiciones de capa base a base de solventes. Un dispersante de pigmento útil en  
25 ambas composiciones a base de solventes y a base de agua sería simplificar la fabricación y el almacenamiento debido a que el mismo intermediario dispersante podría ser sintetizado y utilizado para hacer dispersiones de pigmento para bien sea composiciones a base de solventes o a base de agua.

Un proceso para el espesamiento con copolímeros de diésteres itacónicos de poli(oxialquileno) alquilo se divulgan en la US-A- 4,663,385.

- 30 Esmaltes, incluidos cebadores, bc, cc tintados, esmaltes de un solo componente

Otros materiales y aditivos que no son en sí mismos solubles en agua o dispersables en agua, también se incorporan generalmente en composiciones de revestimiento.

Resumen de la invención

- 35 La invención provee un dispersante para pigmentos, resinas, polímeros, partículas de revestimiento en polvo, y otros materiales orgánicos e inorgánicos para incorporación en una composición a base de solvente o a base de agua tal como una composición de recubrimiento, una composición de tinta, un sistema de polímero, una composición de acabado, un sellador, o un adhesivo o para incorporación en un sistema de polímero sólido. En una realización, la presente invención provee dispersiones de pigmentos que ofrecen excelente desarrollo de color en composiciones de revestimiento, particularmente para composiciones de revestimiento de capa base. En ciertas realizaciones, el  
40 dispersante se utiliza para dispersar otros materiales no volátiles tales como agentes de relleno, nanopartículas, sílica coloidal, resinas o polímeros, agentes de curado, partículas de revestimiento en polvo, y/o aditivos en una composición de revestimiento. En ciertas realizaciones, la dispersión formada con el dispersante incluye más de un material disperso.

- 45 Una dispersión o emulsión (cuyos términos se utilizan aquí de forma intercambiable) de la invención comprende al menos un material dispersado por un vinilo dispersante o polímero acrílico de unidades de monómero polimerizadas, en donde el vinilo dispersante o polímero acrílico o unidades de monómero polimerizado comprenden:

- (a) una o más unidades de monómero del grupo de ancla (A) que tiene una funcionalidad de hidrógeno ionizable o activo o una funcionalidad que forma un enlace covalente con el material dispersado, en donde la funcionalidad ionizable es diferente de un grupo ácido carboxílico en el cual el carbono de carbonilo está separado del más cercano carbono etilénicamente insaturado por al menos cuatro átomos y las unidades de monómero del grupo de  
50 ancla (a) son diferentes de aquellos que tienen grupos polioxialquileno y una de las unidades de monómero del grupo de ancla es 1 - (2-metacriloiioxietil)-2-imidazolidinona polimerizado;

(b) 5% a 45% en peso de uno o más unidades de monómero estabilizador (B) que tienen un grupo ácido carboxílico en el cual el carbono del carbonilo está separado del carbono etilénicamente insaturado más cercano por al menos cuatro átomos, que tiene grupos polioxiálquilenos, que tiene grupos carbamato de gamma-hidroxi o carbamato de beta-hidroxi, y combinaciones de los mismos; y (c) hasta el 50 por ciento en peso de unidades de monómero aromático. El material disperso puede ser orgánico, inorgánico, y una combinación de éstos.

Una composición de a base de agua de la invención comprende una dispersión acuosa que tiene al menos un componente insoluble, tal como un polímero, resina, agente de curado, un pigmento, agente de relleno, nanopartícula, o aditivo dispersado por el vinilo dispersante o polímero acrílico de la invención.

La presente invención provee dispersiones de pigmentos que ofrecen mejoras en las áreas de propiedades ópticas, tales como excelente desarrollo del color en composiciones de revestimiento, particularmente para composiciones de revestimiento de capa base, o la mejora de la eficiencia de dispersión, tales como la reducción del tiempo de molienda o incremento de la carga de pigmento, o mejoras en la estabilidad. Una composición de revestimiento pigmentada de la invención comprende al menos un pigmento dispersado en el vinilo dispersante o polímero acrílico de la invención. La composición puede ser a base de solvente, a base de agua, o un material sólido, tal como un revestimiento en polvo. En una realización particular, una composición de revestimiento pigmentada de la invención comprende al menos un pigmento dispersado en un polímero de vinilo o acrílico, en donde el polímero de vinilo o acrílico de unidades de monómero polimerizadas es polimerizada a partir de una mezcla de monómeros etilénicamente insaturado que comprende: (a) uno o más monómeros que tienen funcionalidad de hidrógeno activo y una de las unidades de monómero del grupo ancla es 1-(2-metacrililoioxietyl)-2-imidazolidinona polimerizada, (b) al menos 5% en peso de uno o más monómeros seleccionados del grupo que consiste de monómeros que tienen un grupo ácido carboxílico en el cual el carbono del carbonilo está separado del carbono etilénicamente insaturado más cercano por al menos cuatro átomos, (met)acrilatos de  $\omega$ -metiloxi-polioxietyl, (met)acrilatos de  $\omega$ -metiloxi-poli(oxietyl-co-oxipropileno), y combinaciones de los mismos; (c) opcionalmente (met)acrilato de hidroxietileno etil urea; y (d) hasta 50 por ciento en peso de uno o más monómeros seleccionados del grupo que consiste de monómeros polimerizables aromáticos, en donde los monómeros (b) y (c) combinados son de 5 a 45 por ciento en peso de la mezcla de monómeros etilénicamente insaturado. La composición puede ser a base de solvente o a base de agua.

Una composición de capa base a base de agua de la invención comprende una dispersión acuosa que tiene al menos un pigmento dispersado por el vinilo dispersante o polímero acrílico de la invención. En una realización particular, una composición de capa base a base de agua de la invención comprende una dispersión acuosa que tiene al menos un pigmento dispersado por un polímero de vinilo o acrílico de unidades de monómero polimerizadas, en donde el polímero de vinilo o acrílico de unidades de monómero polimerizadas se polimerizan a partir de una mezcla de monómeros etilénicamente insaturados que comprenden: (a) uno o más monómeros que tienen funcionalidad de hidrógeno activo y una de las unidades de monómero del grupo de ancla es 1-(2-metacrililoioxietyl)-2-imidazolidinona polimerizada; (b) al menos 5% en peso de uno o más monómeros seleccionados del grupo que consiste en monómeros que tienen un grupo ácido carboxílico en el cual el carbono del carbonilo está separado del carbono etilénicamente insaturado más cercano por al menos cuatro átomos, (met)acrilatos de  $\omega$ -metiloxi-polioxietyl, y combinaciones de los mismos; (c) opcionalmente (met)acrilato de hidroxietileno etil urea; y (d) hasta 50 por ciento en peso de uno o más monómeros seleccionados del grupo que consiste en monómeros polimerizables aromáticos, en donde los monómeros (b) y (c) combinados son de 5 a 45 por ciento en peso de la mezcla de monómeros etilénicamente insaturados. Preferiblemente, la composición de capa base a base de agua también comprende un polímero formador de película diferente del vinilo dispersante o polímero acrílico que dispersa el pigmento, y preferiblemente un agente de entrecruzamiento, el cual puede ser dispersado por un vinilo dispersante o polímero acrílico de acuerdo con la invención.

Las composiciones de la invención tienen una excelente estabilidad. Las composiciones de revestimiento pigmentadas de la invención exhiben excelente desarrollo del color, resistencia a la humedad, y la adhesión.

En un método, un material mezclado con el vinilo dispersante o el polímero acrílico de la invención se dispersa en una composición a base de solvente o en una composición acuosa. El método comprende: preparar una mezcla del material y el vinilo dispersante o polímero acrílico; y dispersar la mezcla en uno de: una composición acuosa, si es necesario ionizando cualesquiera grupos ionizables, o una composición a base de solvente.

Como se usa aquí, "(met)acrilato" se refiere tanto al compuesto de acrilato y metacrilato. "Acrílicos" o "polímeros acrílicos" se refieren a copolímeros de vinilo, que incluyen al menos un monómero de (met)acrilato polimerizado. "Un" y "una" como se usa aquí indica que "al menos uno" del ítem está presente; cuando sea posible, una pluralidad de tales ítems puede estar presente. "Alrededor de" tal como se aplica a los valores indica una ligera imprecisión en el valor (con alguna aproximación a la exactitud en el valor de, aproximadamente, o razonablemente cerca del valor, casi). Si la imprecisión provista por "alrededor de" no se entiende de otra manera en la técnica con este sentido común, entonces "alrededor de" como se usa aquí indica una posible variación de hasta el 5% en el valor.

