

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 533 543**

51 Int. Cl.:

C08F 2/16 (2006.01)

C08F 2/44 (2006.01)

C08F 292/00 (2006.01)

C08L 51/10 (2006.01)

C09D 151/10 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **24.06.2004 E 04777080 (5)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **28.01.2015 EP 1639020**

54 Título: **Dispersiones acuosas de micropartículas que tienen una fase formada por nanopartículas y composiciones de revestimiento que contienen las mismas**

30 Prioridad:

24.06.2003 US 482167 P

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

10.04.2015

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**FALER, DENNIS L.;
KULFAN, ANTHONY D.;
O'DWYER, JAMES B.;
DECKER, ELDON L.;
WOODWORTH, BRIAN E. y
RARDON, LORI S.**

74 Agente/Representante:

VALLEJO LÓPEZ, Juan Pedro

ES 2 533 543 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

Dispersiones acuosas de micropartículas que tienen una fase formada por nanopartículas y composiciones de revestimiento que contienen las mismas

5

Campo de la invención

La presente invención se refiere a dispersiones acuosas de micropartículas que tienen una fase polimérica y una fase formada por nanopartículas y al uso de tales dispersiones en composiciones de revestimiento.

10

Antecedentes de la invención

Las composiciones de revestimiento incluyen por lo general colorantes así como partículas de pigmento o de carga dispersas en un sistema aglutinante resinoso para impartir color y/o propiedades de rendimiento al revestimiento resultante. Las partículas de pigmento tienden a tener una fuerte afinidad entre sí y, a menos que estén separadas, por ejemplo, mediante algún otro material, tienden a agruparse conjuntamente para formar aglomerados.

15

Convencionalmente, estas partículas colorantes y/o de carga están dispersas en vehículos de molienda resinosos y, opcionalmente, dispersantes mediante trituración o molienda usando técnicas de alta cizalladura para deshacer las partículas de pigmento. Los pigmentos y las cargas consisten habitualmente en partículas cristalinas sólidas que varían en diámetro de aproximadamente 0,02 a 2 micrómetros (es decir, de 20 a 2000 nanómetros). Los pigmentos y materiales de carga formados por nanopartículas tienen habitualmente un tamaño medio de partícula de 300 nanómetros o inferior, y por lo general tienen un tamaño medio de partícula de 100 nanómetros o inferior. La aglomeración es un serio problema para los pigmentos y los materiales de carga formados por nanopartículas (tal como el negro de humo) debido a que estos materiales formados por nanopartículas tienen un área superficial relativamente grande. Por lo tanto, la dispersión aceptable de tales materiales formados por nanopartículas requiere por lo general una cantidad excesiva de vehículo de molienda resinoso y/o dispersante para efectuar la desaglomeración y para evitar la reaglomeración posterior del material formado por nanopartículas.

20

25

30

Sin embargo, la presencia de tales niveles elevados de vehículos de molienda resinosos y dispersantes en las composiciones de revestimiento finales puede ser perjudicial para el revestimiento resultante. Por ejemplo, se conoce que los niveles elevados de dispersantes, que por lo general comprenden grupos funcionales hidrofílicos tales como grupos ácido carboxílico e hidroxilo, contribuyen a la sensibilidad al agua del revestimiento resultante. Además, algunos vehículos de molienda resinosos, por ejemplo, vehículos de molienda acrílicos, pueden tener un impacto negativo en las propiedades de rendimiento del revestimiento tales como la resistencia al desportillado y la flexibilidad.

35

Las partículas de pigmento y los aglomerados convencionales pueden tener tamaños medios de partícula lo suficientemente grandes para dispersar la luz visible, haciendo de ese modo que los revestimientos sean nebulosos y apagados. Por el contrario, los pigmentos en forma de materiales formados por nanopartículas proporcionan generalmente colores intensos y fuertes, incluso cuando los diferentes materiales de pigmento formados por nanopartículas se mezclan para conseguir colores intermedios.

40

Se conocen en la técnica sistemas microcapsulares poliméricos cargados de pigmento inorgánico preparados a partir de partículas de pigmento opacificantes que consisten básicamente en microcápsulas discretas básicamente esféricas que tienen cada una una corteza sólida polimérica y un núcleo sólido polimérico. Las partículas discretas de pigmento inorgánico están dispersas en el núcleo polimérico de las microcápsulas. Los materiales de la corteza y del núcleo están comprendidos por diferentes materiales. Tales microcápsulas cargadas de pigmento inorgánico proporcionan un alto grado de opacidad y un grado predeterminado de brillo a un sustrato al variar el tamaño de las microcápsulas. Las microcápsulas son particularmente útiles para la opacificación de sustratos de papel.

45

50

También se conocen en la técnica con posiciones de tinta borrables que contienen una dispersión de partículas sólidas que comprenden partículas de colorante encapsuladas en polímero insoluble en agua. Tales partículas se obtienen a partir de la polimerización por emulsión de monómeros polimerizables en presencia de partículas sólidas de colorante. Dado que las partículas de colorante están encapsuladas por el polímero en estas composiciones de tinta, se cree que existe una pequeña oportunidad de que las partículas se separen del polímero y migren a un sustrato poroso.

55

Se conocen composiciones de tinta que son adecuadas para el registro por inyección de tinta. Tales composiciones comprenden un colorante (es decir, un colorante o un pigmento), y un polímero que cubre el colorante, donde el polímero tiene en su cadena molecular sitios que poseen actividad de absorción ultravioleta y/o fotoestabilización, agua, y un disolvente orgánico soluble en agua.

60

Además, se conocen en la técnica partículas de polímero de colorante compuesto que tienen una fase de colorante y una fase de polímero, donde la fase de polímero se forma a partir de monómeros polimerizables en presencia del colorante *in situ* usando procesos de polimerización por emulsión. En tales procesos, la mezcla de monómeros se

65

añade a la mezcla de colorante de forma continua, y se forman las partículas de colorante de polímero compuesto (es decir, el polímero y el colorante se convierten en partículas) a través de este proceso continuo de polimerización por emulsión. El proceso produce una dispersión de partículas de colorante compuesto que es estable según queda definido mediante la no floculación de las partículas durante hasta 20 minutos cuando la dispersión se añade a acetona con una concentración de un 1 % en peso. Tales dispersiones de partículas de polímero de colorante compuesto son útiles como composiciones para inyección de tinta, y se pretende que proporcionen propiedades mejoradas con respecto a las que se forman en procesos discontinuos.

Todas las partículas de colorante-polímero descritas anteriormente requieren que el colorante, por ejemplo, el pigmento, se reduzca a un tamaño submicrométrico antes de formar las partículas de colorante, por lo general mediante molienda con un dispersante de pigmento en agua y/o disolvente. Además, las partículas compuestas se forman a través del propio proceso de polimerización, es decir, mediante la adición continua de monómeros al colorante en condiciones de polimerización o, alternativamente, mediante el simple revestimiento/encapsulado de las partículas de colorante con el polímero. Sería deseable proporcionar un proceso eficaz para la formación de una dispersión estable de micropartículas compuestas adecuada para su uso en composiciones de revestimiento mediante el cual los monómeros y/o polímeros y, si fuera necesario, el iniciador, se mezclen directamente con las nanopartículas, y la mezcla se convierta en partículas mediante medios distintos a la polimerización por emulsión y, opcionalmente, someterla después de los mismos a condiciones de polimerización por radicales. También sería deseable proporcionar un proceso para formar una dispersión acuosa de micropartículas compuestas que no requiera una cantidad de dispersante hidrofílico suficiente para volver cualquier composición de revestimiento que comprenda tales micropartículas excesivamente sensible al agua.

Sumario de la invención

La presente invención se refiere a un método para preparar una dispersión acuosa estable de micropartículas que comprenden materiales formados por nanopartículas. La dispersión se prepara al (a) proporcionar una pluralidad de materiales formados por nanopartículas que tienen un tamaño medio de partícula de 300 nanómetros o inferior; (b) mezclar, opcionalmente en presencia de un medio acuoso, los materiales formados por nanopartículas con una mezcla de uno o más monómeros insaturados polimerizables con uno o más polímeros en la que los uno o más polímeros tienen un peso molecular promedio en peso de 1000 a 20000 para formar una mezcla; (c) someter dicha mezcla a condiciones de alta tensión de cizalladura en presencia de un medio acuoso para convertir la mezcla en micropartículas; y (d) polimerizar los monómeros etilénicamente insaturados en condiciones de polimerización por radicales libres, en la que las micropartículas comprenden micropartículas compuestas que tienen una primera fase que comprende uno o más polímeros, y una segunda fase que comprende los materiales formados por nanopartículas.

En otras realizaciones, la presente invención se refiere a composiciones de revestimiento que comprenden las dispersiones acuosas de micropartículas que comprenden materiales formados por nanopartículas mencionadas anteriormente. Las dispersiones se preparan mediante el método descrito anteriormente.

Descripción detallada de la invención

Como se ha mencionado anteriormente, la presente invención se refiere a un método para preparar una dispersión acuosa estable de dichas micropartículas que comprenden materiales formados por nanopartículas y a la dispersión acuosa estable de micropartículas preparada mediante el método. El método comprende las etapas de (a) proporcionar una pluralidad de materiales formados por nanopartículas que tienen un tamaño medio de partículas de 300 nanómetros o inferior; (b) mezclar, opcionalmente en presencia de un medio acuoso, dichos materiales formados por nanopartículas con una mezcla de uno o más monómeros insaturados polimerizables con uno o más de dichos polímeros para formar una mezcla; (c) someter dicha mezcla a condiciones de alta tensión de cizalladura en presencia de un medio acuoso para convertir la mezcla en micropartículas; y (d) polimerizar dichos monómeros etilénicamente insaturados en condiciones de polimerización por radicales libres para obtener dichas micropartículas.

Los materiales formados por nanopartículas adecuados para su uso en la presente invención pueden incluir cualquiera de los materiales inorgánicos, orgánicos, o híbridos inorgánicos/orgánicos de tamaño nanométrico conocidos en la técnica.

En una realización en la que el tamaño medio de partícula de las partículas es mayor de 0,05 micrómetros (es decir, mayor que 50 nanómetros), el tamaño medio de partícula se puede medir de acuerdo con técnicas de dispersión de láser conocidas. Por ejemplo, el tamaño medio de partícula de tales partículas se mide usando un instrumento de medida del tamaño de partícula por difracción de láser Horiba Modelo LA 900, que usa un láser de helio-neón con una longitud de onda de 633 nm para medir el tamaño de las partículas y supone que la partícula tiene forma esférica, es decir, el "tamaño de partícula" se refiere a la esfera más pequeña que incluirá completamente la partícula.

En una realización de la presente invención en la que el tamaño de las partículas es menor o igual que un micrómetro (es decir, menor que 1000 nanómetros), el tamaño medio de partícula se puede determinar examinando visualmente una micrografía electrónica de una imagen de un microscopio electrónico de transmisión ("TEM"), midiendo el diámetro de las partículas en la imagen, y calculando el tamaño medio de partícula basándose en el aumento de la imagen de TEM. El experto habitual en la materia conocerá la forma de preparar tal imagen de TEM, y una descripción de un método tal se desvela en los ejemplos que se exponen posteriormente. En una realización no limitante de la presente invención, se produce una imagen de TEM con un aumento de 105.000x, y se obtiene un factor de conversión dividiendo el aumento por 1000. Tras la inspección visual, se mide el diámetro de las partículas en milímetros, y la medición se convierte en nanómetros usando el factor de conversión. El diámetro de la partícula se refiere a la esfera de diámetro más pequeño que incluirá completamente la partícula.

La forma (o morfología) de las partículas puede variar dependiendo de la realización específica de la presente invención y de su aplicación destinada. Por ejemplo, se pueden usar morfologías generalmente esféricas (tal como perlas, microperlas, o esferas huecas), así como partículas que son cúbicas, laminares, o aciculares (elongadas o fibrosas). Además, las partículas pueden tener una estructura interna que sea hueca, porosa o exenta de huecos, o una combinación de cualquiera de las anteriores, por ejemplo, un centro hueco con paredes porosas o sólidas. Para más información de las características adecuadas de las partículas véase H. Katz *et al.* (Ed.), Handbook of Fillers and Plastics (1987), en las páginas 9-10, que se incorpora de forma específica por referencia en el presente documento.

Dependiendo de las propiedades y las características deseadas de la dispersión y/o las composiciones de revestimiento que componen las dispersiones resultantes de la presente invención (por ejemplo, dureza del revestimiento, resistencia al rayado, estabilidad, o color), el experto en la materia reconocerá que en el proceso de la presente invención se pueden emplear mezclas de una o más partículas que tengan diferentes tamaños medios de partícula.

Las nanopartículas se pueden formar a partir de materiales seleccionados entre materiales inorgánicos poliméricos y no poliméricos, materiales orgánicos poliméricos y no poliméricos, materiales compuestos, y mezclas de cualquiera de los anteriores. Como se usa en el presente documento, "formado a partir de" representa lenguaje reivindicativo abierto, por ejemplo, "que comprende". Como tal, se pretende que una composición "formada a partir de" una lista de componentes enumerados sea una composición que comprenda al menos estos componentes enumerados, y pueda comprender además otros componentes no enumerados, durante la formación de la composición. Además, como se usa en el presente documento, se pretende que el término "polímero" incluya oligómeros, e incluya sin limitación tanto homopolímeros como copolímeros.

Como se usa en el presente documento, la expresión "material inorgánico polimérico" significa un material polimérico que tiene una unidad de repetición principal basada en un elemento o elementos distintos del carbono. Para más información, véase James Mark *et al.*, Inorganic Polymers, Prentice Hall Polymer Science and Engineering Series, (1992), en la página 5. Además, como se usa en el presente documento, la expresión "materiales orgánicos poliméricos" significa materiales poliméricos sintéticos, materiales poliméricos semisintéticos y materiales poliméricos naturales, todos los cuales tienen una unidad de repetición principal basada en el carbono.

Un "material orgánico", como se usa en el presente documento, significa compuestos que contienen carbono en los que el carbono está unido por lo general a sí mismo o a hidrógeno, y a menudo también a otros elementos, y excluye compuestos binarios tales como los óxidos de carbono, los carburos, disulfuro de carbono, etc.; compuestos ternarios tales como cianuros metálicos, carbonilos metálicos, fosgeno, sulfuro de carbonilo, etc.; y compuestos iónicos que contienen carbono tales como carbonatos metálicos, por ejemplo, carbonato de calcio y carbonato sódico. Véase R. Lewis, Sr., Hawley's Condensed Chemical Dictionary, (12^a Ed. 1993), en las páginas 761-762, y M. Silberberg, Chemistry The Molecular Nature of Matter and Change (1996), en la página 586.

Como se usa en el presente documento, la expresión "material inorgánico" significa cualquier material que no es un material orgánico.

Como se usa en el presente documento, la expresión "material compuesto" significa una combinación de dos o más materiales diferentes. Las partículas formadas a partir de materiales compuestos tienen generalmente una dureza en su superficie que es diferente de la dureza de las partes internas de la partícula bajo su superficie. Más específicamente, la superficie de la partícula se puede modificar de cualquier manera bien conocida en la técnica que incluye, pero no se limita a, cambio químico o físico de sus características superficiales usando técnicas conocidas en la técnica.

Por ejemplo, se puede formar una particular a partir de un material primario que está revestido, recubierto o encapsulado con uno o más materiales secundarios para formar una partícula compuesta que tiene una superficie más blanda. En otra realización alternativa más, las partículas formadas a partir de materiales compuestos se pueden formar a partir de un material primario que está revestido, recubierto o encapsulado con una forma diferente del material primario. Para más información sobre partículas útiles en la presente invención, véase G. Wypych, Handbook of Fillers, 2^a Ed. (1999) en las páginas 15-202.

Como se ha mencionado anteriormente, los materiales formados por nanopartículas útiles en los procesos de la presente invención pueden incluir cualquier material inorgánico de tamaño nanométrico conocido en la técnica. Se pueden formar partículas adecuadas a partir de materiales cerámicos, materiales metálicos, y mezclas de cualquiera de los anteriores. Ejemplos no limitantes de tales materiales cerámicos pueden comprender óxidos metálicos, óxidos metálicos mixtos, nitruros metálicos, carburos metálicos, sulfuros metálicos, silicatos metálicos, boruros metálicos, carbonatos metálicos, y mezclas de cualquiera de los anteriores. Algunos ejemplos específicos no limitantes de nitruros metálicos son, por ejemplo, nitruro de boro; algunos ejemplos específicos no limitantes de óxidos metálicos son, por ejemplo, óxido de cinc; algunos ejemplos no limitantes de óxidos metálicos mixtos adecuados incluyen silicatos de aluminio y silicatos de magnesio; algunos ejemplos no limitantes de sulfuros metálicos adecuados son, por ejemplo, disulfuro de molibdeno, disulfuro de tantalio, disulfuro de tungsteno, y disulfuro de cinc; algunos ejemplos no limitantes adecuados de silicatos metálicos son, por ejemplo, silicatos de aluminio y silicatos de magnesio tales como vermiculita.