Descripción detallada de las realizaciones preferidas

La siguiente descripción de la realización preferida es de naturaleza meramente ejemplar y de ninguna manera pretende limitar la invención, su aplicación, o usos.

5 Un material se dispersa o se emulsiona en una composición que tiene un medio líquido acuoso u orgánico utilizando el polímero dispersante de vinilo o acrílico de la invención. "Dispersado" "Dispersiones", como otras formas de la palabra "dispersar" se utilizan en esta divulgación para abarcar "emulsificado", "emulsiones", y otras, formas correspondientes de la palabra "emulsificar". Por conveniencia, el polímero de vinilo de dispersión será denominada de aquí en adelante como un polímero acrílico, aunque se debe entender que en ciertas realizaciones el polímero de vinilo de dispersión no puede incluir cualesquiera unidades de monómero de (met)acrilato.

10 El polímero acrílico de dispersión dispersa un material en una composición tal como una composición de recubrimiento, una composición de tinta, un sistema de polímero, un sistema de polímero sólido, una composición de acabado, un sellador, o un adhesivo. El material puede ser un sólido tal como un pigmento o agente de relleno o un líquido tal como una resina o polímero por debajo de su temperatura de transición vítrea. El material disperso puede ser orgánico o inorgánico. Ejemplos no limitantes de tales materiales que pueden ser dispersados incluyen pigmentos, agentes de relleno, nanopartículas, polímeros y resinas, partículas de recubrimiento en polvo, agentes de curado, sílica coloidal, absorbentes de luz ultravioleta que incluyen absorbentes de la luz de amina impedidos, antioxidantes, catalizadores, y así sucesivamente.

20 Ejemplos no limitantes de pigmentos y agentes de relleno que pueden ser dispersados incluyen cualesquiera compuestos orgánicos o inorgánicos o materiales de color. Ejemplos de clases adecuadas de pigmentos orgánicos que se pueden utilizar incluyen, sin limitación, pigmentos azo metalizados y no metalizados, pigmentos de azometina, pigmentos de metina, pigmentos de antraquinona, pigmentos de ftalocianina, pigmentos de perinona, pigmentos de perileno, pigmentos de dicetopirrolpirrol, pigmentos de tioíndigo, pigmentos de iminoisindolina, pigmentos de iminoisindolinona, pigmentos de quinacridona tales como rojos y violetas de quinacridona, pigmentos de flavantrona, pigmentos de indantrona, pigmentos de antrapirimidina, pigmentos de carbazol, amarillos de monoarilida y diarilida, , amarillos de bencimidazolona, naranja de tolulilo, naranja de naftol y pigmentos de quinoftalona. Ejemplos de pigmentos inorgánicos adecuados incluyen, sin limitación, pigmentos de óxido de metal tales como dióxido de titanio, óxidos de hierro incluyendo óxido de hierro rojo, óxido de hierro negro y óxido de hierro marrón, y verde de óxido de cromo; negro de carbono; vanadato de bismuto; ferrocianuro férrico (azul de Prusia); ultramarino; cromato de plomo; y así sucesivamente. Ejemplos de agentes de relleno adecuados incluyen, sin limitación, baritas, talco y carbonato de calcio

30 Ejemplos no limitantes de nanopartículas que pueden ser dispersadas incluyen sílica coloidal, arcilla de bentonita, nanotubos de carbono, óxidos inorgánicos, y pigmentos transparentes.

35 Ejemplos no limitantes de polímeros, resinas y agentes de curado que pueden ser dispersados incluyen poliésteres, poliuretanos, otros polímeros acrílicos, policarbonatos, poliéteres, aminoplastos y poliisocianatos monoméricos, oligoméricos y poliméricos, y combinaciones de éstos. En general, los materiales termofijables (tales como para composiciones de recubrimiento curables) incluirá una pluralidad de grupos entrecruzables.

Un número de aditivos tales como absorbentes de luz ultravioleta incluyendo absorbentes de luz de amina con impedimento, antioxidantes, catalizadores, y así sucesivamente pueden ser dispersados utilizando la dispersión de polímero acrílico. Es particularmente beneficioso para dispersar de esta manera tales aditivos que son insolubles o ligeramente solubles en una composición.

40 Partículas de revestimiento en polvo también se pueden dispersar utilizando el polímero acrílico de dispersión. Partículas de revestimiento en polvo se pueden manufacturar, por ejemplos, mediante la mezcla de masa fundida ingredientes formadores de película que son normalmente sólidos a temperatura ambiente, junto con los aditivos deseados, pigmentos, y otros materiales de recubrimiento. El recubrimiento en polvo es mezclado en estado fundido, por ejemplo, en una extrusora, luego el material extrudido se enfría hasta solidificarlo, entonces se pulveriza o se muele o molido para una distribución de tamaño de partícula deseada. Ejemplos de recubrimientos en polvo se describen en las Patentes de los Estados Unidos 6,710,103 (Norris et al.), 6,669,984 (Anchor et al.), 6,599,993 (Norris et al.), 5,552,487 (Clark et al.), 5,536,785 (Foukes et al.), y 5,508,349 (Clark et al.). Las partículas de recubrimiento en polvo se pueden dispersar en un medio acuoso con el polímero acrílico de dispersión para formar una suspensión en polvo, por ejemplo mediante la mezcla de partículas de recubrimiento en polvo de un primer tamaño medio de partícula, el acrílico dispersante, y un medio acuoso, luego moliendo o triturando la mezcla para reducir el tamaño medio de partícula de las partículas de recubrimiento en polvo a un segundo tamaño medio de partícula más pequeño, al mismo tiempo efectuando una dispersión de partículas de recubrimiento en polvo en el medio acuoso, la dispersión estabilizada por el polímero acrílico de dispersión. Se hace referencia a suspensiones de recubrimiento en polvo y métodos de formación de ellos en las Patentes de los Estados Unidos 6,812,316 (Ohrbom et al.), 6,391,969 (Harris et al.), y 6,360,974 (Sacharski et al.), las cuales contienen detalles adicionales sobre composiciones de suspensiones en polvo y métodos de preparación.

En una realización, la composición de recubrimiento incluye al menos un pigmento dispersado en el polímero acrílico de dispersión.

5 El polímero acrílico de dispersión comprende uno o más tipos de unidades de monómero (a) que tienen grupos de anclaje que se asocian con el material dispersado, uno o más tipos de unidades de monómero (b) que tienen grupos estabilizadores que estabilizan el material dispersado en el medio de dispersión, y, opcionalmente, unidades de monómero aromático.

10 Ejemplos de monómeros etilénicamente insaturados adecuados que se pueden usar para proveer los grupos de anclaje de unidades de monómero (a) incluyen, sin limitación, monómeros ácidos tales como ácido acrílico, ácido metacrílico, ácido etacrílico, ácido crotonico, ácido maleico y sus monoésteres, ácido fumárico y sus monoésteres, ácido itacónico y sus monoésteres, ácido vinilbenzoico (todos los isómeros), ácido alfa-metilvinilbenzoico (todos los isómeros), ácido p-vinilbencenosulfónico o ácidos p-vinilbencenosulfónicos o sus ésteres parciales o mono (met)acrililoxietil maleato, succinato o ftalato; monómeros de amino, tales como (met)acrilato de t-butilaminoetil, (met)acrilato de dimetilaminoetil, (met)acrilato de dietilaminoetil, N,N-dimetilaminopropil acrilamida, N,N-dietilamino-alfa-metilestireno (todos los isómeros), N,N-dietilaminoestireno (todos los isómeros), alilamina, crotilamina, (met)acrilato de glicidilo u otros monómeros etilénicamente insaturados que contienen glicidilo en el que el grupo glicidilo se hace reaccionar antes, durante,

20 o después de la polimerización con monoaminas, tales como (sin limitación) ciclohexilamina, aminoácidos, monómeros etilénicamente insaturados con funcionalidad hidroxilo tales como (met)acrilato de hidroxietilo, (met)acrilato de hidroxipropilo, y (met)acrilato de hidroxibutilo, y ésteres de caprolactona épsilon y (met)acrilatos de hidroxialquilo tales como el monómero Tone 100M disponible comercialmente (de Dow Chemical), acrilamida, metacrilamida, (meta)acrilatos de alquil carbamato, (meta)acrilatos de carbamiloxialquilo, tales como metacrilato de 2-carbamiloxietilo and acrilato de 4-carbamiloxibutilo, monómeros con funcionalidad alcoxisilano o silanol tales como trietoxisilano, monómeros etilénicamente insaturados que tienen urea o grupos hidrazida tales como (met)acrilato de hidroxietileno etil urea, y combinaciones adecuadas (por ejemplo, combinaciones que no conducen a la gelificación) de tales monómeros. Se prefieren funcionalidades de hidroxilo y carbamato. El polímero acrílico tiene preferiblemente un grupo de hidrógeno activo de peso equivalente desde 400 a 2000, más preferiblemente de 400 a 1000.

30 Ejemplos no limitantes de monómeros polimerizables por adición que se pueden utilizar para proveer unidades de monómero (b) que tienen grupos de estabilización son aquellos que tienen un grupo ácido carboxílico en el cual el carbono del carbonilo está separado del carbono etilénicamente insaturado más cercano por al menos cuatro átomos incluyendo oligómeros de ácido (met)acrílico, particularmente acrilato de  $\beta$ -carboxietilo, y los productos de reacción de (met)acrilatos de hidroxialquilo (por ejemplo, metacrilato de hidroxietilo, acrilato de hidroxipropilo) con anhídridos de ácido carboxílicos cíclicos (por ejemplo, anhídrido succínico, anhídrido isoftálico), tales como hexahidroftalato de monometacrililoxietilo; aquellos que tienen cadenas de éter tales como (meta)acrilatos de  $\omega$ -metiloxi-polioxi-etileno, (meta)acrilatos de  $\omega$ -metiloxi-poli(oxi-etileno-co-oxipropileno), (meta)acrilatos de  $\omega$ -metiloxi-polioxi-etileno, (meta)acrilatos de  $\omega$ -metiloxi-poli(oxi-etileno-co-oxipropileno), (meta)acrilatos de  $\omega$ -amino-polioxi-etileno, (meta)acrilatos de  $\omega$ -amino-poli(oxi-etileno-co-oxipropileno), productos de reacción con funcionalidad de ácido de (met)acrilatos de  $\omega$ -metiloxi-polioxi-etileno, (met)acrilatos de  $\omega$ -metiloxi-poli(oxi-etileno-co-oxipropileno), (met)acrilatos de  $\omega$ -hidroxi-polioxi-etileno, y (met)acrilatos de  $\omega$ -hidroxi-poli(oxi-etileno-co-oxipropileno) con anhídridos cíclicos, (met)acrilatos beta- y gamma-carbamiloxihidroxialquilo tales como metacrilato de 2-carbamiloxi-3-hidroxipropilo y metacrilato de 3-carbamiloxi-2-hidroxipropilo.

45 Ejemplos preferidos de monómeros etilénicamente insaturados que proveen unidades (b) de monómero incluyen acrilato de  $\beta$ -carboxietilo, hexahidroftalato de monometacrililoxietilo, (met)acrilatos de  $\omega$ -metiloxi-polioxi-etileno y (met)acrilatos de  $\omega$ -metiloxi-poli(oxi-etileno-co-oxipropileno) que tienen pesos moleculares de al menos 750, más preferiblemente al menos 1000, y aquellos que tienen pesos moleculares de hasta 4500, más preferiblemente hasta 3000, y todavía más preferiblemente hasta 2500. La mezcla de monómero etilénicamente insaturado utilizado para preparar el polímero acrílico dispersante incluye preferiblemente uno o más monómeros que tienen un grupo ácido carboxílico en el cual el carbono del carbonilo está separado del carbono etilénicamente insaturado más cercano por al menos cuatro átomos en una cantidad suficiente para que el acrílico polímero tenga un peso equivalente de ácido de 800 o más gramos por equivalente, más preferiblemente un peso equivalente de 2000 o menos y desde 1000 o más gramos por equivalente. La mezcla de monómero etilénicamente insaturado utilizado para preparar el polímero acrílico de dispersión incluye, preferiblemente, hasta 20 por ciento en peso de uno o más (met) acrilatos de  $\omega$ -metiloxi-polioxi-etileno, más preferiblemente hasta 15% en peso de uno o más (met)acrilatos de  $\omega$ -metiloxi-polioxi-etileno, y también preferiblemente al menos 5% en peso del uno o más (met)acrilatos de  $\omega$ -metiloxi-polioxi-etileno. En el caso de formar una dispersión acuosa, una cantidad suficiente de las unidades de monómero estabilizadores se incorporan en el polímero acrílico de dispersión de manera que el polímero es dispersable en agua o soluble en agua. Por otro lado, es ventajoso no incorporar un exceso de tales grupos sobre la cantidad suficiente para hacer el polímero soluble en agua o dispersable en agua para evitar la reducción de la resistencia al agua de los recubrimientos, películas adhesivas, tinta, sellos, y otros productos hechos con las composiciones de la invención. En general, las unidades de monómero estabilizadoras se pueden incluir en cantidades de 9 a 200

meq/100 g de polímero acrílico de dispersión, en cierta realización en cantidades de 20 a 150 meq/100 g de polímero acrílico de dispersión, y en cierta realización en cantidades de 30 a 100 meq/100 g de polímero acrílico de dispersión.

5 Ejemplos no limitantes de monómeros polimerizables por adición que se pueden utilizar para proveer una unidad de monómero aromático incluyen hidrocarburos vinilaromáticos tales como estireno, viniltolueno, difeniletieno y alfa-alkilestirenos, tales como alfa-metilestireno.

El polímero acrílico dispersante incluye al menos 5% en peso, preferiblemente de 5% a 45% en peso, de una o más unidades de monómero estabilizadoras (b)

10 En ciertas realizaciones, el polímero acrílico es polimerizado a partir de una mezcla de monómeros etilénicamente insaturado que comprende: (a) uno o más monómeros que tienen la funcionalidad de hidrógeno activo; (b) al menos 5% en peso de uno o más monómeros seleccionados del grupo que consiste de monómeros que tienen un grupo ácido carboxílico en el cual el carbono del carbonilo está separado del carbono etilénicamente insaturado más cercano por al menos cuatro átomos, (met)acrilatos de  $\omega$ -metiloxi-polioxietileno, (met)acrilatos de  $\omega$ -metiloxi-poli(oxietileno-co-oxiropileno), y combinaciones de los mismos; opcionalmente (met) acrilato hidroxietileno etil urea en combinación con los monómeros tipo (b) mencionados anteriormente; y (c) hasta 50 por ciento en peso de uno o más monómeros seleccionados del grupo que consiste de monómeros polimerizables aromáticos, en donde los monómeros (b) que tienen un grupo de ácido carboxílico en el cual el carbono del carbonilo está separado del carbono etilénicamente insaturado más cercano por al menos cuatro átomos, que tiene grupos de poliéter, y combinaciones de los mismos y el (met) acrilato hidroxietileno etil urea opcional combinado son de 5 a 45 por ciento en peso de la mezcla de monómeros etilénicamente insaturados. Ácidos no extendidos, es decir, ácidos de vinilo polimerizables que tienen menos de 4 átomos de entre el grupo de vinilo y el grupo ácido carboxílico, se pueden utilizar en combinación con los monómeros (b) que tienen grupos de ácido carboxílico, proveen los monómeros (b) que tienen grupos de ácido carboxílico son al menos 5% en peso de la mezcla de monómeros utilizada para preparar el copolímero. Hasta 50% en peso del monómero con funcionalidad de ácido total puede ser el ácido no extendido, preferiblemente menos de 25% en peso, más preferiblemente menos de 10% en peso. Opcionalmente, la mezcla de monómeros etilénicamente insaturados utilizada para preparar el polímero acrílico de dispersión incluye metacrilato hidroxietileno etil urea y/o acrilato de hidroxietileno etil urea. La mezcla de monómero etilénicamente insaturado utilizado para preparar el polímero acrílico de dispersión incluye preferiblemente hasta 10 por ciento en peso, más preferiblemente hasta el 7% en peso de (met)acrilato de hidroxietileno etil urea, y también incluye preferiblemente al menos 1% en peso, más preferiblemente al menos 2% en peso, y aún más preferiblemente al menos 3% en peso de (met)acrilato de hidroxietileno etil urea.