En una realización de la presente invención los materiales formados por nanopartículas comprenden nanopartículas inorgánicas seleccionadas entre aluminio, bario, bismuto, boro, cadmio, calcio, cerio, cobalto, cobre, hierro, lantano, magnesio, manganeso, molibdeno, nitrógeno, oxígeno, fósforo, selenio, silicio, plata, azufre, estaño, titanio, tungsteno, vanadio, itrio, cinc, y circonio, incluyendo, cuando sea aplicable, óxidos de los mismos, nitruros de los mismos, fosfuros de los mismos, fosfatos de los mismos, seleniuros de los mismos, sulfuros de los mismos, sulfatos de los mismos, y mezclas de los mismos. Algunos ejemplos adecuados no limitantes de las micropartículas inorgánicas anteriores pueden incluir alúmina, sílice, dióxido de titanio, dióxido de cerio, dióxido de circonio, óxido de bismuto, óxido de magnesio, óxido de hierro, silicato de aluminio, carburo de boro, óxido de titanio dopado con nitrógeno, y seleniuro de cadmio.

Los materiales formados por nanopartículas pueden comprender, por ejemplo, un núcleo básicamente de un óxido inorgánico individual tal como sílice en forma coloidal, ahumada, o amorfa, alúmina o alúmina coloidal, dióxido de titanio, óxido de hierro, óxido de cesio, óxido de itrio, óxido de itrio coloidal, dióxido de circonio, por ejemplo, óxido de circonio coloidal o amorfo, y las mezclas de cualquiera de los anteriores; o un óxido inorgánico de un tipo tras lo cual se deposita un óxido orgánico de otro tipo.

Algunos materiales inorgánicos no poliméricos útiles en la formación de los materiales formados por nanopartículas de la presente invención pueden comprender materiales inorgánicos seleccionados entre grafito, metales, óxidos, carburos, nitruros, boruros, sulfuros, silicatos, carbonatos, sulfatos, e hidróxidos. Un ejemplo no limitante de un óxido inorgánico útil es óxido de cinc. Algunos ejemplos no limitantes de sulfuros inorgánicos adecuados incluyen disulfuro de molibdeno, disulfuro de tantalio, disulfuro de tungsteno, y disulfuro de cinc. Algunos ejemplos no limitantes de silicatos inorgánicos útiles incluyen silicatos de aluminio y silicatos de magnesio, tales como vermiculita. Algunos ejemplos no limitantes de metales adecuados incluyen molibdeno, platino, paladio, níquel, aluminio, cobre, oro, hierro, plata, aleaciones, y mezclas de cualquiera de los anteriores.

En una realización de la presente invención los materiales formados por nanopartículas se pueden seleccionar entre sílice ahumada, sílice amorfa, sílice coloidal, alúmina, alúmina coloidal, dióxido de titanio, óxido de hierro, óxido de cesio, óxido de itrio, óxido de itrio coloidal, dióxido de circonio, dióxido de circonio coloidal, y las mezclas de cualquiera de los anteriores. En otra realización de la presente invención los materiales formados por nanopartículas comprenden sílice coloidal. Como se ha desvelado anteriormente, estos materiales pueden tener la superficie tratada o sin tratar. Otros materiales formados por nanopartículas útiles incluyen sílices modificadas superficialmente tales como se describen en documento de Patente de Estados Unidos N° 5.853.809 de la columna 6, línea 51 a la columna 8, línea 43.

Como otra alternativa, se puede formar un material formado por nanopartículas a partir de un material primario que esta revestido, recubierto o encapsulado con uno o más materiales secundarios para formar un material compuesto que tiene una superficie más dura. Alternativamente, se puede formar un material formado por nanopartículas a partir de un material primario que está revestido, recubierto o encapsulado con una forma diferente del material primario para formar un material compuesto que tiene una superficie más dura.

En un ejemplo, y sin limitación de la presente invención, se puede proporcionar una nanopartícula inorgánica formada a partir de un material inorgánico tal como carburo de silicio o nitruro de aluminio con un revestimiento de sílice, carbonato o nanoarcilla para formar una partícula compuesta útil. En otro ejemplo no limitante, un agente de acoplamiento de silano con cadenas laterales alquilo puede interactuar con la superficie de una nanopartícula inorgánica formada a partir de un óxido inorgánico para proporcionar una partícula compuesta útil que tiene una superficie "más blanda". Otros ejemplos incluyen partículas de recubrimiento, encapsulado o revestimiento formadas a partir de materiales no poliméricos o poliméricos con materiales no poliméricos o poliméricos diferentes. Un ejemplo específico no limitante de tales nanopartículas compuestas es DUALITE™, que es una partícula polimérica sintética revestida con carbonato de calcio que está en el mercado en Pierce and Stevens Corporation de Buffalo, NY.

En una realización no limitantes de la invención, las nanopartículas pueden tener una estructura laminar. Las partículas que tienen una estructura laminar están compuestas por láminas o placas de átomos en disposición

hexagonal, con una unión fuerte dentro de la lámina y una unión de van der Waals débil entre las láminas, proporcionando baja resistencia a la cizalladura entre las láminas. Un ejemplo no limitante de una estructura laminar es una estructura cristalina hexagonal. También son útiles en la presente invención partículas sólidas inorgánicas que tienen una estructura laminar de fullereno (es decir, *buckyesfera*).

5 Algunos ejemplos no limitantes de materiales adecuados que tienen una estructura laminar que son útiles en la formación de las partículas de la presente invención incluyen nitruro de boro, grafito, dicalcogenuros metálicos, mica, talco, yeso, caolinita, calcita, yoduro de cadmio, sulfuro de plata y mezclas de los mismos. Algunos dicalcogenuros metálicos adecuados incluyen disulfuro de molibdeno, diseleniuro de molibdeno, disulfuro de tantalio, diseleniuro de tantalio, disulfuro de tungsteno, diseleniuro de tungsteno y mezclas de los mismos

10 Las nanopartículas se pueden formar a partir de materiales orgánicos no poliméricos. Algunos ejemplos no limitantes de materiales orgánicos no poliméricos útiles en la presente invención incluyen, pero no se limitan a, estearatos (tal como estearato de cinc y estearato de aluminio), diamante, negro de humo y estearamida. En una realización de la presente invención, los materiales formados por nanopartículas comprenden negro de humo.

15 Las nanopartículas se pueden formar a partir de materiales poliméricos inorgánicos. Algunos ejemplos no limitantes de materiales poliméricos inorgánicos útiles incluyen polifosfazenos, polisilanos, polisiloxanos, poligermanos, azufre polimérico, selenio polimérico, siliconas y las mezclas de cualquiera de los anteriores. Un ejemplo específico no limitante de una partícula formada a partir de un material polimérico inorgánico adecuada para su uso en la presente invención es Tospearl¹, que es una partícula formada a partir de siloxanos reticulados y está disponible en el mercado en Toshiba Silicones Company, Ltd. de Japón.

20 Las nanopartículas se pueden formar a partir de materiales orgánicos poliméricos sintéticos. Algunos ejemplos no limitantes de materiales orgánicos poliméricos incluyen, pero no se limitan a, materiales termoendurecibles y materiales termoplásticos como se discuten en el presente documento. Algunos ejemplos no limitantes de materiales termoplásticos adecuados incluyen poliésteres termoplásticos tales como tereftalato de polietileno, tereftalato de polibutileno y naftalato de polietileno, policarbonatos, poliolefinas tales como polietileno, polipropileno y poliisobuteno, polímeros acrílicos tales como copolímeros de estireno y un monómero de ácido acrílico y polímeros que contienen metacrilato, poliamidas, poliuretanos termoplásticos, polímeros de vinilo, y las mezclas de cualquiera de los anteriores.

25 Algunos ejemplos no limitantes de materiales termoendurecibles adecuados incluyen poliésteres termoendurecibles, ésteres de vinilo, materiales de epoxi, compuestos fenólicos, resinas aminoplast, poliuretanos termoendurecibles y mezclas de cualquiera de los anteriores. Un ejemplo específico no limitante de una partícula polimérica sintética formada a partir de un material de epoxi es una partícula de microgel de epoxi.

30 Las nanopartículas también pueden ser partículas huecas formadas a partir de materiales seleccionados entre materiales inorgánicos poliméricos y no poliméricos, materiales orgánicos poliméricos y no poliméricos, materiales compuestos y las mezclas de cualquiera de los anteriores. Anteriormente se han descrito algunos ejemplos no limitantes de materiales adecuados a partir de los que se pueden formar las partículas huecas.

35 Algunos materiales orgánicos útiles en la práctica de la presente invención pueden incluir pigmentos orgánicos, por ejemplo, pigmentos azoicos (monoazoicos, bisazoicos, β -Naftol, lacas de pigmentos azoicos de tipo sal de Naftol AS), benzoimidazolona, condensación bisazoica, isoindolinona, isoindolina), y policíclicos (ftalocianina, véase R. J. Perry "Applications for Cross-Linked Siloxane Particles" Chemtech, febrero de 1999 en las páginas 39-44, quinacridona, perileno, perinona, dicetopirrolo pirrol, tioíndigo, antraquinona (indantrona, antrapirimidina, flavantrona, pirantrona, antantrona, dioxazina, triarilcarbonio, quinoftalona)), y mezclas de cualquiera de los anteriores. En una realización de la presente invención, el material orgánico se selecciona entre perilenos, quinacridonas, ftalocianinas, isoindolinas, dioxazinas (es decir, trifenodioxazinas), 1,4-dicetopirrolpirroles, antrapirimidinas, antantronas, flavantronas, indantronas, perinonas, pirantronas, tioíndigos, 4,4'-diamino-1,1'-diantraquinonilo, así como los derivados sustituidos de los mismos, y mezclas de los mismos.

40 Los pigmentos de perileno que se usan en la práctica de la presente invención pueden estar sin sustituir o sustituidos. Los perilenos sustituidos pueden estar sustituidos en los átomos de nitrógeno del grupo imida, por ejemplo, y los sustituyentes pueden incluir un grupo alquilo de 1 a 10 átomos de carbono, un grupo alcoxi de 1 a 10 átomos de carbono y un halógeno (tal como cloro) o las combinaciones de los mismos. Los perilenos sustituidos pueden contener más de uno de cualquier sustituyente. Las diimidias y los dianhídridos del ácido perileno-3,4,9,10-tetracarboxílico son preferentes. Los perilenos en bruto se pueden preparar mediante métodos conocidos en la técnica. Por favor, revíse, W. Herbst y K. Hunger, Industrial Organic Pigments (Nueva York: VCH Publishers, Inc., 1993), páginas 9 y 467-475, H. Zollinger, Color Chemistry (VCH Verlagsgesellschaft, 1991), páginas 227-228 y 297-298, y M. A. Perkins, "Pyridines and Pyridones" en The Chemistry of Synthetic Dyes and Pigments, ed. H. A. Lubs (Malabar, Fla.: Robert E. Krieger Publishing Company, 1955), páginas 481-482.

65 Los pigmentos de ftalocianina, especialmente las ftalocianinas metálicas, se pueden usar en la práctica de la presente invención. Aunque las ftalocianinas de cobre están disponibles con mayor facilidad, también se pueden

usar otros pigmentos de ftalocianina que contienen metales, tales como los basados en cinc, cobalto, hierro, níquel y otros metales tales. También son adecuadas las ftalocianinas sin metales. Los pigmentos de ftalocianina pueden estar sin sustituir o parcialmente sustituidos, por ejemplo, con uno o más grupos alquilo (que tiene de 1 a 10 átomos de carbono), alcoxi (que tiene de 1 a 10 átomos de carbono), halógenos tales como cloro, u otros sustituyentes habituales de los pigmentos de ftalocianina. Las ftalocianinas se pueden preparar mediante cualquiera de diversos métodos conocidos en la técnica. Por lo general, se preparan mediante una reacción de anhídrido ftálico, ftalonitrilo, o derivados de los mismos, con un donador de metal, un donador de nitrógeno (tal como urea o el propio ftalonitrilo), y un catalizador opcional, preferentemente en un disolvente orgánico. Véase, por ejemplo, W. Herbst y K. Hunger, Industrial Organic Pigments (Nueva York: VCH Publishers, Inc., 1993), páginas 418-427, H. Zollinger, Color Chemistry (VCH Verlagsgesellschaft, 1991), páginas 101-104, y N. M. Bigelow y M. A. Perkins, "Phthalocyanine Pigments" en The Chemistry of Synthetic Dyes and Pigments, ed. H. A. Lubs (Malabar, Fla.: Robert E. Krieger Publishing Company, 1955), páginas 584- 587; véanse también los documentos de Patente de Estados Unidos con números 4.158.572, 4.257.951, y 5.175.282 y el documento de Patente Británica 1.502.884.

Los pigmentos de quinacridona, como se usan en el presente documento, incluyen quinacridonas sin sustituir o sustituidas (por ejemplo, con uno o más grupos alquilo, alcoxi, halógenos tales como cloro, o otros sustituyentes habituales de los pigmentos de quinacridona), y son adecuados para la práctica de la presente invención. Los pigmentos de quinacridona se pueden preparar mediante cualquiera de diversos métodos conocidos en la técnica pero se preparan preferentemente mediante cierre térmico de anillo de diversos precursores del ácido 2,5-dianilinoftaléico en presencia de ácido polifosfórico. Véase, por ejemplo, S. S. Labana y L. L. Labana, "Quinacridones" en Chemical Review, 67, 1-18 (1967), y los documentos de Patente de Estados Unidos con números 3.157.659, 3.256.285, 3.257.405, y 3.317.539.

Los pigmentos de isoindolina, que opcionalmente pueden estar simétrica o asimétricamente sustituidos, también son adecuados para la práctica de la presente invención y se pueden preparar mediante métodos conocidos en la técnica. Véase, por ejemplo, W. Herbst y K. Hunger, Industrial Organic Pigments (Nueva York: VCH Publishers, Inc., 1993), páginas 398-415. Un pigmento de isoindolina particularmente preferente, el Pigmento Amarillo 139, es un aducto simétrico de iminoisoindolina y precursores del ácido barbitúrico. Los pigmentos de dioxazina (es decir, trifenodioxazinas) también son pigmentos orgánicos adecuados y se pueden preparar mediante métodos conocidos en la técnica. Véase, por ejemplo, W. Herbst y K. Hunger, Industrial Organic Pigments (Nueva York: VCH Publishers, Inc., 1993), páginas 534-537.

También se pueden usar mezclas de cualquiera de los materiales formados por nanopartículas inorgánicas y/o los materiales formados por nanopartículas orgánicas descritos anteriormente.

Los materiales formados por nanopartículas útiles en cualquiera de las dispersiones acuosas de la presente invención pueden comprender materiales formados por nanopartículas que imparten color. La expresión "materiales formados por nanopartículas que imparten color" significa un material formado por nanopartículas que absorbe considerablemente algunas longitudes de onda de la luz visible, es decir, longitudes de onda que varían de 400 a 700 nm, más de lo que absorbe otras longitudes de onda en la región visible.

La selección exacta de los materiales formados por nanopartículas dependerá de la aplicación específica y de los requisitos de rendimiento de color de cualquier composición que comprenda la dispersión acuosa de la presente invención.

Los materiales formados por nanopartículas se pueden formar mediante cualquiera de diversos métodos conocidos en la técnica. En una realización, los materiales formados por nanopartículas se pueden preparar mediante pulverización y clasificación del material particulado seco. Por ejemplo, los pigmentos en bruto tal como cualquiera de los pigmentos inorgánicos u orgánicos discutidos anteriormente, se pueden moler con un medio de molienda que tenga un tamaño de partícula de menos de 0,5 milímetros (mm), o menos de 0,3 mm, o menos de 0,1 mm. Las partículas de pigmento se muelen por lo general hasta los tamaños del material formado por nanopartículas en un molino de alta energía en uno o más disolventes (agua, disolvente orgánico, o una mezcla de los dos), opcionalmente en presencia de un vehículo de molienda polimérico. Si fuera necesario, se puede incluir un dispersante, por ejemplo, (si fuera en disolvente orgánico) SOLSPERSE® 32000 o 32500 disponible en Lubrizol Corporation, o (si fuera en agua) SOLSPERSE® 27000, también disponible en Lubrizol Corporation. Otros métodos adecuados para producir los materiales formados por nanopartículas incluyen cristalización, precipitación, condensación en fase gaseosa, y desgaste químico (es decir, disolución parcial). Se debería observar que se puede emplear cualquier método conocido para producir los materiales formados por nanopartículas, con la condición de que se minimice la reaglomeración de los materiales formados por nanopartículas o se evite completamente.