35 Juntos, los monómeros estabilizadores (b) seleccionados del grupo que consiste de monómeros polimerizables adicionales que tienen un grupo de ácido carboxílico en el cual el carbono del carbonilo está separado del carbono etilénicamente insaturado más cercano por al menos cuatro átomos, monómeros polimerizables por adición que tienen grupos de polioxialquileo, monómeros polimerizables por adición que tiene carbamato gamma-hidroxi o grupos carbamato beta-hidroxi, y combinaciones de los mismos y el monómero (met)acrilato hidroxietileno etil urea comprenden al menos 5 por ciento en peso, más preferiblemente al menos 15 por ciento en peso de la mezcla de monómeros polimerizados etilénicamente insaturados para formar el polímero acrílico. También se prefiere que juntos los monómeros estabilizante (b) monómeros polimerizables adicionales que tienen un grupo ácido carboxílico en el cual el carbono del carbonilo está separado del carbono etilénicamente insaturado más cercano por al menos cuatro átomos, monómeros polimerizables por adición que tienen grupos de polioxialquileo, monómeros polimerizables por adición que tienen grupos carbamato de gammahidroxi o grupos carbamato beta-hidroxi, y combinaciones de los mismos, y el monómero (met)acrilato de hidroxietileno etil urea comprende hasta 45 por ciento en peso, más preferiblemente hasta 35 por ciento en peso de la mezcla de monómeros etilénicamente insaturados polimerizados para formar el polímero acrílico.

50 La mezcla de monómeros etilénicamente insaturados polimerizados para formar el polímero acrílico incluye preferiblemente uno o más monómeros aromáticos polimerizables. Ejemplos adecuados de monómeros polimerizables aromáticos incluyen, sin limitación, estireno,  $\alpha$ -metil estireno, vinil tolueno, tert-butil estireno, y combinaciones de éstos. La mezcla de monómero etilénicamente insaturado utilizado para preparar el polímero acrílico de dispersión incluye preferiblemente al menos 5 por ciento, más preferiblemente al menos 15 por ciento en peso de uno o más monómeros aromáticos polimerizables. La mezcla de monómero etilénicamente insaturado utilizado para preparar el polímero acrílico de dispersión incluye hasta 50 por ciento, preferiblemente hasta 30 por ciento, y más preferiblemente hasta 25 por ciento en peso de uno o más monómeros aromáticos polimerizables.

55 La mezcla de monómeros etilénicamente insaturados puede incluir otros monómeros polimerizables, tales como, por ejemplo y sin limitación, ésteres de ácidos monocarboxílicos  $\alpha,\beta$ -etilénicamente insaturados que contienen de 3 a 5 átomos de carbono, tales como ácidos acrílico, metacrílico, y crotónicos; mono-y di-ésteres de ácidos dicarboxílicos  $\alpha,\beta$ -etilénicamente insaturados que contienen de 4 a 6 átomos de carbono; vinil ésteres, vinil éteres, vinil cetonas y compuestos de vinilo alifáticos heterocíclicos. Ejemplos representativos de ésteres adecuados de ácidos acrílico, metacrílico, y crotónico incluyen, sin limitación, aquellos ésteres de reacción con alcoholes alifáticos saturados que

- contienen 1 a 20 átomos de carbono, tales como metilo, etilo, propilo, isopropilo, n-butilo, isobutilo, tert-butilo, hexilo, 2-etil-hexilo, dodecilo, ciclohexilo, ciclohexilo sustituido con alquil, ciclohexilo sustituido con alcanol, tales como 2-tert-butilo y ciclohexilo 4-tert-butilo, 4-ciclohexil-1-butilo, y 3,3,5,5-tetrametilo ciclohexilo; isobornilo, laurilo, y estearilo acrilatos, metacrilatos, y crotonatos. Ejemplos representativos de otros monómeros polimerizables etilénicamente insaturados incluyen, sin limitación, compuestos tales como fumárico, maleico, itacónico, y monoésteres y diésteres con alcoholes tales como metanol, etanol, propanol, isopropanol, butanol, isobutanol, y tert-butanol. Ejemplos representativos de monómeros de vinilo copolimerizables incluyen, sin limitación, compuestos tales como acetato de vinilo, propionato de vinilo, vinil éteres tales como vinil etil éter, haluros de vinilo y vinilideno, vinil etil cetona, y 2-vinil pirrolidona.
- 5 El polímero acrílico se prepara de acuerdo con métodos usuales, tales como por polimerización en volumen o en solución. En algunas aplicaciones, puede ser preferido para el polímero acrílico que tenga un peso molecular promedio en peso desde 8,000 a 70,000. Los pesos moleculares promedio pueden ser determinados por cromatografía de permeación en gel utilizando estándares de poliestireno. Las temperaturas de transición vítrea pueden variar ampliamente, dependiendo de la aplicación para la cual se hizo la composición. Una temperatura de transición vítrea teórica se puede calcular por la bien conocida ecuación de Fox, y las temperaturas reales de transición vítrea se pueden medir mediante técnicas térmicas estándar, tales como calorimetría diferencial de barrido. En general, las temperaturas de transición vítrea teóricas pueden ser desde -30 hasta 180°C, mientras que en algunas aplicaciones rangos más estrechos, tales como desde 0 hasta 120°C pueden ofrecer mejores propiedades.
- 10 Después de la polimerización, cualquier funcionalidad ácida puede ser salinizada, preferiblemente con un álcali o base, preferiblemente una amina, incluso más preferiblemente una amina terciaria. Ejemplos de materiales de salinización adecuados incluyen, sin limitación, amoniaco, sales de amonio tales como carbonato de amonio o hidrógeno carbonato de amonio, monoetanolamina, etilamina, dimetilamina, trietilamina, dietilamina, trietilamina, propilamina, dipropilamina, isopropilamina, diisopropilamina, trietanolamina, butilamina, dibutilamina, 2-etilhexilamina, etilendiamina propilendiamina, etiletanolamina, dimetiletanolamina, dietiletanolamina, 2-amino-2-metilpropanol, dietilanilina, trifetilamina, y morfolina. Materiales de salinización preferidos incluyen 2-amino-2-metilpropanol y dimetiletanolamina. Cualquier funcionalidad amino puede estar salinizada con un ácido, ejemplos no limitantes de los cuales son ácido sulfúrico, ácido clorhídrico, ácido fosfórico, ácido fórmico, ácido acético, ácido láctico, ácido dimetilolpropiónico o ácido cítrico.
- 15 Los polímeros acrílicos se pueden preparar como soluciones en un medio solvente orgánico. Para las composiciones de revestimiento acuosas, el solvente o solventes orgánicos se seleccionan preferiblemente a partir de solventes orgánicos miscibles en agua o solubles en agua, y después de la polimerización los polímeros acrílicos se dispersan en agua. Después de la dispersión en agua, el solvente orgánico puede destilarse de la dispersión o emulsión acuosa.
- 20 Los polímeros acrílicos también se pueden preparar por polimerización en emulsión. Preferiblemente, se utiliza un surfactante no iónico o aniónico para la polimerización en emulsión. Los surfactantes adecuados incluyen, sin limitación, polioxietilenoilfenil éteres, ésteres de ácido sulfúrico de polioxietilenealquilalil éter, amino y sales alcalinas de ácido dodecibencenosulfónico tal como la sal de dimetiletanolamina del ácido dodecibencenosulfónico y ácido dodecibencenosulfónico de sodio, y dioctilsulfosuccinato de sodio.
- 25 La polimerización puede llevarse a cabo por polimerización de radicales libres. La fuente de radicales libres se suministra típicamente mediante un iniciador rédox o por un peróxido orgánico o compuesto azo. Iniciadores útiles incluyen, sin limitación, peroxidisulfato de amonio, peroxidisulfato de potasio, metabisulfito de sodio, peróxido de hidrógeno, hidroperóxido de t-butilo, peróxido de dilaurilo, peroxibenzoato de t-butilo, 2,2'-azobis (isobutironitrilo), e iniciadores rédox tales como peroxidisulfato de amonio y metabisulfito de sodio con sulfato de amonio ferroso.
- 30 Opcionalmente, se puede utilizar un agente de transferencia de cadena. Agentes de transferencia de cadena típicos incluyen mercaptanos tales como octil mercaptano, n- o ter-dodecil mercaptano, ácido tiosalicílico, ácido mercaptoacético y mercaptoetanol; compuestos halogenados; y alfa-metil estireno dimérico. La polimerización también puede llevarse a cabo por polimerización aniónica, polimerización catiónica, polimerización radical controlada, y otras técnicas de polimerización por adición.
- 35 En realizaciones de revestimiento pigmentadas, el pigmento o pigmentos de color se dispersan en el polímero acrílico de acuerdo con métodos conocidos. En general, el pigmento seco y el polímero acrílico se ponen en contacto bajo un corte alto suficiente para romper los aglomerados de pigmento para las partículas de pigmento primarias y para humedecer la superficie de las partículas de pigmento. La ruptura de los aglomerados y la humectación de las partículas de pigmento primarias son importantes para la estabilidad del pigmento y el desarrollo del color. Todos los pigmentos pueden dispersarse juntos en el polímero acrílico o pueden hacerse dispersiones de pigmentos separadas para uno o más pigmentos que son entonces combinados en la composición de revestimiento.
- 40 La composición de revestimiento puede incluir también agentes de relleno y/o materiales metálicos u otras hojuelas inorgánicas tales como pigmentos en hojuelas de mica perlescente o pigmentos en hojuelas metálicas tales hojuelas