Los materiales formados por nanopartículas pueden estar presentes en la dispersión acuosa de la presente invención en una cantidad de al menos un 0,1 por ciento en peso, o en una cantidad de al menos un 1 por ciento en peso, o en una cantidad de al menos un 15 por ciento en peso, o en una cantidad de al menos un 10 por ciento en peso basado en el peso total de los sólidos presentes en la dispersión. Además, los materiales formados por nanopartículas pueden estar presentes en la dispersión acuosa de la presente invención en una cantidad de hasta un 60 por ciento en peso, o hasta un 50 por ciento en peso, o en una cantidad de hasta un 40 por ciento en peso, o

en una cantidad de hasta un 35 por ciento en peso, basado en el peso total de los sólidos presentes en la dispersión. La cantidad de los materiales formados por nanopartículas presentes en la dispersión acuosa de la presente invención puede variar entre cualquier combinación de los valores enumerados, inclusive los valores enumerados.

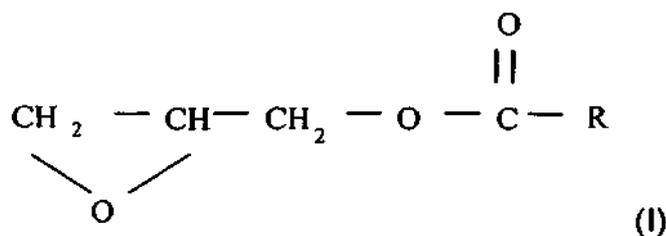
- 5 Como se ha mencionado anteriormente, de acuerdo con una realización de la presente invención, la dispersión acuosa se prepara por mezcla, opcionalmente en presencia de un medio acuoso, de los materiales formados por nanopartículas con una mezcla de uno o más monómeros insaturados polimerizables con uno o más polímeros como se ha definido anteriormente para formar una mezcla. La mezcla se somete a continuación a condiciones de alta tensión de cizalladura (descritas con mayor detalle posteriormente) en presencia de un medio acuoso para
10 convertir la mezcla en micropartículas. Los monómeros etilénicamente insaturados se polimerizan a continuación en condiciones de radicales libres como se describe posteriormente.

- Generalmente, el medio acuoso usado en cualquiera de los métodos de la presente invención es exclusivamente agua. Sin embargo, para algunos sistemas de monómeros y/o polímeros, puede ser deseable incluir también una
15 cantidad minoritaria de un disolvente orgánico inerte, por ejemplo para ayudar a disminuir la viscosidad del polímero que se va a dispersar. Por lo general, la cantidad de disolvente orgánico presente en la dispersión acuosa de la presente invención puede ser menos de un 20 por ciento en peso, o puede ser menos de un 10 por ciento en peso, o puede ser menos de un 5 por ciento en peso, y puede ser menos de un 2 por ciento en peso basado en el peso total de la dispersión. Por ejemplo, si la fase orgánica tiene una viscosidad de Brookfield mayor de 1000 centipoise
20 (1 Pa.s) a 25 °C o una viscosidad W de Gardner Holdt, se pueden usar algunos disolventes. Ejemplos de disolventes orgánicos adecuados que se pueden incorporar para este fin incluyen, pero no se limitan a, propilenglicol monobutil éter, etilenglicol monohexil éter, etilenglicol monobutil éter, n-butanol, alcohol bencílico, y alcoholes minerales.

- Cuando se incluyen, los monómeros polimerizables etilénicamente insaturados pueden incluir cualquiera de los
25 monómeros polimerizables etilénicamente insaturados, incluyendo monómeros de vinilo, conocidos en la técnica. Algunos ejemplos no limitantes de monómeros etilénicamente insaturados que contienen el grupo funcional ácido carboxílico incluyen ácido (met)acrílico, acrilato de beta-carboxietilo, ácido acriloxipropiónico, ácido crotónico, ácido fumárico, ésteres de monoalquilo del ácido fumárico, ácido maleico, ésteres de monoalquilo del ácido maleico, ácido itacónico, ésteres de monoalquilo del ácido itacónico y mezclas de los mismos. Como se usa en el presente
30 documento, se pretende que "(met)acrílico" y los términos derivados del mismo incluyan tanto acrílico como metacrílico.

- Algunos ejemplos no limitantes de otros monómeros etilénicamente insaturados sin grupos funcionales ácido carboxílico útiles incluyen ésteres de alquilo de ácidos (met)acrílicos, por ejemplo, (met)acrilato de etilo, (met)acrilato
35 de metilo, (met)acrilato de butilo, (met)acrilato de 2-etilhexilo, (met)acrilato de 2-hidroxi etilo, (met)acrilato de hidroxipropilo, (met)acrilato de hidroxibutilo, (met)acrilato de isobornilo, (met)acrilato de laurilo, y di(met)acrilato de etilenglicol; compuestos aromáticos de vinilo tales como estireno y vinil tolueno; (met)acrilamidas tales como N-butoximetil acrilamida; acrilonitrilos; ésteres de dialquilo de los ácidos maleico y fumárico; haluros de vinilo y vinilideno; acetato de vinilo; vinil éteres; alil éteres; alcoholes alílicos; derivados de los mismos y mezclas de los
40 mismos.

- Los monómeros etilénicamente insaturados también pueden incluir monómeros etilénicamente insaturados con la funcionalidad beta-hidroxi éster, tales como los obtenidos a partir de la reacción de un monómero etilénicamente insaturado con la funcionalidad ácido tal como un ácido monocarboxílico, por ejemplo, ácido acrílico, y un compuesto
45 de epoxi que no participa en la polimerización iniciada por radicales libres con el monómero de ácido insaturado. Algunos ejemplos de tales compuestos de epoxi son glicidil éteres y ésteres de glicidilo. Glicidil éteres adecuados incluyen glicidil éteres de alcoholes y fenoles tales como butil glicidil éter, octil glicidil éter, fenil glicidil éter y similares. Los compuestos de epoxi preferentes incluyen los que tienen la siguiente estructura (I):



- 50 donde R es un radical hidrocarburo que contiene de 4 a 26 átomos de carbono. Ésteres de glicidilo adecuados incluyen los que están disponibles en el mercado en Shell Chemical Company con el nombre comercial CARDURA E y en Exxon Chemical Company con el nombre comercial GLYDEXX-10. Alternativamente, los monómeros con la funcionalidad beta-hidroxi éster se pueden preparar a partir de un monómero etilénicamente insaturado con la
55 funcionalidad epoxi, por ejemplo (met)acrilato de glicidilo y alil glicidil éter, y un ácido carboxílico saturado, tal como

un ácido monocarboxílico saturado, por ejemplo ácido isoesteárico.

Como se ha mencionado anteriormente, los materiales formados por nanopartículas se mezclan además con uno o más polímeros. En una realización de la presente invención, el polímero puede comprender uno o más polímeros seleccionados entre polímeros acrílicos, polímeros de poliuretano, polímeros de poliéster, polímeros de poliéter, polímeros basados en silicio, copolímeros de los mismos, y mezclas de los mismos.

Los polímeros acrílicos adecuados pueden incluir copolímeros de cualquiera de los monómeros etilénicamente insaturados y/o de vinilo que se han discutido anteriormente. Por ejemplo, el polímero acrílico puede ser un copolímero de ácido acrílico o ácido metacrílico, o ésteres de hidroxialquilo de ácido acrílico o metacrílico, tales como metacrilato de hidroxietilo o acrilato de hidroxipropilo, con uno o más de otros monómeros polimerizables etilénicamente insaturados tales como ésteres de alquilo de ácido acrílico incluyendo metacrilato de metilo y acrilato de 2-etilhexilo, y compuestos aromáticos de vinilo tales como estireno, alfa-metil estireno y vinil tolueno.

Los expertos en la materia de la síntesis de polímeros conocen bien los métodos adecuados para homo y copolimerizar monómeros etilénicamente insaturados y/o otros monómeros polimerizables adicionales y preformar polímeros y no se cree necesaria una discusión adicional de los mismos a la vista de la presente divulgación. Por ejemplo, la polimerización de los monómeros etilénicamente insaturados puede realizarse en bruto, en solución de disolvente acuoso u orgánico tal como benceno o n-hexano, en emulsión, o en dispersión acuosa. Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology, Vol. 1 (1963) en la página 305. La polimerización se puede efectuar por medio de un sistema iniciador adecuado, incluyendo iniciadores por radicales libres tales como peróxido de benzoílo o azobisisobutironitrilo, iniciación aniónica e iniciación organometálica. El peso molecular se puede controlar mediante la selección del disolvente o el medio de polimerización, la concentración del iniciador o del monómero, la temperatura, y el uso de agentes de transferencia de cadena. Si fuera necesaria información adicional, tales métodos de polimerización se desvelan en Kirk-Othmer, Vol. 1 en las páginas 203-205, 259-297 y 305-307.

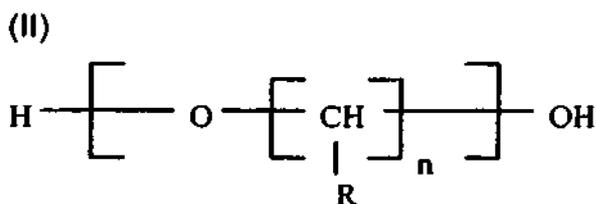
Además de los polímeros acrílicos, los polímeros adecuados para su uso en la dispersión acuosa de la presente invención también pueden incluir un polímero u oligómero de poliéster. Tales polímeros se pueden preparar de una forma conocida mediante condensación de alcoholes polihídricos y ácidos policarboxílicos. Los alcoholes polihídricos adecuados incluyen etilenglicol, neopentilglicol, trimetilolpropano y pentaeritritol. Los ácidos policarboxílicos adecuados pueden incluir ácido adípico, ácido 1,4-ciclohexildicarboxílico y ácido hexahidroftálico. Además de los ácidos policarboxílicos mencionados anteriormente, se pueden usar equivalentes funcionales de los ácidos tales como anhídridos cuando estos existen o ésteres de alquilo inferior de los ácidos tales como ésteres de metilo. Además, se pueden usar pequeñas cantidades de ácidos monocarboxílicos tales como ácido esteárico. Por ejemplo, los oligómeros de poliéster que contienen hidroxilo se pueden preparar por reacción de un anhídrido de un ácido dicarboxílico tal como anhídrido hexahidroftálico con un diol tal como neopentilglicol en una proporción molar 1:2. Los polímeros de poliéster adecuados se pueden preparar, si se desea, de un modo tal que contengan grupos terminales libres hidroxilo y/o carboxilo.

Si se desea, se pueden usar ácidos grasos de aceites secantes adecuados que incluyen los obtenidos a partir de aceite de linaza, aceite de haba de soja, *talloil*, aceite de ricino deshidratado o aceite de tung.

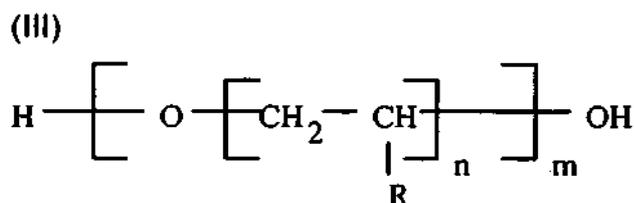
También son adecuados los polímeros de poliuretano, tales como cualquier polímero de poliuretano conocido en la técnica. En una realización, el polímero de poliuretano contiene grupos terminales isocianato o hidroxilo. Tales poliuretano poliols o poliuretanos terminados en NCO son los preparados por reacción de poliols incluyendo poliols poliméricos con poliisocianatos. Grupos terminales isocianato o amina primaria o secundaria que contienen poliurea que se pueden usar son los preparados por reacción de poliaminas incluyendo poliaminas poliméricas con poliisocianatos. Se ajusta la proporción equivalente de hidroxilo/isocianato o amina/isocianato y se seleccionan las condiciones de reacción para obtener el grupo terminal deseado. Algunos ejemplos de poliisocianatos adecuados son los que se describen en el documento de Patente de Estados Unidos N° 4.046.729 de la columna 5, línea 26 a la columna 6, línea 28. Algunos ejemplos de poliols adecuados son los que se describen en el documento de Patente de Estados Unidos N° 4.046.729 de la columna 7, línea 52 a la columna 10, línea 35. Algunos ejemplos de poliaminas adecuadas son las que se describen en el documento de Patente de Estados Unidos N° 4.046.729 de la columna 6, línea 61 a la columna 7, línea 32 y en el documento de Patente de Estados Unidos N° 3.799.854 en la columna 3, líneas 13 a 50.

Otros polímeros útiles pueden incluir poliamidas, tales como acrilamida, metacrilamida, N-alquilacrilamidas y N-alquilmetacrilamidas.

También se pueden usar poliéteres para preparar la dispersión acuosa de la presente invención. Algunos ejemplos de polímeros de poliéter pueden incluir, por ejemplo, poliols de poliéter tales como polialquilén éter poliols que tienen las siguientes fórmulas estructurales (II) o (III):



o



5

donde el sustituyente R es hidrógeno o un grupo alquilo inferior que contiene de 1 a 5 átomos de carbono incluyendo sustituyentes mixtos, y n tiene un valor que varía por lo general de 2 a 6 y m tiene un valor que varía de 8 a 100 o superior. Polialquilén éter polioles a modo de ejemplo incluyen poli(oxitrametilén) glicoles, poli(oxitetraetilén) glicoles, poli(oxi-1,2-propilén) glicoles, y poli(oxi-1,2-butilén) glicoles.

10

También son útiles los poliéter polioles formados a partir de la oxialquilación de diversos polioles, por ejemplo, glicoles tales como etilenglicol, 1,6-hexanodiol, bisfenol A, y similares, u otros polioles superiores tales como trimetilolpropano, pentaeritritol, y similares. Los polioles de funcionalidad superior que se pueden utilizar como se ha indicado se pueden preparar, por ejemplo, mediante oxialquilación de compuestos tales como sacarosa o sorbitol. Un método de oxialquilación utilizado habitualmente es la reacción de un poliol con un óxido de alqueno, por ejemplo, óxido de propileno o etileno, en presencia de un catalizador ácido o básico. Ejemplos específicos de poliéteres incluyen los comercializados con los nombres TERATHANE y TERACOL, disponibles en E. I. Du Pont de Nemours & Company, Inc.

15

20

Como se ha mencionado anteriormente, los polímeros útiles en la preparación de la dispersión acuosa de la presente invención pueden incluir un polímero basado el silicio. Como se usa en el presente documento, "polímeros basados en silicio" significa un polímero que comprende una o más unidades -SiO- en la cadena principal. Tales polímeros basados en silicio pueden incluir polímeros híbridos, tales como los que comprenden bloques poliméricos orgánicos con una o más unidades -SiO- en la cadena principal.

25

Los polímeros que son útiles en la preparación de la dispersión acuosa de la presente invención tienen un peso molecular promedio en peso (Mw) que varía de 1000 a 20000, o de 1500 a 15000, o de 2000 a 12000 según se determina mediante cromatografía de permeación en gel usando un patrón de poliestireno. Los polímeros adecuados para su uso en la preparación de las dispersiones acuosas de la presente invención pueden ser termoendurecibles o termoplásticos.

30

Los polímeros útiles en la preparación de la dispersión acuosa de micropartículas de la presente invención también pueden incluir uno o más materiales denominados por lo general agentes de reticulación. Tales materiales pueden incluir poliisocianatos bloqueados, que son útiles para reticular materiales que contienen grupos funcionales hidroxilo y/o amina y/o resinas aminoplast.

35

Los poliisocianatos, si se usan, son habitualmente poliisocianatos "bloqueados" reversiblemente. Algunos ejemplos de poliisocianatos adecuados que se pueden utilizar en el presente documento incluyen poliisocianatos (ciclo)alifáticos bloqueados reversiblemente que contienen grupos biuret y/o isocianurato, que también pueden contener opcionalmente grupos alofanato. Ejemplos específicos de tales poliisocianatos incluyen diisocianato de 1,6-hexametileno, 1-isocianato-3,3,5-trimetil-5-isocianatometilciclohexano (es decir, diisocianato de isofoforona), 2,4- y/o 2,6-diisocianato-1-metilciclohexano (diisocianato de tolueno hidrogenado) y 4,4'-diisocianatodieciclohexilmetano. Tales poliisocianatos bloqueados reversiblemente se preparan por lo general bloqueando reversiblemente los poliisocianatos descritos anteriormente con agentes bloqueantes de una forma bien conocida por los expertos en la materia.

40

45

Como se usa en el presente documento, el término "bloqueado" o la expresión "bloqueado reversiblemente" pretende indicar que los agentes bloqueantes se desbloquean o se disocian a temperaturas elevadas, es decir, temperaturas que varían de 40 °C a 200 °C. Algunos ejemplos de agentes bloqueantes adecuados pueden incluir

50

alcoholes alifáticos inferiores tales como metanol, oximas tales como metil etil cetoxima y lactamas tales como caprolactama. Otros agentes bloqueantes adecuados incluyen 1,2,4-triazol, dimetil-1,2,4-triazol, 3,5-dimetilpirazol e imidazol. También se pueden usar las mezclas de los agentes bloqueantes mencionados anteriormente. En una realización preferente de la invención, el agente de reticulación básicamente hidrofóbico (2) comprende el isocianurato de diisocianato de 1,6-hexametileno que se ha bloqueado reversiblemente con 3,5-dimetilpirazol.

Las resinas aminoplast se basan en los productos de condensación del formaldehído, con una sustancia que porta el grupo amino o amido. Los productos de condensación obtenidos a partir de la reacción de alcoholes y formaldehído con melamina, urea o benzoguanamina son los más comunes y preferentes en el presente documento. Sin embargo, también se pueden emplear los productos de condensación de otras aminas y amidas, por ejemplo, condensados de aldehído de triazinas, diazinas, triazoles, guanadinas, guanaminas y derivados sustituidos con alquilo y arilo de tales compuestos, incluyendo ureas sustituidas con alquilo y arilo y melaminas sustituidas con alquilo y arilo. Algunos ejemplos de tales compuestos son N,N'-dimetilurea, benzourea, diciandiamida, formaguanamina, acetoguanamina, glicolurilo, amelina, 2-cloro-4,6-diamino-1,3,5-triazina, 6-metil-2,4-diamino-1,3,5-triazina, 3,5-diaminotriazol, triaminopirimidina, 2-mercapto-4,6-diaminopirimidina, 3,4,6-tris(etilamino)-1,3,5 triazina, y similares. Aunque el aldehído empleado es formaldehído en la mayoría de las ocasiones, se pueden obtener otros productos de condensación similares a partir de otros aldehídos, tales como acetaldehído, crotonaldehído, acroleína, benzaldehído, furfural, glioxal y similares.

Las resinas aminoplast contienen habitualmente metilol u otros grupos alquilol, y en la mayoría de las ocasiones al menos una parte de estos grupos alquilol está eterificado por reacción con un alcohol para proporcionar resinas solubles en disolventes orgánicos. Se puede emplear cualquier alcohol monohídrico para este fin, incluyendo alcoholes tales como metanol, etanol, propanol, butanol, pentanol, hexanol, heptanol y otros, así como alcohol bencílico y otros alcoholes aromáticos, alcoholes cíclicos tales como ciclohexanol, monoéteres de glicoles, y alcoholes sustituidos con halógenos o con otra sustitución, tales como 3-cloropropanol y butoxietanol. Las resinas aminoplast empleadas habitualmente se alquilan básicamente con metanol o butanol. Algunas resinas aminoplast adecuadas están disponibles, por ejemplo, con el nombre comercial CYMEL® en Cytec Industries, Inc.

Los materiales formados por nanopartículas se mezclan, opcionalmente en presencia de un medio acuoso, con una mezcla de uno o más de los monómeros polimerizables etilénicamente insaturados descritos anteriormente, y uno o más de los polímeros descritos anteriormente. De forma análoga, si se desea, se pueden usar mezclas de los poliisocianatos y las resinas aminoplast mencionados anteriormente, así como mezclas de uno o ambos de estos materiales con los uno o más polímeros y/o los uno o más monómeros etilénicamente insaturados descritos anteriormente.

En una realización de la presente invención, la dispersión acuosa de micropartículas de la presente invención comprende micropartículas compuestas que tienen una primera fase que comprende los uno o más monómeros y/o los uno o más polímeros descritos anteriormente (y, si se usa, disolvente orgánico), y una segunda fase que comprende los materiales formados por nanopartículas. La segunda fase que comprende los materiales formados por nanopartículas puede comprender cualquiera de los materiales formados por nanopartículas orgánicos y/o inorgánicos mencionados anteriormente.

Los uno o más monómeros y/o los uno o más polímeros pueden estar presentes en la dispersión en una cantidad de al menos un 10 por ciento en peso, o pueden estar presentes en una cantidad de al menos un 20 por ciento en peso, y pueden estar presentes en una cantidad de al menos un 30 por ciento en peso basado en el peso total de los sólidos presentes en la dispersión. Además, los uno o más monómeros y/o los uno o más polímeros pueden estar presentes en la dispersión en una cantidad de hasta un 60 por ciento en peso, y pueden estar presentes en una cantidad de hasta un 70 por ciento en peso, y pueden estar presentes en una cantidad de hasta un 80 por ciento en peso, basado en el peso total de los sólidos presentes en la dispersión. La cantidad de los uno o más monómeros y/o los uno o más polímeros presente en la dispersión puede variar entre cualquier combinación de estos valores inclusive los intervalos enumerados.

Como se ha discutido anteriormente, los métodos conocidos para preparar partículas compuestas que imparten color emplean convencionalmente técnicas de polimerización en emulsión mediante las que se polimerizan los monómeros en presencia de partículas de tamaño nanométrico y/o partículas que imparten color para formar una dispersión estable de micropartículas compuestas. Generalmente, tales monómeros pueden comprender niveles relativamente altos de monómeros hidrofílicos, por ejemplo monómeros que contienen el grupo ácido carboxílico, así como niveles relativamente altos de tensioactivos o dispersantes hidrofílicos. La naturaleza hidrofílica de tal dispersión, si se incluye en una composición de revestimiento, puede afectar adversamente a la resistencia a la humedad o puede impartir una sensibilidad al agua indeseable. La dispersión acuosa de micropartículas que comprenden materiales formados por nanopartículas de la presente invención puede minimizar o eliminar completamente los efectos negativos mencionados anteriormente debido a que el sistema aglutinante (es decir, polímero y tensioactivo, si lo hubiera) tiene por lo general un índice ácido menor o igual que 40 mg de KOH/gramo de sistema aglutinante, o menor o igual que 30 mg de KOH/gramo de sistema aglutinante, o menor o igual que 20 mg de KOH/gramo de sistema aglutinante.

En el método para preparar la dispersión acuosa de micropartículas de la presente invención, después de que se hayan mezclado los materiales formados por nanopartículas con los uno o más monómeros polimerizables y/o los uno o más polímeros como se ha discutido anteriormente, la mezcla se somete a condiciones de alta tensión de cizalladura para convertir la mezcla en micropartículas. La alta tensión de cizalladura se puede conseguir mediante cualquiera de las técnicas de alta tensión de cizalladura conocidas en la técnica.

Como se usa en el presente documento, la expresión "condiciones de alta tensión de cizalladura" pretende incluir no solo técnicas de alta tensión, tales como las técnicas de impacto líquido-líquido que se discuten con detalle posteriormente, sino también cizalladura a alta velocidad mediante medios mecánicos. Se debería entender que, si se desea, se puede utilizar cualquier modo de aplicar tensión a la mezcla siempre que se aplique suficiente tensión para conseguir la conversión de la mezcla en micropartículas y la distribución de tamaño de partícula requerida.

La mezcla se puede someter a la tensión apropiada mediante el uso de un emulsionador MICROFLUIDIZER® que está disponible en Microfluidics Corporation en Newton, Massachusetts. El emulsionador por impacto a alta presión MICROFLUIDIZER® se describe con detalle en documento de Patente de Estados Unidos N° 4.533.254. El dispositivo consiste en una bomba de alta presión (hasta aproximadamente $1,4 \times 10^5$ kPa (20000 psi)) y una cámara de interacción en la que tiene lugar la emulsión. La bomba impulsa la mezcla, por lo general en medio acuoso, a la cámara donde se divide en al menos dos corrientes que pasan a una velocidad muy alta a través de al menos dos aberturas y colisionan, dando como resultado la formación de partículas pequeñas, es decir, la mezcla se "convierte en partículas". Generalmente, la mezcla previa a la emulsión se pasa a través del emulsionador a una presión entre aproximadamente $3,4 \times 10^4$ y aproximadamente 1×10^5 kPa (5000 y 15000 psi). Los múltiples pasos pueden dar como resultado un tamaño medio de partícula menor y un intervalo más reducido para la distribución del tamaño de partícula. Cuando se usa el emulsionador MICROFLUIDIZER® mencionado anteriormente, la tensión se aplica mediante impacto líquido-líquido como se ha descrito. Como se ha mencionado anteriormente, se pueden utilizar otros modos de aplicar tensión a la mezcla previa a la emulsión siempre que se aplique una tensión suficiente que consiga la distribución del tamaño de partícula requerida. Por ejemplo, una forma alternativa de aplicar tensión sería el uso de energía ultrasónica.

La tensión se describe como fuerza por unidad de área. Aunque no se entiende completamente el mecanismo preciso mediante el que el emulsionador MICROFLUIDIZER® ejerce una tensión sobre la mezcla previa a la emulsión para convertirla en partículas, se plantea la teoría de que la tensión se ejerce de más de un modo. Se cree que un modo en el que se ejerce tensión es mediante cizalladura, es decir, la fuerza es tal que una capa o plano se mueve de forma paralela a un plano paralelo adyacente. La tensión también se puede ejercer desde todos los lados en forma de una tensión de compresión volumétrica. En este caso se podría ejercer la tensión sin ninguna cizalladura. Otra manera de producir una tensión intensa es por cavitación. La cavitación se produce cuando la presión dentro de un líquido se reduce lo suficiente para causar vaporización. La formación y el colapso de las burbujas de vapor se producen violentamente durante un corto periodo de tiempo y produce una tensión intensa. Aunque no se pretende quedar unido a ninguna teoría en particular, se cree que tanto la cizalladura como la cavitación contribuyen a producir la tensión que convierte en partículas la mezcla previa a la emulsión.

Como se ha discutido anteriormente, en diversas realizaciones de la presente invención, los materiales formados por nanopartículas se mezclan con uno o más monómeros polimerizables etilénicamente insaturados y uno o más polímeros. Los monómeros polimerizables etilénicamente insaturados y los polímeros se mezclan con los materiales formados por nanopartículas, opcionalmente en presencia de un medio acuoso, para formar una mezcla previa a la emulsión. La mezcla previa a la emulsión se somete a continuación a condiciones de tensión elevada en presencia de un medio acuoso como se ha descrito anteriormente para convertir en partículas la mezcla formando de ese modo micropartículas dispersas en el medio acuoso. Las especies polimerizables de cada partícula se polimerizan posteriormente (es decir, el polímero en forma *in situ*, en condiciones de polimerización por radicales libres adecuadas como se describe posteriormente) en condiciones suficientes para producir micropartículas compuestas (que tienen cada una una primera fase orgánica o polimérica, y una segunda fase formada por nanopartículas) que se dispersan de forma estable en el medio acuoso.

En algunos casos, puede estar presente un tensioactivo o dispersante para estabilizar la dispersión. El tensioactivo está presente habitualmente cuando el componente orgánico al que se ha hecho referencia anteriormente se mezcla en el medio acuoso antes de la conversión en micropartículas. Alternativamente, se puede introducir el tensioactivo en el medio en un punto justo después de que se hayan formado las micropartículas.

Los tensioactivos aniónicos, catiónicos y no iónicos son adecuados para su uso en la preparación de las dispersiones acuosas de la presente invención. En una realización de la presente invención, el tensioactivo comprende un tensioactivo aniónico. También son adecuados para su uso en el presente documento otros materiales bien conocidos por los expertos en la materia. Generalmente, se usan conjuntamente tensioactivos tanto iónicos como no iónicos y la cantidad de tensioactivo puede variar de un 1 por ciento a un 10 por ciento, por lo general menos de un 2 por ciento basado en los sólidos totales presentes en la dispersión acuosa.

Se debería entender que para los fines de la presente invención, la cantidad de tensioactivo necesaria para producir una dispersión estable de micropartículas a menudo se puede minimizar mediante el uso de otros ingredientes que

facilitan la estabilidad de la dispersión. Por ejemplo, un polímero que contiene la funcionalidad ácido que se pueda neutralizar con una amina para formar un polímero dispersable en agua se puede usar para dispersar otros ingredientes incluyendo los materiales formados por nanopartículas.

5 Con el fin de llevar a cabo la polimerización de los monómeros etilénicamente insaturados en presencia de los materiales formados por nanopartículas (y del polímero, cuando se usa), por lo general está presente un iniciador de radicales libres. Se pueden usar iniciadores tanto solubles en agua como solubles en aceite. Algunos ejemplos de iniciadores solubles en agua incluyen peroxidisulfato de amonio, peroxidisulfato potásico y peróxido de hidrógeno. Algunos ejemplos de iniciadores solubles en aceite incluyen hidroperóxido de t-butilo, peróxido de dilaurilo y 2,2'-

10 azo-bis(isobutironitrilo). Generalmente, la reacción se lleva a cabo a una temperatura que varía de 20 °C a 80 °C. La polimerización se puede llevar a cabo en un proceso discontinuo o continuo. La cantidad de tiempo necesaria para llevar a cabo la polimerización puede variar de 10 minutos a 6 horas, con la condición de que el tiempo sea suficiente para formar un polímero *in situ* a partir de los uno o más monómeros etilénicamente insaturados.

15 Una vez se han formado las micropartículas y el proceso de polimerización, si lo hubiera, se ha completado, el producto resultante es una dispersión estable de micropartículas en un medio acuoso que puede contener cierta cantidad de disolvente orgánico. Se puede retirar una parte o la totalidad del disolvente orgánico a través de destilación a presión reducida a una temperatura, por ejemplo, de menos de 40 °C. Como se usa en el presente documento, por referencia a cualquiera de las dispersiones acuosas de micropartículas de la presente invención,

20 "dispersión estable" o "dispersado de forma estable" significa que las micropartículas ni sedimentan ni coagulan ni floculan del medio acuoso después de un periodo de reposo.

Como se ha indicado anteriormente, un aspecto de cualquier dispersión de micropartículas de materiales formados por nanopartículas de la presente invención como se han descrito anteriormente o se describen posteriormente es que el tamaño de partícula es uniformemente pequeño. Generalmente, es deseable que la dispersión de micropartículas tenga un tamaño medio de partícula de menos de 300 nanómetros y un tamaño máximo de partícula de menos de 500 nanómetros. Son posibles tamaños mayores si la dispersión contiene material estabilizante adicional, tal como un coloide protector, o si la viscosidad de la dispersión aumenta. Obviamente, las dispersiones de micropartículas que contienen materiales formados por nanopartículas densos tienen una mayor tendencia a sedimentar que las dispersiones de micropartículas del mismo tamaño pero densidad inferior y de ese modo pueden requerir material estabilizante adicional.

25

30

En los métodos de la presente invención, los materiales formados por nanopartículas dispersados tienen por lo general una turbidez máxima de un 10 % o, en algunas realizaciones, una turbidez máxima de un 5 % o, en algunas realizaciones, una turbidez máxima de un 1 % o, en otras realizaciones, una turbidez máxima de un 0,5 %. Como se usa en el presente documento, "turbidez" se refiere a una medida de la transparencia de un material según se determina mediante la norma ASTM D1003.

35

Los valores de turbidez para las nanopartículas que se describen en el presente documento se determinan teniendo en primer lugar las nanopartículas dispersas en un líquido (tal como agua, disolvente orgánico, y/o un dispersante, como se describe en el presente documento) y midiendo a continuación estas dispersiones diluidas en un disolvente, por ejemplo, acetato de butilo, usando un instrumento Byk-Gardner TCS (The Color Sphere) que tiene una longitud de paso de célula de 500 micrómetros. Debido a que el % de turbidez de una muestra líquida depende de la concentración, el % de turbidez como se usa en el presente documento se informa como una transmitancia de aproximadamente un 15 % aproximadamente un 20 % en la longitud de onda de absorbancia máxima. Se puede conseguir una turbidez aceptable para partículas relativamente grandes cuando la diferencia en el índice de refracción entre las partículas y el medio circundante es baja. Por el contrario, para partículas más pequeñas, mayores diferencias del índice de refracción entre la partícula y el medio circundante pueden proporcionar una turbidez aceptable.