de aluminio. Colores de capa base metálicas se producen utilizando uno o más pigmentos en hojuelas especiales. Los colores metálicos se definen generalmente como colores que tienen efectos de apariencia de gonio. Por ejemplo, la American Society of Testing Methods (ASTM) documento F284 define metálico como "pertinente a la apariencia de un material de apariencia de gonio que contiene hojuelas metálicas". Colores de la capa base metálicos pueden ser producidos utilizando pigmentos en hojuelas metálicas como pigmentos en hojuelas de aluminio, pigmentos en hojuelas de cobre, pigmentos en hojuelas de zinc, pigmentos en hojuelas de acero inoxidable, y pigmentos en hojuelas de bronce y/o utilizando pigmentos en hojuelas perlescentes incluyendo micas tratadas como titanio pigmentos de mica recubiertas de dióxido y pigmentos de mica recubiertos de óxido de hierro para dar a los revestimientos una apariencia diferente cuando se ve de diferentes ángulos. A diferencia de los pigmentos de color sólido, los pigmentos en hojuelas no se aglomeran y no se muelen bajo corte alto debido a que el corte alto romperá o doblará las hojuelas o su morfología cristalina, disminuyendo o destruyendo los efectos de apariencia de gonio. Los pigmentos en hojuelas pueden dispersarse con el polímero acrílico, pero también pueden dispersarse con el agente de entrecruzamiento u otra resina o polímero formador de película, por agitación en corte bajo.

15 Cuando la composición de revestimiento es una composición de la capa base, típicamente tiene un pigmento a una relación enlazante de 0.04 a 1.5, dependiendo de los pigmentos utilizados.

Las composiciones de revestimiento de la presente invención preferiblemente también incluyen un polímero o resina formadora de película diferente del polímero acrílico de dispersión. Ejemplos adecuados de tales polímeros y resinas formadoras de película incluyen, sin limitación, polímeros acrílicos, poliésteres, poliuretanos, y poliuretanos modificados tales como copolímeros de injerto. Los polímeros y resinas formadoras de película generalmente tienen grupos reactivos, tales como grupos de hidrógeno activo, en particular grupos hidroxilo. En cierta realización, los materiales formadores de película comprenden una resina o polímero que tiene grupos reactivos y un agente de entrecruzamiento que reacciona con aquellos grupos reactivos para formar una película termofija o entrecruzada. La película de materiales formadores también puede comprender materiales curables con radiación actínica.

25 Las composiciones de revestimiento de la presente invención incluyen preferiblemente un componente de entrecruzamiento, que puede ser dispersado por el polímero acrílico de dispersión. El componente de entrecruzamiento incluye uno o más reactivos de entrecruzamiento con funcionalidad de hidrógeno activo. Ejemplos de reactivos entrecruzantes con funcionalidad de hidrógeno activo incluyen, sin limitación, materiales que tienen aminas activadas, grupos epóxido, grupos silanol, ésteres de sililo, amidas, grupos metilol activo o metilalcoxi, incluyendo resinas aminoplásticas o aductos de fenol/formaldehído; agentes de curado de poliisocianato bloqueado; triazinas tris (alcoxi carbonilamino) (disponibles de Cytec Industries bajo el nombre de TACT); y combinaciones de los mismos. Resinas aminoplásticas adecuadas son condensados de amina/aldehído activado, preferiblemente al menos parcialmente eterificados, y lo más preferiblemente totalmente eterificados. Las aminas activadas útiles para la condensación con aldehídos incluyen, sin limitación, aminas aromáticas, ureas y carbamatos, Melamina, carbamatos, y la urea son aminas preferentes, pero otras triazinas, triazoles, diazinas, guanidinas, o guanaminas también se pueden utilizar para preparar los agentes de entrecruzamiento de resinas aminoplásticas de amino/aldehído alquiladas. Las resinas aminoplásticas son preferiblemente condensados de amina/formaldehído, aunque se pueden utilizar otros aldehídos, tales como acetaldehído, crotonaldehído, y benzaldehído. Ejemplos no limitantes de resinas aminoplásticas preferidas incluyen resinas de formaldehído de melamina monoméricas o poliméricas, incluyendo resinas de melamina que son parcial o totalmente alquiladas utilizando alcoholes que tienen preferiblemente de uno a seis, más preferiblemente uno a cuatro, átomos de carbono, tales como melamina hexametoxi metilada; resinas de urea-formaldehído, incluyendo metilol ureas y siloxi ureas tales como resina de urea formaldehído butilado, benzoguanaminas alquiladas, guanil ureas, guanidinas, biguanidinas, poliguanidinas, y similares. Se prefieren particularmente resinas monoméricas de melamina formaldehído. Las resinas de formaldehído de melamina alquiladas preferidas son miscible en agua o solubles en agua. Ejemplos de poliisocianatos bloqueados incluyen isocianuratos de diisocianato de tolueno, diisocianato de isoforona, y diisocianato de hexametileno bloqueado con un agente bloqueador tal como un alcohol, una oxima, o una amina secundaria tal como pirazol o pirazol sustituido.

50 El componente de entrecruzamiento es preferiblemente de 2% en peso a 40% en peso, y más preferiblemente de 15% en peso a 35% en peso, y particularmente de manera preferible de 20% a 30% en peso de los pesos de no volátiles combinados de los materiales formadores de película.

Las composiciones de revestimiento pueden incluir uno o más catalizadores. El tipo de catalizador depende de la composición del componente de entrecruzamiento particular utilizado. Los catalizadores útiles incluyen, sin limitación, catalizadores ácidos bloqueados, tales como ácido para-tolueno sulfónico, ácido dodecibenceno sulfónico, y ácido dinonilnaftileno disulfónico bloqueados con aminas; ácido fenil fosfato, monobutil maleato y butil fosfato, hidroxil fosfato éster; Ácidos de Lewis, sales de zinc y sales de estaño, incluyendo dilaurato de dibutil estaño y óxido de dibutil estaño.

Las composiciones pueden ser a base de solvente o a base de agua. Solventes adecuados para composiciones a base de solventes incluyen, sin limitación, ésteres, alcoholes, y solventes aromáticos sustituidos. Composiciones a

base de agua pueden incluir, además de agua, cosolventes orgánicos, tales como, sin limitación, alquil éteres de propileno y etilén glicol y dímeros de los mismos. En ciertas realizaciones, el polímero acrílico de dispersión es capaz de dispersar material, bien sea en una composición a base de solventes o una base de agua. En ciertos casos, una funcionalidad ionizable, tal como la funcionalidad carboxilo o la funcionalidad amino, del polímero acrílico dispersante se ioniza cuando se forma una composición acuosa y no se ioniza cuando se forma una composición no acuosa o a base de solventes.

En otras realizaciones, el polímero de dispersión dispersa un material en un material orgánico, por ejemplo, un polímero o fusión de resina, que después puede ser moldeada o conformada en un artículo sólido. En tal caso, el polímero de dispersión puede mejorar las propiedades físicas del material orgánico.

Otros materiales convencionales, tales como control de flujo o agentes de control de reología, antioxidantes, absorbentes de luz de aminas impedidas, y otros aditivos de revestimiento convencionales pueden agregarse a las composiciones. En términos del método de la aplicación de los materiales de revestimiento de la invención no tiene características especiales pero en cambio puede tener lugar por cualquier método de aplicación habitual, tal como aspersión, rasqueta, aplicación con brocha, revestimiento por flujo, inmersión, goteo o rodillo, por ejemplo. Se da preferencia al empleo de métodos de aplicación por aspersión, tales como aspersión por aire comprimido, aspersión sin aire, rotación de alta velocidad, aplicación por aspersión electrostática (ESTA), solo o en conjunto con aplicación por aspersión en caliente, tal como aspersión con aire caliente, por ejemplo.

sustratos adecuados incluyen todas las superficies a ser revestidas las cuales no son dañadas por el curado de los revestimientos presentes en la misma utilizando calor y/o radiación actínica; los ejemplos incluyen metales, plásticos, madera, cerámica, piedra, textil, materiales compuestos de fibra, cuero, vidrio, fibras de vidrio, lana de vidrio y lana de roca, materiales de construcción enlazados con minerales y enlazados con resinas, tal como placas de yeso y losas de cemento o tejas para techos, y también compuestos de estos materiales. Por consiguiente, el material de revestimiento de la invención es adecuado para aplicaciones exteriores además de las de acabado automotriz. En ese contexto, es particularmente adecuado como un material de revestimiento arquitectónico para el interior y el exterior, para el revestimiento de muebles y para el revestimiento industrial, incluyendo revestimiento de bobinas, revestimiento de contenedores, y la impregnación o revestimiento de componentes eléctricos. En el contexto de los revestimientos industriales es adecuado para el revestimiento de virtualmente todas las partes para uso privado o industrial, tales como radiadores, aparatos domésticos, pequeñas piezas metálicas, tales como tuercas y tornillos, tapacubos, aros de las llantas, empaques o componentes eléctricos, tales como bobinados de motores o bobinados de transformadores.

Las composiciones de revestimiento de la presente invención pueden ser esmaltes, tales como imprimaciones y acabados de una sola capa, o puede ser una capa transparente tintada. Las composiciones de revestimiento de la presente invención, sin embargo, se aplican preferiblemente como capa base sobre artículos de automovilísticos, tales como carrocerías automotrices de metal o plástico o fascia elastomérica. Se prefiere tener una capa alisadora de imprimación antes de la aplicación de la composición de revestimiento de capa base de la invención. Se aplica preferiblemente una composición de capa transparente sobre la composición de la capa base.

Un revestimiento de compuesto preferido de la invención tiene, tal como una o más capas, capas de revestimiento de capa base que se obtienen a partir de las composiciones de capa base de la invención. El revestimiento del compuesto tiene una capa de capa transparente aplicada sobre la capa de revestimiento de la capa base. Se prefieren composiciones de entrecruzamiento para formar la capa de capa transparente. Revestimientos de este tipo son bien conocidos en la técnica e incluyen composiciones a base de agua, así como composiciones de a base de solventes. Por ejemplo, la capa transparente de acuerdo con la Patente de los Estados Unidos No. 5,474,811 se puede aplicar húmedo sobre húmedo sobre una capa de la composición de capa base. Polímeros conocidos en la técnica por ser útiles en composiciones de capa transparente incluyen, sin limitación, acrílicos, vinilo, poliuretanos, policarbonatos, poliésteres, alquidos, y polisiloxanos. Se prefieren los acrílicos y poliuretanos. También se prefieren las composiciones de capa transparente termofijables, y, con este propósito, los polímeros preferidos comprenden uno o más tipos de grupos funcionales entrecruzables, tales como carbamato, hidroxilo, isocianato, amina, epoxi, acrilato, vinilo, silano, acetoacetato, y así sucesivamente, incluyendo grupos que pueden ser curados con radiación actínica. El polímero puede ser de auto entrecruzamiento, o, preferiblemente, la composición puede incluir un agente de entrecruzamiento tal como un poliisocianato o una resina aminoplástica del tipo descrito anteriormente. En una realización, se utilizan composiciones de capa transparente a base de agua que tienen un bajo contenido orgánico volátil. Las composiciones de capa transparente a base de agua tienen preferiblemente un contenido orgánico volátil de menos de 1.5, más preferiblemente menos de 1.3.

Cada capa de los revestimientos de compuestos de la invención se puede aplicar a un artículo a revestir de acuerdo con cualquiera de una serie de técnicas bien conocidas en la técnica. Estas incluyen, por ejemplo, recubrimiento por aspersión, recubrimiento por inmersión, recubrimiento con rodillo, revestimiento de pantalla, y similares. Si se aplica una capa inicial de imprimación de electrorrevestimiento es aplicada a un sustrato metálico, la imprimación de electrorrevestimiento se aplica por electrodeposición. Para aplicaciones automotrices, la composición de revestimiento de capa alisadora de imprimación, composición de capa base de la invención, y las capas de

composición de capa transparente se aplican preferiblemente mediante revestimiento por aspersión, en particular los métodos de aspersión electrostática. Se aplican usualmente capas de revestimiento de un mil o más en dos o más capas, separadas por un tiempo suficiente para permitir que parte del solvente o medio acuoso se evapore, o "Proyecte", de la capa aplicada. La proyección puede ser a temperaturas ambiente o elevada, por ejemplo, la proyección puede utilizar calor radiante. Las capas tal como se aplican pueden ser de 0.5 mils hasta 3 mils en seco, y un número suficiente de capas son aplicadas para producir el espesor del revestimiento final deseado.

Capas protectoras de capa transparente de capa base se aplican usualmente en húmedos sobre húmedo. Las composiciones se aplican en capas separadas por una proyección, como se describió anteriormente, también con una proyección entre la última capa de la composición de capa base y la primera capa de la composición de capa transparente. Las dos capas de revestimiento se curan entonces de forma simultánea. Preferiblemente, la capa de capa base curada es de 0.5 a 1.5 mils de espesor, preferiblemente un espesor de por lo menos para ocultar, y la capa de capa transparente curada es de 1 a 3 mils, más preferiblemente 1.6 hasta 2.2 mils, de espesor.

Las composiciones de revestimiento descritas se curan preferiblemente, por ejemplo a temperatura ambiente con calor. Las temperaturas de curado son preferiblemente de temperatura ambiente a 180°C. Tiempos de curado típicos a estas temperaturas están en el rango de 15 a 60 minutos, y preferiblemente se elige la temperatura que permita un tiempo de curado desde 15 a 30 minutos. En una realización preferida, el artículo revestido es una carrocería o parte de un automóvil. En la actualidad, un recubrimiento típico automotriz de curado por calor se hornea a 110°C a 150°C. Las composiciones de revestimiento también pueden ser curadas con radiación actínica, o puede ser un revestimiento de "curado dual", curando con ambas, radiación actínica y calor.

Los materiales pueden ser dispersados con el polímero acrílico de dispersión de una manera análoga en una variedad de otras composiciones, incluyendo composiciones de tinta, sistemas de polímeros, composiciones de acabado, selladores y adhesivos, cada una de los cuales puede en ser en algunos casos a base de solventes, acuosa, o no contienen solventes orgánicos o agua.

La invención se describe adicionalmente en los siguientes ejemplos. Los ejemplos son meramente ilustrativos y en modo alguno limita el alcance de la invención según se describe y se reivindica.