40

45

50

Generalmente, para conseguir la turbidez deseada (dispersión mínima) de no más de un 10 %, las nanopartículas tienen por lo general un tamaño medio de partícula principal de no más de 300 nm, o no más de 200 nm, o no más de 150 nm. Por lo tanto, en ciertas realizaciones, las nanopartículas que se usan en los métodos de la presente invención tienen tal tamaño de partícula principal.

55

En una realización, la presente invención se refiere a una dispersión acuosa de micropartículas que comprenden materiales formados por nanopartículas preparados mediante cualquiera de los métodos descritos anteriormente, o cualquiera de los métodos alternativos que se describen posteriormente en el presente documento.

60 En una realización más, la presente invención se refiere a una composición de revestimiento que comprende una dispersión acuosa de micropartículas que comprenden materiales formados por nanopartículas, donde la dispersión acuosa de micropartículas se prepara mediante cualquiera de los métodos descritos anteriormente o mediante cualquiera de los métodos alternativos que se describen posteriormente en el presente documento.

65 Tales composiciones de revestimiento pueden ser composiciones termoplásticas o composiciones termoendurecibles (es decir) curables. Como se usa en el presente documento en la memoria descriptiva y en las

reivindicaciones, "material termoendurecible" o "composición termoendurecible" significa el material o composición que se "endurece" irreversiblemente después de curado o reticulación, en el que las cadenas de polímero de los componentes poliméricos están unidas conjuntamente mediante enlaces covalentes. Esta propiedad se asocia habitualmente con una reacción de reticulación de los constituyentes de la composición inducida a menudo, por ejemplo, por calor o radiación. Hawley, Gessner G., The Condensed Chemical Dictionary, novena edición, página 856; Surface Coatings, vol. 2, Oil and Colour Chemists' Association, Australia, TAFE Educational Books (1974). Una vez se ha curado o reticulado, un material o composición termoendurecible no se fundirá después de la aplicación de calor y será insoluble en disolventes. Por el contrario, un "material termoplástico" o "composición termoplástica" comprende componentes poliméricos que no están unidos mediante enlaces covalentes y de ese modo pueden convertirse en un fluido líquido tras calentamiento y son solubles en disolventes. Saunders, K.J., Organic Polymer Chemistry, pp. 41-42, Chapman and Hall, Londres (1973).

Se debería entender que cualquiera de las dispersiones acuosas de micropartículas que comprenden materiales formados por nanopartículas de la presente invención puede representar el componente de formación de película principal de tales composiciones de revestimiento o, alternativamente, la dispersión acuosa puede representar solo uno de los componentes de la composición de revestimiento. Por ejemplo, además de la dispersión acuosa de la presente invención, tales composiciones de revestimiento también pueden incluir un sistema aglutinante resinoso que comprende uno o más polímeros formadores de película que pueden incluir o no incluir grupos funcionales reactivos y/o, si fuera apropiado, un agente de reticulación que tiene grupos funcionales reactivos con los del polímero formador de película. Como se ha mencionado anteriormente, los uno o más polímeros y/o los uno o más polímeros formados *in situ* a través de polimerización de los uno o más monómeros usados en la preparación de las micropartículas pueden contener grupos funcionales reactivos. Tales polímeros que tienen grupos reactivos están disponibles para la reacción con un agente de reticulación, por ejemplo, con un aminoplast o un poliisocianato incluido en la fase orgánica de la micropartículas, o para la reacción con cualquiera de los componentes de reticulación, es decir, agentes de curado (descritos en el presente documento) que comprende la composición de revestimiento.

Estas composiciones de revestimiento se pueden usar en diversas aplicaciones, por ejemplo, en composiciones de revestimiento para automoción, composiciones de retoque para automoción, revestimientos industriales, revestimientos arquitectónicos, electrorrevestimientos, revestimientos de polvo, revestimientos de bobinas, y revestimientos aeroespaciales.

Se debería entender que la cantidad de la dispersión acuosa de micropartículas que comprenden materiales formados por nanopartículas presente en las composiciones de revestimiento puede variar ampliamente dependiendo de diversos factores, por ejemplo, el color final deseado, el método de curado que se va a usar, las propiedades de rendimiento del revestimiento deseadas, etc. Por ejemplo, la dispersión acuosa de micropartículas que comprenden materiales formados por nanopartículas puede estar presente en la composición de revestimiento que en una cantidad tan baja como un 0,05 por ciento en peso (por ejemplo, cuando se usa como una pasta de tinte de pigmento), y tan alta como un 100 por ciento en peso (por ejemplo, cuando se usa como la propia composición de revestimiento).

Además de la dispersión acuosa de micropartículas que comprenden materiales formados por nanopartículas, la composición de revestimiento de la presente invención puede comprender uno o más polímeros formadores de película. Polímeros formadores de película adecuados para este uso en la composición de revestimiento pueden incluir, por ejemplo, cualquiera de los polímeros que se han discutido anteriormente con respecto a la dispersión acuosa de micropartículas.

En una realización de la presente invención, el polímero formador de película comprende grupos funcionales reactivos y es adecuado para su uso en una composición de revestimiento curable. Tales polímeros se usan por lo general junto con un agente de curado, y pueden incluir, por ejemplo, copolímeros acrílicos que contienen grupos hidroxilo, epoxi, carbamato, amino o ácido carboxílico; polímeros y oligómeros de poliéster que contienen hidroxilo o ácido carboxílico; y polímeros de poliuretano que contienen isocianato o hidroxilo, o poliureas que contienen amina o isocianato que pueden aumentar la velocidad de curado, la apariencia y otras propiedades físicas del revestimiento curado.

Los agentes de curado adecuados para su uso en la composición de revestimiento curable de la presente invención pueden incluir resinas aminoplast y resinas fenoplast y las mezclas de las mismas, como agentes de curado para materiales que contienen grupos funcionales OH, COOH, amida, y carbamato. Algunos ejemplos de resinas aminoplast y fenoplast adecuadas como agentes de curado en las composiciones curables de la presente invención pueden incluir cualquiera de los que se han descrito anteriormente o los que se describen en el documento de Patente de Estados Unidos N° 3.919.351 de la col. 5, línea 22 a la col. 6, línea 25.

También son adecuados poliisocianatos y poliisocianatos bloqueados (como se han descrito anteriormente) como agentes de curado para materiales que contienen grupos OH y amino primario y/o secundario. Algunos ejemplos de poliisocianatos e isocianatos bloqueados adecuados para su uso como agentes de curado en las composiciones curables de la presente invención son los que se han descrito anteriormente, o los que se describen en el

documento de Patente de Estados Unidos N° 4.546.045 en la col. 5, líneas 16 a 38; y en el documento de Patente de Estados Unidos N° 5.468.802 en la col. 3, líneas 48 a 60.

- 5 Se conocen bien en la técnica los anhídridos como agentes de curado para materiales que contienen grupos OH y amino primario y/o secundario. Algunos ejemplos de anhídridos adecuados para su uso como agentes de curado en las composiciones curables de la presente invención son los que se describen en el documento de Patente de Estados Unidos N° 4.798.746 en la col. 10, líneas 16 a 50; y en el documento de Patente de Estados Unidos N° 4.732.790 en la col. 3, líneas 41 a 57.
- 10 Se conocen bien en la técnica los poliepóxidos como agentes de curado para materiales que contienen grupos funcionales COOH. Algunos ejemplos de poliepóxidos adecuados para su uso como agentes de curado en las composiciones curables de la presente invención son los que se describen en el documento de Patente de Estados Unidos N° 4.681.811 en la col. 5, líneas 33 a 58.
- 15 Se conocen bien en la técnica los poliácidos como agentes de curado para materiales que contienen grupos funcionales epoxi. Algunos ejemplos de poliácidos adecuados para su uso como agentes de curado en las composiciones curables de la presente invención son los que se describen en el documento de Patente de Estados Unidos N° 4.681.811 de la col. 6, línea 45 a la col. 9, línea 54.
- 20 Los polioles, es decir, los materiales que tienen un promedio de dos o más grupos hidroxilo por molécula, se pueden usar como agentes de curado para materiales que contienen grupos funcionales NCO y anhídridos y ésteres y se conocen bien en la técnica. Algunos ejemplos de dichos polioles son los que se describen en el documento de Patente de Estados Unidos N° 4.046.729 de la col. 7, línea 52 a la col. 8, línea 9; de la col. 8, línea 29 a la col. 9, línea 66; y en el documento de Patente de Estados Unidos N° 3.919.315 de la col. 2, línea 64 a la col. 3, línea 33.
- 25 También se pueden usar poliaminas como agentes de curado para materiales que contienen grupos funcionales NCO y para carbonatos y ésteres no impedidos y se conocen bien en la técnica. Algunos ejemplos de poliaminas adecuadas para su uso como agentes de curado en las composiciones curables de la presente invención son los que se describen en el documento de Patente de Estados Unidos N° 4.046.729 de la col. 6, línea 61 a la col. 7, línea 26.
- 30 Cuando se desee, se pueden usar mezclas apropiadas de agentes de curado. Se debería mencionar que tales composiciones curables se pueden formular en forma de una composición de un componente cuando un agente de curado tal como una resina de aminoplasto y/o un compuesto de isocianato bloqueado tales como los que se han descrito anteriormente se mezcla con otros componentes de la composición. La composición de un componente se puede almacenar de forma estable según se formula. Alternativamente, las composiciones se pueden formular en forma de una composición de dos componentes donde, por ejemplo, un agente de curado de poliisocianato tal como los que se han descrito anteriormente se puede añadir a una mezcla formada previamente de los demás componentes de la composición justo antes de la aplicación. La mezcla formada previamente puede comprender
- 35 agentes de curado, por ejemplo, resinas aminoplast y/o compuestos de isocianato bloqueados tales como los que se han descrito anteriormente.
- 40 Como se ha mencionado anteriormente, la composición de revestimiento de la presente invención puede ser una composición termoplástica. En tales casos, los uno o más polímeros, y/o el polímero formado *in situ* a partir de los monómeros etilénicamente insaturados usados para formar la dispersión acuosa de micropartículas, pueden comprender o no comprender grupos funcionales reactivos. De forma análoga, cualquier polímero adicional incluido en las composiciones de revestimiento termoplásticas puede comprender o no comprender grupos funcionales reactivos.
- 45 Las composiciones de revestimiento de la presente invención pueden comprender además uno o más pigmentos (además de cualquiera de los materiales formados por nanopartículas descritos anteriormente presentes en la dispersión acuosa de micropartículas). Algunos ejemplos no limitantes de pigmentos metálicos adecuados incluyen copos de aluminio, copos de bronce de cobre, y mica revestida de óxido metálico. Además de los pigmentos metálicos, las composiciones de revestimiento también pueden contener pigmentos de color no metálicos usados convencionalmente en revestimientos de superficie tales como, por ejemplo, pigmentos inorgánicos tales como dióxido de titanio, óxido de hierro, óxido de cromo, cromato de plomo, y negro de humo; y pigmentos orgánicos tales como azul de ftalocianina y verde de ftalocianina. También se pueden incluir pigmentos de carga tales como arcilla, talco y carbonato de calcio.
- 50 La composición de revestimiento de la presente invención también puede comprender ingredientes opcionales tales como los bien conocidos en la técnica de formulación de revestimientos de superficie. Tales ingredientes opcionales pueden comprender, por ejemplo, agentes tensioactivos, agentes de control de flujo, agentes tixotrópicos, cargas, agentes antigasificantes, cosolventes orgánicos, catalizadores, y otros auxiliares habituales. Algunos ejemplos no limitantes de estos materiales y las cantidades adecuadas se describen en los documentos de Patente de Estados
- 55 Unidos con números 4.220.679; 4.403.003; 4.147.769; y 5.071.904.
- 60
- 65

La composición de revestimiento de la presente invención se puede usar para formar un revestimiento individual, por ejemplo, un monorrevestimiento, un revestimiento superior transparente o un revestimiento base en un sistema de dos capas o ambos; o como una o más capas de un sistema de múltiples capas incluyendo una composición de revestimiento superior transparente, una capa colorante y/o una composición de revestimiento base, y/o una capa de imprimación, incluyendo, por ejemplo, una imprimación por electrodeposición y/o una capa de tapaporos.

Como debería entender un experto en la materia, el espesor de la película de revestimiento y las temperaturas de curado y las condiciones dependerán del tipo de capa de revestimiento que se va a formar, es decir, un revestimiento de imprimación, un revestimiento base, un monorrevestimiento; así como de la propia composición de revestimiento, es decir, si es termoendurecible o termoplástica, si es curable ambiental o térmicamente y, si fuera termoendurecible, del tipo de reacción de curado requerido.

Como se ha discutido anteriormente, la presente invención también se refiere a un método alternativo para preparar una dispersión acuosa estable de micropartículas que comprenden materiales formados por nanopartículas. Este método alternativo comprende las etapas de (a) proporcionar una pluralidad de materiales formados por nanopartículas, tales como cualquiera de las nanopartículas descritas anteriormente o las mezclas de las mismas, (b) mezclar en presencia de disolvente orgánico (descrito posteriormente) los materiales formados por nanopartículas con uno o más polímeros dispersables en agua basados en disolvente; (c) someter la mezcla a condiciones de alta tensión de cizalladura, tal como cualquiera de los métodos de alta tensión de cizalladura descritos anteriormente, en presencia de un medio acuoso, como se ha descrito anteriormente, para formar micropartículas compuestas dispersas en el medio acuoso.

Los materiales formados por nanopartículas tienen un tamaño medio de partícula de 300 nanómetros o inferior, o 200 nanómetros o inferior, o 150 nanómetros o inferior, o 100 nanómetros o inferior, o 50 nanómetros o inferior. Además, los materiales formados por nanopartículas pueden tener un tamaño medio de partícula de 1 nanómetro o superior, o un tamaño medio de partícula de 5 nanómetros o superior, o un tamaño medio de partícula de 10 nanómetros o superior. El tamaño medio de partícula de los materiales formados por nanopartículas adecuados para su uso en la presente invención puede variar entre cualquier combinación de estos valores inclusive los valores enumerados.

Las micropartículas compuestas tienen una primera fase que comprende los uno o más polímeros dispersables en agua basados en disolvente y, opcionalmente, el disolvente orgánico, y una segunda fase que comprende los materiales formados por nanopartículas. Tales dispersiones acuosas son asimismo particularmente útiles como componentes en composiciones de revestimiento, particularmente en composiciones de revestimiento electrodepositables.

De acuerdo con la presente invención, los materiales formados por nanopartículas tienen un tamaño medio de partícula de 300 nanómetros o inferior. Algunos ejemplos no limitantes de disolventes orgánicos adecuados pueden incluir glicol éteres, tales como butil carbitol, propilenglicol monobutil éter, etilenglicol monobutil éter; alcoholes, tales como butanol, a-etilhexanol, alcohol tridecílico; cetonas, tales como metil isobutil cetona, metil propil cetona; ésteres, tales como acetato de butilo; hidrocarburos aromáticos, tales como xileno y tolueno; e hidrocarburos alifáticos, tales como heptano.

Los uno o más polímeros dispersables en agua basados en disolvente adecuados para su uso en la realización alternativa descrita inmediatamente antes, son cualquiera de diversos polímeros que son dispersables, solubles, o emulsionables en un medio acuoso. Tales polímeros pueden comprender cualquiera de diversos grupos hidrofílicos, por ejemplo, grupos hidroxilo, grupos amino, grupos ácido carboxílico, o las mezclas de tales grupos hidrofílicos. Tales grupos hidrofílicos pueden estar presentes en el polímero en una cantidad suficiente para hacer el polímero dispersable, soluble, o emulsionable en un medio acuoso. Los polímeros se pueden volver dispersables en medios acuosos siendo suficientemente hidrofílicos, o mediante neutralización o solubilización con un ácido o una base para facilitar la dispersión.

En una realización de la invención, los uno o más polímeros (es decir, resinas) son aquellos que tienen grupos de sal iónica o grupos capaces de formar grupos de sal iónica, tal como mediante neutralización con un ácido (en el caso de una resina catiónica) o con una base (en el caso de una resina aniónica). Tales resinas iónicas son particularmente útiles en composiciones de revestimiento electrodepositables. Se conocen una amplia diversidad de polímeros electrodepositables y se pueden usar el método de la invención siempre que los polímeros sean o se puedan adaptar a ser "dispersables en agua", es decir, se adapten a solubilizarse, dispersarse o emulsionarse en agua. El polímero es o se puede adaptar a ser de naturaleza iónica, es decir, el polímero contiene o se puede adaptar para que contenga grupos funcionales aniónicos para impartir una carga negativa o grupos funcionales catiónicos para impartir una carga positiva.

En una realización particular, los materiales formados por nanopartículas se mezclan con una resina basada en disolvente sin solubilizar, pero dispersable en agua, en presencia de un disolvente orgánico antes de la conversión en micropartículas en presencia del medio acuoso. Alternativamente, los materiales formados por nanopartículas se pueden mezclar con cualquiera de las resinas formadoras de película que contienen grupos iónicos (es decir,

polímeros) que se describen posteriormente con respecto a las composiciones de revestimiento electrodepositables.

La presente invención también proporciona una composición de revestimiento electrodepositable que comprende una fase resinosa dispersa en un medio acuoso. La fase resinosa comprende (a) una resina electrodepositable que
5 contiene grupos iónicos y que contiene hidrógenos activos, (b) un agente de curado que tiene grupos funcionales reactivos con los hidrógenos activos de (a); y (c) la dispersión acuosa estable de micropartículas compuestas preparada mediante cualquiera de los métodos descritos anteriormente.

Algunos ejemplos de resinas formadoras de película adecuadas para su uso en composiciones de revestimiento
10 electrodepositables aniónicas son polímeros que contienen ácidos carboxílicos tales como el producto de reacción o aducto de un aceite secante o un éster de ácido graso semisecante con un ácido o anhídrido dicarboxílico; y el producto de reacción de un éster de ácido graso, un ácido o anhídrido insaturado y cualquier material modificador insaturado adicional que se hace reaccionar además con poliol. También son adecuados los interpolímeros al menos
15 parcialmente neutralizados de ésteres de hidroxialquilo de ácidos carboxílicos insaturados, un ácido carboxílico insaturado y al menos un monómero etilénicamente insaturado distinto. Aún otras resinas electrodepositables adecuadas comprenden un vehículo alquídico-aminoplast, es decir, un vehículo que contiene una resina alquídica y una resina de amina-aldehído. Otras composiciones más de resina electrodepositables aniónicas comprenden ésteres mixtos de un poliol resinoso. Estas composiciones se describen con detalle en el documento de Patente de Estados Unidos Nº 3.749.657 en la col. 9, líneas 1 a 75 y la col. 10, líneas 1 a 13. También se pueden usar otros
20 polímeros con la funcionalidad ácido tales como poliepóxidos fosfatados o polímeros acrílicos fosfatados como conocen bien los expertos en la materia. Tales polímeros se pueden solubilizar en bases para formar grupos de sal de ácido.

La resina puede ser catiónica y capaz de deposición en un cátodo. Algunos ejemplos de tales resinas catiónicas
25 incluyen aquellos polímeros que contienen o se pueden adaptar para que contengan grupos de sal de amina, tales como los productos de reacción solubilizados en ácido de poliepóxidos y aminas primarias o secundarias tales como los que se describen en los documentos de Patente de Estados Unidos con números 3.663.389; 3.984.299; 3.947.338; y 3.947.339. Habitualmente, estas resinas que contienen grupos de sal de amina se usan en combinación con un agente de curado de isocianato bloqueado. El isocianato puede estar completamente bloqueado como se describe en el documento de Patente de Estados Unidos Nº 3.984.299 mencionado anteriormente o el isocianato puede estar parcialmente bloqueado y reaccionar con la cadena principal de resina tal como se describe en el documento de Patente de Estados Unidos Nº 3.947.338. Además, se pueden usar como resinas formadoras de película las composiciones de un componente que se describen en el documento de Patente de Estados Unidos Nº 4.134.866 y el documento DE-OS Nº 2.707.405. Además de los productos de reacción epoxi-amina, las resinas formadoras de película también se pueden seleccionar entre resinas acrílicas catiónicas tales como las que se describen en los documentos de Patente de Estados Unidos con números 3.455.806 y 3.928.157.

Además de estas resinas que contienen grupos de sal de amina, también se pueden emplear resinas que contienen grupos de sal de amonio cuaternario. Algunos ejemplos de estas resinas son aquellas que se forman a partir de la
40 reacción de un poliepóxido orgánico con una sal de amina terciaria. Tales resinas se describen en los documentos de Patente de Estados Unidos con números 3.962.165; 3.975.346; y 4.001.101. Algunos ejemplos de otras resinas catiónicas son resinas que contienen grupos de sal de sulfonio ternario y resinas que contienen grupos de sal de fosfonio cuaternario tales como las que se describen en los documentos de Patente de Estados Unidos con números 3.793.278 y 3.984.922, respectivamente. Además, se pueden usar resinas formadoras de película que se curan mediante transesterificación. Además, se pueden usar resinas catiónicas preparadas a partir de bases de Mannich tales como las que se describen en el documento de Patente de Estados Unidos Nº 4.134.932.

Las resinas para las que la presente invención es particularmente eficaz son las resinas cargadas positivamente que contienen grupos amina primaria y/o secundaria. Tales resinas se describen en los documentos de Patente de Estados Unidos con números 3.663.389; 3.947.339; y 4.116.900. En el documento de Patente de Estados Unidos Nº 3.947.339, se hace reaccionar un derivado de policetimina de una poliamina tal como dietilentriamina o trietilentetraamina con un poliepóxido. Cuando el producto de reacción se neutraliza con ácido y se dispersa en agua, se generan grupos amina primaria libres. Además, se forman productos equivalentes cuando se hace reaccionar el poliepóxido con un exceso de poliaminas tales como dietilentriamina y trietilentetraamina y el exceso de poliaminas se elimina al vacío de la mezcla de reacción. Tales productos se describen en los documentos de Patente de Estados Unidos con números 3.663.389 y 4.116.900.

La fase resinosa de la composición electrodepositable comprende además (b) un agente de curado adaptado para reaccionar con los grupos con hidrógeno activo de la resina electrodepositables iónica (a) descrita inmediatamente antes. Son adecuados para este fin agentes de curado tanto de poliisocianato bloqueado como de aminoplast tales como los que se han descrito anteriormente.

Los poliisocianatos se pueden bloquear completamente como se describe en el documento de Patente de Estados Unidos Nº 3.984.299 en la columna 1, líneas 1 a 68, la columna 2 y la columna 3, líneas 1 a 15, o se pueden bloquear parcialmente y hacer reaccionar con la cadena principal del polímero como se describe en el documento de Patente de Estados Unidos Nº 3.947.338 en la columna 2, líneas 65 a 68, la columna 3 y la columna 4, líneas 1 a 30.

Tales composiciones de revestimiento electrodepositables se pueden aplicar a cualquiera de diversos sustratos electroconductores mediante cualquiera de los métodos de electrodeposición conocidos en la técnica.

5 Los métodos para preparar las dispersiones acuosas de micropartículas que comprenden materiales formados por nanopartículas de la presente invención proporcionan dispersiones estables de micropartículas con un tamaño de partícula uniformemente pequeño. Tales dispersiones de micropartículas son útiles en composiciones de revestimiento incluyendo composiciones de revestimiento electrodepositables donde pueden proporcionar un aumento del desarrollo de color, y propiedades de revestimiento tales como resistencia a la humedad, resistencia al rayado, claridad de película, etc.

10 Los siguientes ejemplos sirven para ilustrar la invención. Todas las partes y porcentajes en los ejemplos, así como en la memoria descriptiva, son en peso a menos que se indique otra cosa.

Ejemplos

15 EJEMPLO A

Prepolímero de poliuretano

20 Este ejemplo describe la preparación de un prepolímero de poliuretano que se usó posteriormente para formar la dispersión de pigmento del Ejemplo I y los látex de los Ejemplos 1 y 2 respectivos. El poliuretano se preparó a partir de una mezcla de los siguientes ingredientes en las proporciones indicadas a continuación:

Ingredientes	Equivalentes	Peso (gramos)
<u>Carga I</u>		
N-metil pirrolidinona		671,0
Ácido dimetilolpropiónico (DMPA)	9,0	603,6
Fosfito de trifenilo		6,0
Dilaurato de dibutilestaño		6,0
<u>Carga II</u>		
Metacrilato de hidroxietilo (HEMA)	4,5	585,6
Hidroxitolueno butilado		6,0
Poli(óxido de butileno) ¹	6,0	3000,0
<u>Carga III</u>		
Diisocianato de tetrametilxileno (TMXDI)	15,0	1831,5
<u>Carga IV</u>		
Acrilato de butilo		355,0
<u>Carga V</u>		
Acrilato de butilo		2645,0
¹ el poli(óxido de butileno) tenía un peso molecular promedio en número de 1000.		

25 El prepolímero de poliuretano se preparó en un matraz de fondo redondo de cuatro bocas equipado con una sonda de temperatura electrónica, agitador mecánico, condensador, y una manta calefactora. Se agitó la carga I en el matraz a una temperatura de 100 °C hasta que se disolvieron todos los sólidos. Se añadió la carga II y la mezcla se recalentó a 100 °C. Se añadió la carga III durante un período de 3 horas. Se usó la carga IV para aclarar el embudo de adición que contenía el TMXDI y la temperatura de la mezcla se mantuvo a continuación a 100 °C durante un período adicional de 90 minutos. Se añadió la carga V para producir una solución al 60 % con una viscosidad de Gardner-Holdt de T+ y un índice de ácido de 25,8.

EJEMPLO B

35 Prepolímero de poliéster

Este ejemplo describe la preparación de un prepolímero de poliéster que se usó posteriormente para formar los látex respectivos de los Ejemplos 1 y 2. El poliéster se preparó a partir de una mezcla de los siguientes ingredientes en las

proporciones indicadas a continuación:

Ingredientes	Equivalentes	Peso (gramos)
<u>Carga I</u>		
1,6-hexanodiol	64,30	3800,0
Anhídrido maleico	14,68	720,0
Ácido adípico	9,86	720,0
Ácido isoftálico	23,60	1960,0
Óxido de dibutilestaño		7,2
Fosfito de trifenilo		14,4
<u>Carga II</u>		
Acrilato de butilo		1084,0
Metacrilato de hidroxipropilo		542,0
IONOL		14,4
¹ hidroxitolueno butilado, disponible en el mercado en Shell Chemical Co.		

5 El prepolímero de poliéster se preparó en un matraz de fondo redondo de cuatro bocas equipado con una sonda de temperatura electrónica, agitador mecánico, condensador, inyección de nitrógeno seco, y una manta calefactora. Se agitó la carga I en el matraz a 220 °C hasta que se recogieron 712 ml de destilando y el índice de ácido disminuyó a 4,8 KOH/gramo. El material se enfrió a 85 °C y se agitó en la carga II. El producto final fue un líquido de color amarillo pálido con una viscosidad de Gardner-Holdt de U+, un índice de ácido de 3,8 KOH/gramo, un peso molecular promedio en número (M_N) de 1516, un peso molecular promedio en peso (M_W) de 2767, y un contenido no volátil de un 77,6 % según se mide a 110 °C durante una hora.

EJEMPLO C

Prepolímero de poliuretano/urea

15 Este ejemplo describe la preparación de un poliuretano/urea que se usó posteriormente para formar los látex respectivos de los Ejemplos 3 y 5. El poliuretano/urea se preparó a partir de una mezcla de los siguientes ingredientes en las proporciones indicadas a continuación:

Ingredientes	Equivalentes	Peso (gramos)
<u>Carga I</u>		
N-metil pirrolidinona		232,7
Metacrilato de hidroxietilo	1,0	130,1
Ácido dimetilpropiónico	4,0	268,3
Fosfito de trifenilo		2,6
Dilaurato de dibutilestaño		2,6
Hidroxitolueno butilado		2,6
<u>Carga II</u>		
Poli(óxido de butileno) ¹	2,0	1000,0
<u>Carga III</u>		
4,4'-metilénbis(isocianato de ciclohexilo)	8,0	1048,0
<u>Carga IV</u>		
Acrilato de butilo		200,0

20

Carga V		
Dietanolamina	1,0	105,1
Carga VI		
Metacrilato de metilo		930,6
Acrilato de butilo		730,6
¹ el poli(óxido de butileno) tenía un peso molecular promedio en número de 1000.		

El poliuretano/urea se preparó en un matraz de fondo redondo de cuatro bocas equipado con una sonda de temperatura electrónica, agitador mecánico, condensador, y una manta calefactora. Se agitó la carga I en el matraz a una temperatura de 100 °C hasta que se disolvieron todos los sólidos. Se añadió la carga II y la mezcla se enfrió a 80 °C. Se añadió la carga III durante un periodo de 15 minutos. Se usó la carga IV para aclarar el embudo de adición que contenía el isocianato, y la temperatura de la mezcla se mantuvo a continuación a 90 °C durante un período adicional de 3 horas. Se añadió la carga V durante un período de diez minutos seguido de la adición de la carga VI. La solución final tenía una viscosidad de Gardner-Holdt de Z5+, un índice de ácido de 23,6, y un contenido no volátil de un 56,3 % según se mide a 110 °C durante una hora.

EJEMPLO D

Dispersante acrílico

Este ejemplo describe la preparación de un dispersante acrílico que se usó posteriormente para formar la respectiva dispersión de pigmento del Ejemplo J. El dispersante acrílico se preparó a partir de una mezcla de los siguientes ingredientes en las proporciones indicadas a continuación:

Ingredientes	Peso (gramos)
<u>Carga I</u>	
Magnesol	20,0
Tolueno	120,0
<u>Carga II</u>	
2,2'-dipiridilo	7,5
Cobre (0) en polvo	6,1
<u>Carga III</u>	
Cloruro de para-toluenosulfonilo	30,4
<u>Carga IV</u>	
Metacrilato de bencilo	169,2
Glicidil isopropil éter	20,0
<u>Carga V</u>	
MPEG (550) MA	888,3
Tolueno	250,0

Se mezcló la carga I en un matraz de 2 l con agitador de aire, termopar y equipo de destilación azeotrópica. Se calentó la carga I a reflujo y el agua se retiró por destilación azeotrópica. A continuación se enfrió la carga I y se puso en una atmósfera de nitrógeno. Se añadieron las cargas II y III en orden mientras se mantenía una atmósfera de nitrógeno. Se añadió la carga IV a un embudo de adición y se roció con nitrógeno durante 15 minutos antes de la adición. Se añadió la carga IV al matraz de reacción y la mezcla se calentó cuidadosamente a 70 °C. Cuando los sólidos alcanzaron un 60,7 %, se cargó la carga V en un embudo de adición y se roció con nitrógeno durante 15 minutos. Se añadió la carga V a la reacción durante 30 minutos mientras se mantenía a 70 °C la temperatura de la reacción. La reacción se calentó durante 6 horas y a continuación se enfrió y se agitó durante una noche en una atmósfera de nitrógeno. La mezcla de reacción se diluyó con 500 g de tolueno y a continuación se filtró a través de una torta de magnesol para retirar el catalizador residual. El disolvente se retiró al vacío produciendo una resina con un 98,4 % de sólidos. El peso molecular promedio en número (man) fue 7469. El peso molecular promedio en peso (M_w) fue 9212. M_w/M_n fue 1,2.

EJEMPLO EDispersante de poliuretano/urea

- 5 Este ejemplo describe la preparación de un dispersante de poliuretano/urea que se usó posteriormente para formar el látex del Ejemplo 6. El dispersante de poliuretano/urea se preparó a partir de una mezcla de los siguientes ingredientes en las proporciones indicadas a continuación:

Ingredientes	Equivalentes	Peso (gramos)
<u>Carga I</u>		
N-metil pirrolidinona		160,6
Metacrilato de hidroxietilo (HEMA)	0,50	65,1
Ácido dimetilolpropiónico (DMPA)	2,50	167,7
Fosfito de trifenilo		1,6
Dilaurato de dibutilestaño		1,6
Hidroxitolueno butilado		1,6
<u>Carga II</u>		
Poli(óxido de butileno) ¹	2,0	500,0
<u>Carga III</u>		
bis(4-Ciclohexilisocianato) de metileno	12,0	786,0
<u>Carga IV</u>		
Agua desionizada		2107,4
Dimetiletanolamina	1,00	52,6
Propilenglicol monobutil éter		160,6
Etilendiamina	2,0	30,1
¹ el poli(óxido de butileno) tenía un peso molecular promedio en número de 1000.		