## Ejemplos

### Ejemplo 1. Pigmento dispersante de la Invención

Un reactor adecuado se cargó con 450 partes en peso de propilen glicol monopropil éter, el cual se calentó bajo una atmósfera inerte a 140°C. A continuación, una mezcla de 92 partes en peso de SIPOMER B-CEA (Rhodia, Cranbury, NJ), 132.5 partes en peso de acrilato de 2-hidroxiethyl, 32.5 partes en peso de metacrilato de metilo, 128.6 partes en peso de metacrilato de butilo, 42.6 partes en peso de acrilato de 2-etilhexilo, 123.7 partes en peso de estireno, 32.5 partes en peso de 1-(2-metacrililoiloxietil)-2-imidazolidinona, 65 partes en peso de M-230 (Kowa American Corp. NY, NY), 8.3 partes en peso de peracetato de t-butilo, y 8.3 partes en peso de alcoholes minerales inodoros se agregaron al reactor durante un periodo de tiempo de 3 horas. Se agregaron a continuación 20 partes en peso de propilen glicol monopropil éter y la mezcla de reacción se mantuvo a 140°C durante 50 minutos. La mezcla de reacción se enfrió a 110°C, y se agregó una mezcla de 9.7 partes en peso de peroxi-2-etilhexanoato de t-butilo y 20 partes en peso de propilen glicol monopropil éter durante un periodo de tiempo de 20 minutos. Luego se agregaron 10 partes en peso de propilen glicol monopropil éter y la mezcla de reacción se mantuvo a 110°C durante 1 hora. Se enfrió entonces la mezcla de reacción. Se agregaron 167 partes de una mezcla 20% de aminopropanol en agua desionizada, seguido por 346.4 partes de agua desionizada. La resina final tenía un contenido no volátil medido de 41.2% en peso.

### Ejemplo 2. Composición de pigmento rojo de acuerdo con la invención

Se preparó una composición de pigmento rojo mediante la adición de 14.31 partes en peso de pigmento de perileno (CI Pigmento Rojo 179) a una mezcla agitada de 33.48 partes en peso de resina dispersante de pigmento preparadas de acuerdo con el Ejemplo 1, 4.58 partes en peso de propileno glicol n-propil éter, 45.71 partes de agua desionizada, y 1.92 partes en peso de un aditivo de polialquileno comercial. La mezcla resultante se agitó en un dispersor Cowles durante treinta minutos y se molió en un molino de perlas Eiger durante dos horas y media.

### Ejemplo Comparativo A. Composición comparativa de pigmento rojo.

Una composición comparativa de pigmento rojo se preparó mediante la adición de 14.31 partes en peso de pigmento de perileno (CI Pigmento Rojo 179) a una mezcla agitada de 16.74 partes en peso de una resina de molienda de acrílico que no se preparó de acuerdo con la invención, 16.74 partes en peso de una resina de poliuretano, 4.58 partes en peso de propileno glicol n-propil éter, 45.71 partes de agua desionizada, y 1.92 partes en peso de un aditivo de polialquileno comercial. La mezcla resultante se agitó en un dispersor Cowles durante treinta minutos y se molió en un molino de perlas Eiger durante dos horas y media.

**Ejemplo 3. Composición de pigmento azul de acuerdo con la invención**

5 Una composición de pigmento azul se preparó mediante la adición de 14.28 partes en peso de pigmento de indantrona (CI Pigmento Azul 60) a una mezcla agitada de 19.04 partes en peso de resina dispersante de pigmento preparada de acuerdo con el Ejemplo 1, 8.57 partes en peso de propileno glicol n-propil éter, y 58.11 partes en peso de agua desionizada. La mezcla resultante se agitó en un dispersor Cowles durante treinta minutos y se molió en un molino de perlas Eiger durante diez horas.

**Ejemplo Comparativo B. Composición de pigmento azul comparativa**

10 Una pasta de pigmento azul se preparó mediante la adición de 14.28 partes en peso de pigmento de indantrona (CI Pigmento Azul 60) a una mezcla agitada de 19.04 partes en peso de una resina de molienda de acrílico que no se preparó de acuerdo con la invención, 8.57 partes en peso de propileno glicol n-propil éter, y 58.11 partes en peso de agua desionizada. La mezcla resultante se agitó en un dispersor Cowles durante treinta minutos y se molió en un molino de perlas Eiger durante diez horas.

**Ejemplo 4. Composición de revestimiento de acuerdo con la invención**

15 Se preparó una composición de revestimiento que contenía la composición de pigmento rojo del Ejemplo 2 mediante la combinación con agitación rápida 79.94 partes en peso de una mezcla de capa base sin pigmentar, 16.18 partes en peso de la composición de pigmento rojo del Ejemplo 2, 1.16 partes en peso de una pasta de tintado negro (preparada mediante la mezcla de una resina de poliuretano aniónico con pigmento negro de carbono, agitando la mezcla en un dispersor Cowles durante treinta minutos, y moliendo la mezcla agitada en un molino de perlas Eiger durante dos horas y media), y 7.72 partes en peso de una dispersión de pigmento de mica (preparada por suspensión 2.20 partes en peso de mica recubierta de óxido de hierro en una combinación de 2.54 partes en peso de resina de poliéster y 2.54 partes en peso de propileno glicol n-propil éter, luego la adición de 0.44 partes en peso de una solución acuosa al 20% de amina). La agitación se continuó durante aproximadamente treinta minutos.

**Ejemplo Comparativo C. Composición de revestimiento comparativo**

25 Se preparó una composición de revestimiento de acuerdo con el Ejemplo 4, excepto que las 16.18 partes en peso de la composición de pigmento rojo del Ejemplo 2 fue reemplazado por 16.18 partes en peso de la composición comparativa de pigmento rojo del Ejemplo Comparativo A.

**Ejemplo 5. Composición de revestimiento de acuerdo con la invención**

30 Se preparó una composición de revestimiento que contenía la composición de pigmento azul del Ejemplo 3 mediante la combinación con agitación rápida 82.62 partes en peso de la mezcla de capa de base no pigmentada utilizada en el Ejemplo 4 y 7.83 partes en peso de la composición de pigmento azul del Ejemplo 3 premezclada con 9.55 partes en peso de una dispersión de pigmento de aluminio (preparada por suspensión de 4.01 partes en peso de pigmento de aluminio en una combinación de 2.55 partes en peso de resina de poliéster y 2.55 partes en peso de propileno glicol n-propil éter, luego adición de 0.44 partes en peso de una solución acuosa al 20% de amina). La agitación se continuó durante aproximadamente treinta minutos.

**Ejemplo Comparativo D. Composición de revestimiento comparativo**

Una composición de revestimiento se preparó de acuerdo con el Ejemplo 5, excepto que las 7.83 partes en peso de la composición de pigmento azul del Ejemplo 3 se reemplazaron por 7.83 partes en peso de la composición de pigmento azul comparativa del Ejemplo Comparativo B.

Pruebas de composiciones de revestimiento

40 Las composiciones de revestimiento de los Ejemplos 4 y 5 y los Ejemplos comparativos C y D se aplicaron como capas de base y se curaron de acuerdo con los procedimientos y equipos establecidos.

45 Se compararon el desarrollo del color en los revestimientos y la estabilidad de las composiciones de revestimiento. La película derivada de la composición de revestimiento del Ejemplo 4 y el Ejemplo 5 mostró excelente efecto metálico como un resultado de la buena transparencia en el pigmento rojo y en el pigmento azul, respectivamente. Las composiciones de revestimiento de los Ejemplos 4 y 5 no mostraron inestabilidad después de la **conformación** y de almacenamiento.

Los colores de revestimiento de la capa base se midieron mediante un goniospectrofotómetro a 25 grados de la especular con resultados como se indica a continuación.

## ES 2 473 595 T3

Composición de revestimiento	L* (brillantez)	a* (índice rojo)	b* (índice amarillo)
Ejemplo 4	26.3	40.2	20.4
Ejemplo Comparativo C	24.9	38.8	19.7
Ejemplo 5	67.05	-6.24	-40.03
Ejemplo Comparativo D	65.10	-6.85	-42.52