- 10 Se agitó la carga I en el matraz a una temperatura de 100 °C hasta que se disolvieron todos los sólidos. Se añadió la carga II y la mezcla se recalentó a 50 °C. Se añadió la carga III durante un periodo de 15 minutos y la mezcla resultante se mantuvo a 90 °C durante 3 horas. Se agitó la carga IV en un matraz separado y se calentó a 60 °C. El producto de reacción de las cargas I, II, y III se añadió a la carga IV y la mezcla resultante se enfrió a temperatura ambiente. El producto final fue una emulsión de color blanco con un índice de ácido de 16,3, una viscosidad de Brookfield de 763 poise (76,3 Pa.s) (eje N° 5 a 12 rpm), un pH de 7,3, y un contenido no volátil de un 38,8 % según se mide a 110 °C durante una hora.
- 15

EJEMPLO E120 Dispersante de poliuretano/urea

Este ejemplo describe la preparación de un dispersante de poliuretano/urea que se usó posteriormente para formar las respectivas dispersiones acuosas de micropartículas de los Ejemplos 7 y 8. El dispersante de poliuretano/urea se preparó a partir de una mezcla de los siguientes ingredientes en las proporciones indicadas a continuación:

25

Ingredientes	Equivalentes	Peso (gramos)
<u>Carga I</u>		
N-metil pirrolidinona		269,8
Metacrilato de hidroxietilo (HEMA)	0,70	91,1
Ácido dimetilolpropiónico (DMPA)	3,50	234,7
Fosfito de trifenilo		2,2
Dilaurato de dibutilestaño		2,2

Hidroxitolueno butilado		2,2
Carga II		
Poli(óxido de butileno) ¹	1,40	700,0
Carga III		
bis(4-Ciclohexilisocianato) de metileno	8,40	1100,4
Carga IV		
Metacrilato de butilo		481,8
Carga V		
Acrilato de butilo		642,5
Carga VI		
Agua desionizada		4263,3
Dimetiletanolamina	1,40	124,7
Carga VI		
Dietanolamina	0,70	73,6
Etilendiamina	1,40	42,1
¹ el poli(óxido de butileno) tenía un peso molecular promedio en número de 1000.		

Se agitó la carga I en el matraz a una temperatura de 100 °C hasta que se disolvieron todos los sólidos. Se añadió la carga II y la mezcla se recalentó a 70 °C. Se añadió la carga III durante un periodo de 15 minutos seguido de la adición inmediata de la carga IV. La mezcla resultante se mantuvo a 90 °C durante 3 horas y a continuación se añadió la carga V. Se agitó la carga VI en un matraz separado y se calentó a 70 °C. El producto de reacción de las cargas I, II, III, IV y V se añadió a la carga VI y la mezcla resultante se enfrió a temperatura ambiente. El producto final fue una emulsión de color blanco con un índice de ácido de 12,4, una viscosidad de Brookfield de 2,9 poise (0,29 Pa.s) (eje N° 2 a 60 rpm), un pH de 7,3, y un contenido no volátil de un 29,2 % según se mide a 110 °C durante una hora.

EJEMPLO F

Dispersiones de pigmento de tamaño nanométrico

Este ejemplo describe la preparación de una dispersión de pigmento azul de ftalocianina PB15:3 de tamaño nanométrico que se usó posteriormente para formar la dispersión del Ejemplo 1. La dispersión de pigmento se preparó a partir de una mezcla de los siguientes ingredientes en las proporciones indicadas a continuación:

Ingredientes	Peso (gramos)	Peso de sólido (gramos)
SOLSPERSE 27000 ¹	45,0	45,0
Agua desionizada	205,0	---
Solución acuosa al 80 % de 2-dimetilamino-2-metil-1-propanol	3,0	---
Pigmento PB 15:3 ²	80,0	80,0
¹ hiperdispersante SOLSPERSE 27000, disponible en el mercado en Lubrizol Corp.		
² pigmento azul de ftalocianina PB 15:3, disponible en el mercado en BASF Corp.		

Los ingredientes enumerados anteriormente se mezclaron en un vaso de precipitados de acero inoxidable con una camisa de 1 l refrigerada con agua con un diámetro interno de 9,9 cm. Los ingredientes se mezclaron usando un Premier Mill Laboratory Dispersator Model 2000 equipado con una cuchilla Cowles de 3,8 cm. Se usaron 294,8 g de perlas de vidrio como medio de molienda para la mezcla. Las perlas de vidrio tenían un diámetro medio de 71 micrómetros y están disponibles en Potters Glass, Inc.

La mezcla se molió a 6000 rpm durante 25 horas. El progreso de la molienda se controló midiendo el espectro visible de las muestras y observando la disminución de la absorbancia a una longitud de onda de 400 nanómetros. Durante el curso de la molienda, se añadió una cantidad adicional de 152,0 g de agua desionizada según fue necesario para compensar el aumento de viscosidad de la mezcla. También se añadieron a la mezcla 300,0 g de perlas de vidrio,

33,0 g de Solsperse 27000, y 0,8 g de 2-dimetilamino-2-metil-1-propanol además de las cantidades enumeradas en la tabla anterior. La mezcla se filtró a través de un saco de fieltro de 5 micrómetros para retirar las perlas de vidrio. El producto tenía un contenido no volátil de un 38,7 % según se mide a 110 °C durante una hora.

5 **EJEMPLO G**

Dispersión de pigmento amarillo PY128 de tamaño nanométrico

10 Este ejemplo describe la preparación de una dispersión de pigmento amarillo PY128 de tamaño nanométrico que se usó posteriormente para formar la dispersión del Ejemplo 2. La dispersión de pigmento se preparó a partir de una mezcla de los siguientes ingredientes en las proporciones indicadas a continuación:

Ingredientes	Peso (gramos)	Peso de sólido (gramos)
SOLSPERSE 27000	80,0	80,0
Agua desionizada	290,0	---
Solución acuosa al 80 % de 2-dimetilamino-2-metil-1-propanol	3,8	---
Pigmento PY128 ¹	80,0	80,0
¹ pigmento amarillo PY128, disponible en el mercado en CIBA.		

15 Los ingredientes enumerados anteriormente se mezclaron en un vaso de precipitados de acero inoxidable con una camisa de 1 l refrigerada con agua con un diámetro interno de 9,9 cm. Los ingredientes se mezclaron usando un Premier Mill Laboratory Dispersator Model 2000 equipado con una cuchilla de plástico liso de 7,6 cm. Se usaron 300,0 g de perlas de vidrio como el medio de molienda para la mezcla. Las perlas de vidrio poseían un diámetro medio de 71 micrómetros. Las perlas están disponibles en Potters Glass, Inc.

20 La mezcla se molió a 6000 rpm durante 13 horas. El progreso de la molienda se controló midiendo el espectro visible de las muestras y observando la disminución de la absorbancia a una longitud de onda de 500 nanómetros. Durante el curso de la molienda, se añadió una cantidad adicional de 230,0 g de agua según fue necesario para compensar el aumento de viscosidad de la mezcla y también se añadió una cantidad adicional de 300,0 g de perlas de vidrio. La mezcla se filtró a través de un saco de fieltro de 5 micrómetros para retirar las perlas de vidrio. El producto tenía un contenido no volátil de un 29,3 % según se mide a 110 °C durante una hora.

EJEMPLO H

Dispersión de pigmento negro de humo Emperor 2000

30 Este ejemplo describe la preparación de una dispersión del pigmento de negro de humo Emperor 2000 que se usó posteriormente para formar la dispersión del Ejemplo 3. La dispersión de pigmento se preparó a partir de una mezcla de los siguientes ingredientes en las proporciones indicadas a continuación:

Ingredientes	Peso (gramos)	Peso de sólido (gramos)
PETROLITE D1038 ¹	40,0	4,0
Agua desionizada	48,5	
SURFYNOL 104E ²	0,5	0,25
Emperor 2000 ³	10,5	10,5
BYK 024 ⁴	0,5	0,5
¹ dispersante de polietileno etoxilado Petrolite D1038, disponible en el mercado en Baker Petrolite. ² tensioactivo Surfynol 104E, disponible en el mercado en Air Products, Inc. ³ pigmento negro de humo Emperor 2000, disponible en el mercado en Cabot Corp. ⁴ polisiloxano Byk 024, disponible en el mercado en Byk Chemie.		

35 Los ingredientes se molieron en un FrymaKoruma Coball-Mill con esferas de titanio de 1 mm. La mezcla se molió durante 30 minutos a 2500 rpm con un caudal de 9 litros/hora. El producto tenía un contenido no volátil de un 14,2 % según se mide a 110 °C durante una hora y una viscosidad de 30 segundos medida usando una copa DIN N° 4.

EJEMPLO IDispersión de pigmento azul de ftalocianina PB 15:3 de tamaño nanométrico

- 5 Este ejemplo describe la preparación de una dispersión del pigmento azul de ftalocianina PB 15:3 de tamaño nanométrico que se usó posteriormente para formar la dispersión del Ejemplo 4. La dispersión de pigmento se preparó a partir de una mezcla de los siguientes ingredientes en las proporciones indicadas a continuación:

Ingredientes	Peso (gramos)	Peso de sólido (gramos)
Agua desionizada	8482,1	---
IGEPAL CO-897 ¹	127,0	88,9
Dimetiletanolamina	221,8	---
Propilenglicol monobutil éter	884,5	---
Poliuretano del Ejemplo A	5307,0	3184
Lecitina de soja	176,9	176,9
Alcoholes minerales	884,5	---
Ácido dodecilbencenosulfónico ²	253,6	177,5
Pigmento PB 15:3	2358,7	2358,7
¹ tensioactivo no iónico IGEPAL CO-897, disponible en el mercado en Rhodia. ² el ácido dodecilbencenosulfónico está al 70 % en isopropanol.		

- 10 Los ingredientes se molieron en un molino Advantis V15 Draix que contenía medio de molienda YTZ de 0,3 mm. La mezcla se molió a 1650 rpm durante un tiempo de residencia total de 157 minutos. El progreso de la molienda se controló midiendo el espectro visible de las muestras y observando la disminución de la absorbancia a una longitud de onda de 400 nanómetros. Durante el curso de la molienda se retiraron partes de la mezcla y se añadió Solsperse 27000 incrementalmente para conseguir una mezcla final que contenía un 12,28 % de pigmento y un 2,67 % de Solsperse 27000.

EJEMPLO JDispersión de pigmento de quinacridona PR122 de tamaño nanométrico

- 20 Este ejemplo describe la preparación de una dispersión de pigmento de quinacridona PR122 de tamaño nanométrico que se usó posteriormente para formar la dispersión del Ejemplo 5. La dispersión de pigmento se preparó a partir de una mezcla de los siguientes ingredientes en las proporciones indicadas a continuación:

Ingredientes	Peso (gramos)	Peso de sólido (gramos)
Dispersante acrílico del Ejemplo D	15,2	15,0
Agua desionizada	120,0	---
Pigmento PR122 ¹	15,0	15,0
¹ pigmento de quinacridona PR122, disponible en el mercado en Sun Chemical.		

- 25 Los ingredientes se mezclaron en un vaso de precipitados de acero inoxidable con una camisa de 1 l refrigerada con agua con un diámetro interno de 9,9 cm usando un Premier Mill Laboratory Dispersator Model 2000 equipado con una cuchilla Cowles de 3,8 cm. Se usaron 600,0 g de perlas de vidrio como el medio de molienda para la mezcla. Las perlas de vidrio poseían un diámetro medio de 71 micrómetros. Las perlas están disponibles en Potters Glass, Inc. La mezcla se molió a 8000 rpm durante 13 horas. El progreso de la molienda se controló midiendo el espectro visible de las muestras y observando la disminución de la absorbancia a una longitud de onda de 400 nanómetros.
- 30 Durante el curso de la molienda, se añadió una cantidad adicional de 25,0 g de agua según fue necesario para compensar el aumento de viscosidad de la mezcla. La mezcla se filtró a través de un saco de fieltro de 1 micrómetro para retirar las perlas de vidrio. El producto tenía un contenido no volátil de un 17,8 % según se mide a 110 °C
- 35 durante una hora.

EJEMPLO K

Dispersión de pigmento óxido de hierro amarillo transparente PY42 de tamaño nanométrico

5 Este ejemplo describe la preparación de una dispersión de pigmento óxido de hierro amarillo transparente PY42 que se usó posteriormente para formar la dispersión acuosa de micropartículas del Ejemplo 2. La dispersión de pigmento se preparó a partir de una mezcla de los siguientes ingredientes en las proporciones indicadas a continuación:

Ingredientes	Peso (gramos)	Peso de sólido (gramos)
SOLSPERSE 32000	60,0	60,0
Propilenglicol n-propil éter	164	---
Pigmento PY42 ¹	60,0	60,0
¹ PY42 Sicotrans Yellow L1916, disponible en el mercado en BASF.		

10 Los ingredientes enumerados anteriormente se mezclaron en un vaso de precipitados de acero inoxidable con una camisa de 1 l refrigerada con agua con un diámetro interno de 9,9 cm. Los ingredientes se mezclaron usando un Premier Mill Laboratory Dispersator Model 2000 equipado con una cuchilla de plástico lisa de 7,6 cm. Se usaron 1600,0 g de perlas de Zirconox de 0,8-1,2 mm como el medio de molienda para la mezcla. La mezcla se molió a 5000 rpm durante 2 horas. La mezcla se filtró a través de un cono de filtrado grande para retirar las perlas de Zirconox. El producto tenía un contenido no volátil de un 41,8 % según se mide a 110 °C durante una hora.

EJEMPLO L

Dispersión de pigmento óxido de hierro rojo transparente PR101 de tamaño nanométrico

20 Este ejemplo describe la preparación de una dispersión de pigmento de óxido de hierro rojo transparente PR101 que se usó posteriormente para formar la dispersión acuosa de micropartículas del Ejemplo 2. La dispersión de pigmento se preparó a partir de una mezcla de los siguientes ingredientes en las proporciones indicadas:

Ingredientes	Peso (gramos)	Peso de sólido (gramos)
SOLSPERSE 32000	60,0	60,0
Propilenglicol n-propil éter	160	---
Pigmento PR101 ¹	60,0	60,0
¹ PR101 Sicotrans Red L2817, disponible en el mercado en BASF Corp.		

25 Los ingredientes enumerados anteriormente se mezclaron en un vaso de precipitados de acero inoxidable con una camisa de 1 l refrigerada con agua con un diámetro interno de 9,9 cm. Los ingredientes se mezclaron usando un Premier Mill Laboratory Dispersator Model 2000 equipado con una cuchilla de plástico lisa de 7,6 cm. Se usaron 1600,0 g de perlas de Zirconox de 0,8-1,2 mm como el medio de molienda para la mezcla.

30 La mezcla se molió a 5000 rpm durante 2,5 horas. La mezcla se filtró a través de un cono de filtrado grande para retirar las perlas de Zirconox. El producto tenía un contenido no volátil de un 39,4 % según se mide a 110 °C durante una hora.

35 **DISPERSIONES ACUOSAS DE MICROPARTÍCULAS**

EJEMPLO 1

PB 15:3 de tamaño nanométrico al 10 %

40 Este ejemplo describe la preparación de una dispersión acuosa de micropartículas que contiene pigmento azul de ftalocianina PB 15:3 de tamaño nanométrico. La dispersión se preparó a partir de los siguientes ingredientes:

Ingredientes	Peso (gramos)
Carga I	
Agua desionizada	256,8
IGEPAL CO-897	3,4

Lecitina de soja	4,8
Dimetiletanolamina	6,3
Ácido dodecilbencenosulfónico ¹	6,9
Poliuretano del Ejemplo A	144,0
Poliéster del Ejemplo B	48,0
CYMEL 303 ²	36,0
Dimetacrilato de etilenglicol	7,2
Metacrilato de metilo	14,4
ISOPAR K ³	24,0
Dispersión del pigmento azul de ftalocianina PB 15:3 del Ejemplo F	210,0
<u>Carga II</u>	
Agua desionizada	36,0
<u>Carga III</u>	
Metabisulfito sódico	0,6
Sulfato ferroso amónico	0,01
Agua desionizada	7,2
<u>Carga IV</u>	
Hidroperóxido de t-butilo al 70 %	0,5
Agua desionizada	14,4
<u>Carga V</u>	
Dimetiletanolamina	0,19
Agua desionizada	0,38
¹ ácido Dodecilbencenosulfónico, al 70 % en isopropanol.	
² melamina disponible en el mercado en Cytec Industries, Inc.	
³ disolvente de hidrocarburo alifático disponible en el mercado en Exxon, Inc.	