**REIVINDICACIONES**

1. Una composición, que comprende un dispersante y al menos un material dispersado por el dispersante; en donde el dispersante comprende un polímero vinílico o acrílico de unidades de monómero polimerizadas que comprende
- 5 (a) una o más unidades (a) del monómero de grupo de anclaje que tiene al menos una de una funcionalidad ionizable, una funcionalidad de hidrógeno activo, una funcionalidad que forma un enlace covalente con el material dispersado, o una combinación de los mismos, en donde la funcionalidad ionizable es diferente de un grupo de ácido carboxílico en el cual el carbono del carbonilo está separado del carbono etilénicamente insaturado más cercano por al menos cuatro átomos y las unidades (a) de monómero del grupo ancla son diferentes de aquellos que tiene
- 10 grupos polioxialquileo; y una de las unidades de monómero del grupo ancla es 1-(2-metacriloiloxietil)-2-imidazolidinona polimerizado;
- (b) 5% a 45% en peso de una o más unidades (b) de monómero estabilizador que comprenden al menos uno de un grupo de ácido carboxílico en el cual el carbono del carbonilo está separado del carbono etilénicamente insaturado más cercano por al menos cuatro átomos, un grupo polioxialquileo, un grupo gamma-hidroxi carbamato, un grupo beta-hidroxi carbamato, o una combinación de los mismos; y
- 15 (c) hasta 50 por ciento en peso de unidades de monómero aromático.
2. Una composición de acuerdo con la reivindicación 1, en donde la composición es una composición de revestimiento y el material dispersado por el dispersante comprende un pigmento.
3. Una composición de acuerdo con la reivindicación 2, en donde la composición es acuosa.
4. Una composición de acuerdo con la reivindicación 2, en donde la una o más unidades (a) de monómero del grupo ancla comprenden funcionalidad de hidrógeno activo y en donde el polímero dispersante es un polímero acrílico que comprende además unidades de monómero de (met)acrilato de hidroxietilen etil urea polimerizada.
- 20 5. Una composición de acuerdo con la reivindicación 1, en donde el material dispersado por el dispersante es un miembro seleccionado del grupo que consiste de pigmentos, agentes de relleno, nanopartículas, polímeros, resinas, agentes de curado, absorbentes de luz ultravioleta incluyendo absorbentes de luz de amina impedida, antioxidantes, catalizadores, y partículas de recubrimiento en polvo.
- 25 6. Una composición de acuerdo con la reivindicación 1, en donde dichas unidades (a) de monómero de grupo ancla comprenden monómeros polimerizados seleccionados del grupo que consiste en monómeros ácidos, monómeros amono, monómeros hidroxifuncionales, acrilamida, metacrilamida, carbamato alquil(met)acrilatos, carbamiloxialquil(met)acrilatos, (met)acrilato de hidroxietilen etil urea, y combinaciones de los mismos.
- 30 7. Una composición de acuerdo con la reivindicación 1, en donde dichas unidades (b) de monómero estabilizador comprender monómeros polimerizados seleccionados del grupo que consiste de acrilato de  $\beta$ -carboxietilo; productos de reacción de hidroxialquil(met)acrilatos con anhídridos de ácido carboxílico cíclico; (met)acrilatos de  $\omega$ -metiloxi-polioxietileno; (met)acrilatos de  $\omega$ -metiloxi-poli(oxietilen-cooxipropileno); (met)acrilatos de  $\omega$ -metiloxi-polioxietileno; (met)acrilatos de  $\omega$ -metiloxi-poli(oxietilen-cooxipropileno); (met)acrilatos de  $\omega$ -amino-polioxietileno, (met)acrilatos de  $\omega$ -amino-poli(oxietilen-co-oxipropileno), productos de reacción con funcionalidad de ácido de (met)acrilatos de  $\omega$ -metiloxi-polioxietileno, (met)acrilatos de  $\omega$ -metiloxi-poli(oxietilen-co-oxipropileno), (met)acrilatos de  $\omega$ -hidroxipolioxietileno, y (met)acrilatos de  $\omega$ -hidroxipoli(oxietilen-co-oxipropilono) con anhídridos cíclicos, (met)acrilatos beta- y gamma-carbamiloxihidroxialquilo, y combinaciones de los mismos.
- 35 8. Una composición de acuerdo con la reivindicación 1, en donde dichas unidades (b) de monómero estabilizador comprender monómeros polimerizados seleccionados del grupo que consiste de acrilato de  $\beta$ -carboxietilo, hexahidroftalato de monometacriloiloxietilo, (met)acrilatos de  $\omega$ -metiloxi-polioxietileno y (met)acrilatos de  $\omega$ -metiloxipoli(oxietileno-co-oxipropileno) que tienen pesos moleculares de al menos 750, y combinaciones de los mismos.
- 40 9. Una composición de acuerdo con la reivindicación 1, en donde el polímero de vinilo o acrílico dispersante que comprende de 5% a 45% en peso de uno o más unidades (b) de monómero estabilizador.
- 45 10. Una composición de acuerdo con la reivindicación 1, en donde el polímero de vinilo o acrílico dispersante comprende de 1% a 10% en peso de unidades de monómero de (met)acrilato de hidroxietilen etil urea polimerizado.
11. Una composición de acuerdo con la reivindicación 1, en donde el material dispersado por el dispersante comprende un entrecruzamiento.
- 50 12. Una composición de acuerdo con la reivindicación 1, en donde la composición es una composición de revestimiento de capa base.

13. Un método para dispersar un material, que comprende combinar el material con un polímero de vinilo o acrílico de unidades de monómero polimerizadas que comprende (a) una o más unidades (a) de monómero de grupo de anclaje que tiene al menos uno de una funcionalidad ionizable, una funcionalidad de hidrógeno activo, un funcionalidad que forma un enlace covalente con el material dispersado, o una combinación de los mismos, en donde la funcionalidad ionizable es diferente de un grupo de ácido carboxílico en el cual el carbono del carbonilo está separado del carbono etilénicamente insaturado más cercano por al menos cuatro átomos y las unidades (a) de monómero del grupo de anclaje son diferentes de aquellos que tienen grupos polioxialquilenos; y una de las unidades de monómero del grupo de anclaje es 1-(2-metacrililoixietil)-2-imidazolidinona polimerizada;
- 5
- (b) 5% a 45% en peso de una o más unidades (b) de monómero estabilizador que comprenden al menos uno de un grupo de ácido carboxílico en el cual el carbono del carbonilo está separado del carbono etilénicamente insaturado más cercano por al menos cuatro átomos, un grupo polioxialquileno, un grupo gamma-hidroxi carbamato, un grupo beta-hidroxi carbamato, o una combinación de los mismos; y
- 10
- (c) hasta 50 por ciento en peso de unidades de monómero aromático; y dispersan la mezcla en un medio continuo.
14. Un método de acuerdo con la reivindicación 13, en donde el material comprende un pigmento.
- 15
15. Un método de acuerdo con la reivindicación 13, en donde el medio continuo es acuoso.
16. Un método de acuerdo con la reivindicación 13, en donde el medio continuo comprende un polímero o una resina.
17. Un método de acuerdo con la reivindicación 13, en donde el medio continuo es polimérico.
18. Un método de acuerdo con la reivindicación 13, en donde la una o más unidades (a) de monómero del grupo ancla comprenden funcionalidad de hidrógeno activo y en donde el polímero acrílico comprende además unidades de monómero de (met)acrilato de hidroxietilén urea polimerizado.
- 20
19. Un método de acuerdo con la reivindicación 13, en donde el material comprende un miembro seleccionado del grupo que consiste de pigmentos, agentes de relleno, nanopartículas, polímeros, resinas, agentes de curado, absorbentes de luz ultravioleta que incluyen absorbentes de luz de amina con impedimento, antioxidantes, catalizadores, y partículas de revestimiento en polvo.
- 25
20. Un método de acuerdo con la reivindicación 13, en donde dichas unidades (a) de monómero de grupo ancla comprenden monómeros polimerizados seleccionados del grupo que consiste en monómeros ácidos, monómeros amino, monómeros con funcionalidad de hidroxilo, acrilamida, metacrilamida, (met)acrilatos de carbamato alquilo, (met)acrilatos de carbamiloxialquilo, (met)acrilato de hidroxietilén urea, y combinaciones de los mismos.
- 30
21. Un dispersante de unidades de monómero polimerizadas que comprende
- (a) una o más unidades (a) de monómero del grupo ancla que tiene una funcionalidad de hidrógeno ionizable o activo o una funcionalidad que forma un enlace covalente con el material dispersado, en donde la funcionalidad ionizable es diferente de un grupo de ácido carboxílico en el cual el carbono del carbonilo está separado del carbono etilénicamente insaturado más cercano por al menos cuatro átomos y las unidades (a) de monómero del grupo ancla son diferentes de aquellas que tienen grupos polioxialquilenos; y una de las unidades de monómero del grupo ancla es 1-(2-metacrililoixietil)-2-imidazolidinona polimerizada;
- 35
- (b) 5% a 45% en peso de una o más unidades (b) de monómero estabilizador que tiene un grupo ácido carboxílico en el cual el carbono del carbonilo está separado del carbono etilénicamente insaturado más cercano por al menos cuatro átomos; y
- 40
- (c) hasta 50 por ciento en peso de unidades de monómero aromático.