- Se preparó una emulsión previa por agitación de la carga I con una cuchilla Cowles en un vaso de precipitados de acero inoxidable. La emulsión previa se recicló a través de un Microfluidizer® M110T a 8000 psi (55,14 MPa) durante una hora y se transfirió a un matraz de fondo redondo de cuatro bocas equipado con un agitador de cabezal, condensador, sonda de temperatura electrónica, y una atmósfera de nitrógeno. Se usó la carga II para aclarar el Microfluidizer® y se añadió al matraz. La temperatura de la microemulsión se ajustó a 30 °C. La polimerización se inició por adición de la carga III seguido de una adición durante 30 minutos de la carga IV. La temperatura de la reacción se aumentó a 37 °C. La temperatura se redujo a 28 °C, y se añadió la carga V. El pH final de la dispersión fue 8,2, el contenido no volátil fue un 37,1 %, la viscosidad Brookfield fue 26 cps (0,026 Pa.s) (eje N° 1, 50 rpm), y el tamaño medio de partícula fue 120 nanómetros según se mide usando un Zetasizer 1000HS de Malvern Instruments, Ltd.

EJEMPLO 2

- 15 Dispersión con PY128 de tamaño nanométrico

Este ejemplo describe la preparación de una dispersión acuosa de micropartículas que contiene pigmento amarillo PY128 de tamaño nanométrico. La dispersión se preparó a partir de los siguientes ingredientes:

Ingredientes	Peso (gramos)
<u>Carga I</u>	
Agua desionizada	214,0
IGEPAL CO-897	2,8

Lecitina de soja	4,0
Dimetiletanolamina	5,0
Ácido dodecibencenosulfónico ¹	5,7
Poliuretano del Ejemplo A	120,0
Poliéster del Ejemplo B	40,0
CYMEL 303	30,0
Dimetacrilato de etilenglicol	6,0
Metacrilato de metilo	12,0
ISOPAR K	20,0
Dispersión de pigmento amarillo PY128 del Ejemplo G	180,8
<u>Carga II</u>	
Agua desionizada	30,0
<u>Carga III</u>	
Metabisulfito sódico	0,5
Sulfato ferroso amónico	0,01
Agua desionizada	6,0
<u>Carga IV</u>	
Hidroperóxido de t-butilo al 70 %	0,4
Agua desionizada	12,0
<u>Carga V</u>	
Dimetiletanolamina	0,4
Agua desionizada	0,8
¹ el ácido dodecibencenosulfónico está al 70 % en isopropanol.	

5 Se preparó una emulsión previa por agitación de la carga I con una cuchilla Cowles en un vaso de precipitados de acero inoxidable. La emulsión previa se recicló a través de un Microfluidizer® M110T a 8000 psi (55,14 MPa) durante una hora y se transfirió a un matraz de fondo redondo de cuatro bocas equipado con un agitador de cabezal, condensador, sonda de temperatura electrónica, y una atmósfera de nitrógeno. Se usó la carga II para aclarar el Microfluidizer® y se añadió al matraz. La temperatura de la microemulsión se ajustó a 30 °C. La polimerización se inició por adición de la carga III seguido de una adición durante 30 minutos de la carga IV. La temperatura de la reacción se aumentó a 39 °C. La temperatura se redujo a 30 °C, y se añadió la carga V. El pH final de la dispersión fue 8,2, el contenido no volátil fue un 35,5 %, la viscosidad Brookfield fue 28 cps (0,028 Pa.s) (eje N° 1, 50 rpm), y el tamaño medio de partícula fue 94 nanómetros según se mide usando un Malvern HHPS(1.10) de Malvern Instruments, Ltd.

EJEMPLO 3

15 Dispersión con pigmento negro de humo de tamaño nanométrico

Este ejemplo describe la preparación de una dispersión acuosa de micropartículas que contiene pigmento negro de humo Emperor 2000 de tamaño nanométrico. La dispersión se preparó a partir de los siguientes ingredientes:

20

Ingredientes	Peso (gramos)
<u>Carga I</u>	
Agua desionizada	294,0
Dimetiletanolamina	3,0
Propilenglicol monobutil éter	40,0

Poliuretano / urea del Ejemplo C	152,73
Metacrilato de metilo	27,46
Acrilato de butilo	27,46
Dispersión de pigmento negro de humo Emperor 2000 del Ejemplo H	70,0
<u>Carga II</u>	
Agua desionizada	40,0
<u>Carga III</u>	
Metabisulfito sódico	0,4
Sulfato ferroso amónico	0,01
Agua desionizada	4,0
<u>Carga IV</u>	
Hidroperóxido de t-butilo al 70 %	0,4
Agua desionizada	12,0
<u>Carga V</u>	
Dimetiletanolamina	2,61

Se preparó una emulsión previa por agitación de la carga I con una cuchilla Cowles en un vaso de precipitados de acero inoxidable. La emulsión previa se recicló a través de un Microfluidizer® M110T a 8000 psi (55,14 MPa) durante 30 minutos y se transfirió a un matraz de fondo redondo de cuatro bocas equipado con un agitador de cabezal, condensador, sonda de temperatura electrónica, y una atmósfera de nitrógeno. Se usó la carga II para aclarar el Microfluidizer® y se añadió al matraz. La temperatura de la microemulsión se ajustó a 30 °C. La polimerización se inició por adición de la carga III seguido de una adición durante 30 minutos de la carga IV. La temperatura de la reacción se aumentó a 53 °C. La temperatura se redujo a 30 °C, y se añadió la carga V. El pH final de la dispersión fue 8,0, el contenido no volátil fue un 30,3 %, la viscosidad Brookfield fue 110 cps (0,11 Pa.s) (eje N° 2, 50 rpm), y el tamaño medio de partícula fue 65 nanómetros según se mide usando un Malvern HHPs(1.10) de Malvern Instruments, Ltd.

EJEMPLO 4

15 Dispersión con pigmento PB 15:3 de tamaño nanométrico al 22 %

Este ejemplo describe la preparación de una dispersión acuosa de micropartículas que contiene pigmento azul de ftalocianina PB 15:3 de tamaño nanométrico. La dispersión se preparó a partir de los siguientes ingredientes:

Ingredientes	Peso (gramos)
<u>Carga I</u>	
Agua desionizada	70,0
Dispersión de pigmento azul de ftalocianina PB 15:3 del Ejemplo I	434,19
Dimetacrilato de etilenglicol	6,0
Acrilato de butilo	20,0
Metacrilato de metilo	32,0
ISOPAR K	24,0
<u>Carga II</u>	
Agua desionizada	40,0
<u>Carga III</u>	
Metabisulfito sódico	0,4
Sulfato ferroso amónico	0,01
Agua desionizada	4,0

<u>Carga IV</u>	
Hidroperóxido de t-butilo al 70 %	0,4
Agua desionizada	8,0
<u>Carga V</u>	
Dimetiletanolamina	0,8

5 Se preparó una emulsión previa por agitación de la carga I con una cuchilla Cowles en un vaso de precipitados de acero inoxidable. La emulsión previa se recicló a través de un Microfluidizer® M110T a 8000 psi (55,14 MPa) durante 30 minutos y se transfirió a un matraz de fondo redondo de cuatro bocas equipado con un agitador de cabezal, condensador, sonda de temperatura electrónica, y una atmósfera de nitrógeno. Se usó la carga II para aclarar el Microfluidizer® y se añadió al matraz. La temperatura de la microemulsión se ajustó a 30 °C. La polimerización se inició por adición de la carga III seguido de una adición durante 30 minutos de la carga IV. La temperatura de la reacción se aumentó a 51 °C. La temperatura se redujo a 28 °C, y se añadió la carga V. El pH final de la dispersión fue 8,0, el contenido no volátil fue un 38,4 %, la viscosidad Brookfield fue 199 cps (0,199 Pa.s) (eje N° 2, 60 rpm), y el tamaño medio de partícula fue 136 nanómetros según se mide usando un Zetasizer 1000HS de Malvern Instruments, Ltd.

10 La parte sólida de este látex consistió en un 21,7 % de pigmento, un 69,2 % de polímero, un 4,1 % de tensioactivo, y un 4,7 % de dispersante de pigmento (Solsperse 27000).

15 **EJEMPLO 5**

Dispersión con pigmento de quinacridona PR 122 de tamaño nanométrico

20 Este ejemplo describe la preparación de una dispersión acuosa de micropartículas que contiene pigmento de quinacridona PR 122 de tamaño nanométrico. La dispersión se preparó a partir de los siguientes ingredientes:

Ingredientes	Peso (gramos)
<u>Carga I</u>	
Agua desionizada	97,8
Dimetiletanolamina	0,47
Poliuretano / urea del Ejemplo C	29,78
Acrilato de butilo	5,35
Metacrilato de metilo	5,35
<u>Carga II</u>	
Dispersión de pigmento de quinacridona PR122 del Ejemplo J	104,98
<u>Carga III</u>	
Agua desionizada	40,0
Metabisulfito sódico	0,1
Sulfato ferroso amónico	0,01
Agua desionizada	1,0
<u>Carga V</u>	
Hidroperóxido de t-butilo al 70 %	0,1
Agua desionizada	5,0
<u>Carga VI</u>	
Dimetiletanolamina	0,24
Agua desionizada	0,48

25 Un matraz de fondo redondo equipado con un agitador de cabezal, condensador, sonda de temperatura electrónica, y una atmósfera de nitrógeno. Se usó la carga III para aclarar el Microfluidizer® y se añadió al matraz. La

- temperatura de la microemulsión se ajustó a 30 °C. La polimerización se inició por adición de la carga IV seguido de una adición durante 30 minutos de la carga V. La temperatura de la reacción se aumentó a 34 °C. La temperatura se redujo a 30 °C y se añadió la carga VI. Usando un evaporador rotatorio, se retiró agua hasta que la dispersión tuvo un contenido no volátil de un 38,9 %. El pH final de la dispersión fue 7,6, la viscosidad Brookfield fue 220 cps (0,22 Pa.s) (eje N° 4, 50 rpm), y el tamaño medio de partícula fue 267 nanómetros según se mide usando un Malvern HHPS(1.10) de Malvern Instruments, Ltd.

EJEMPLO 6

10 Dispersión con pigmento blanco Tiona 595 de tamaño nanométrico

Este ejemplo describe la preparación de una dispersión acuosa de micropartículas que contiene pigmento dióxido de titanio Tiona 595 de tamaño nanométrico. La dispersión se preparó a partir de los siguientes ingredientes:

Ingredientes	Peso (gramos)
<u>Carga I</u>	
Propilenglicol monobutil éter	60,0
Metacrilato de butilo	141,0
Metacrilato de hidroxipropilo	9,0
IGEPAL CO897	8,6
TIONA 595 ¹	312,0
<u>Carga II</u>	
Dispersión de poliuretano/urea del Ejemplo E	383,5
Agua desionizada	47,0
<u>Carga III</u>	
Agua desionizada	50,0
<u>Carga IV</u>	
Hidroperóxido de t-butilo al 70 %	0,75
Sulfato ferroso amónico	0,01
Agua desionizada	10,0
<u>Carga V</u>	
Metabisulfito sódico	0,75
Agua desionizada	10,0
¹ dióxido de titanio rutilo Tiona 595, disponible en el mercado en Millennium Chemicals, Inc.	

- 15 Se preparó una dispersión de pigmento por agitación de la carga I con una cuchilla Cowles en un vaso de precipitados de acero inoxidable. Se añadió la carga II para preparar una emulsión previa. La emulsión previa se recicló a través de un Microfluidizer® M110T a 8000 psi (55,14 MPa) durante 10 minutos y se transfirió a un matraz de fondo redondo de cuatro bocas equipado con un agitador de cabezal, condensador, sonda de temperatura
- 20 electrónica, y una atmósfera de nitrógeno. Se usó la carga III para aclarar el Microfluidizer® y se añadió al matraz. La temperatura de la microemulsión se ajustó a 30 °C. La polimerización se inició por adición de la carga IV seguido de una adición durante 30 minutos de la carga V. La temperatura de la reacción se aumentó a 47 °C. El pH final de la dispersión fue 7,1, el contenido no volátil fue un 49,5 %, la viscosidad Brookfield fue 569 cps (0,569 Pa.s) (eje N° 3, 60 rpm), y el tamaño medio de partícula fue 276 nanómetros según se mide usando un Zetasizer 1000HS de
- 25 Malvern Instruments, Ltd.

EJEMPLO 7

30 Dispersión con de óxido de hierro amarillo transparente PY 42 de tamaño nanométrico

Este ejemplo describe la preparación de una dispersión acuosa de micropartículas que contiene pigmento óxido de hierro amarillo transparente, PY 42. La dispersión se preparó a partir de los siguientes ingredientes:

Ingredientes	Peso (gramos)
<u>Carga I</u>	
Agua desionizada	90,0
Dispersión de poliuretano/urea del Ejemplo E1	285,7
Metacrilato de metilo	80,0
<u>Carga II</u>	
Propilenglicol monobutil éter	36,0
SOLSPERSE 27000	4,2
Dispersión de pigmento óxido de hierro amarillo PY 42 del Ejemplo K	20,4
<u>Carga III</u>	
Agua desionizada	30,0
<u>Carga IV</u>	
Agua desionizada	4,0
Sulfato ferroso amónico	0,01
Metabisulfito sódico	0,4
<u>Carga V</u>	
Agua desionizada	16,0
Hidroperóxido de t-butilo al 70 %	0,4

5 Se preparó una emulsión previa por agitación de la carga I con una cuchilla Cowles en un vaso de precipitados de acero inoxidable. La carga I se recicló a través de un Microfluidizer® M110T a 8000 psi (55,14 MPa) durante 10 minutos mientras se añadía simultáneamente la carga II. La mezcla combinada se hizo circular durante un periodo adicional de 10 minutos y a continuación se transfirió a un matraz de fondo redondo de cuatro bocas equipado con un agitador de cabezal, condensador, sonda de temperatura electrónica, y una atmósfera de nitrógeno. Se usó la carga III para aclarar el Microfluidizer® y se añadió al matraz. La temperatura de la microemulsión se ajustó a 30 °C. La polimerización se inició por adición de la carga IV seguido de una adición durante 30 minutos de la carga V. La temperatura de la reacción se aumentó a 55 °C. El pH final de la dispersión fue 7,1, el contenido no volátil fue un 37,4 %, la viscosidad Brookfield fue 95,4 cps (0,0954 Pa.s) (eje N° 2, 60 rpm), y el tamaño medio de partícula fue 115 nanómetros según se mide usando un Zetasizer 1000HS de Malvern Instruments, Ltd.

EJEMPLO 8

15 Dispersión con pigmento óxido de hierro rojo transparente PR 101 de tamaño nanométrico

Este ejemplo describe la preparación de una dispersión acuosa de micropartículas que contiene pigmento óxido de hierro rojo transparente, PR 101. La dispersión se preparó a partir de los siguientes ingredientes:

Ingredientes	Peso (gramos)
<u>Carga I</u>	
Agua desionizada	90,0
Dispersión de poliuretano/urea del Ejemplo E1	285,7
Metacrilato de metilo	80,0
<u>Carga II</u>	
Propilenglicol monobutil éter	36,0
SOLSPERSE 27000	4,2
Dispersión del pigmento óxido de hierro rojo PR 101 del Ejemplo L	21,6
<u>Carga III</u>	

Agua desionizada	30,0
<u>Carga IV</u>	
Agua desionizada	4,0
Sulfato ferroso amónico	0,01
Metabisulfito sódico	0,4
<u>Carga V</u>	
Agua desionizada	16,0
Hidroperóxido de t-butilo al 70 %	0,4

5 Se preparó una emulsión previa por agitación de la carga I con una cuchilla Cowles en un vaso de precipitados de acero inoxidable. La carga I se recicló a través de un Microfluidizer® M110T a 8000 psi (55,14 MPa) durante 10 minutos mientras se añadía simultáneamente la carga II. La mezcla combinada se hizo circular durante un periodo adicional de 10 minutos y a continuación se transfirió a un matraz de fondo redondo de cuatro bocas equipado con un agitador de cabezal, condensador, sonda de temperatura electrónica, y una atmósfera de nitrógeno. Se usó la carga III para aclarar el Microfluidizer® y se añadió al matraz. La temperatura de la microemulsión se ajustó a 30 °C. La polimerización se inició por adición de la carga IV seguido de una adición durante 30 minutos de la carga V. La temperatura de la reacción se aumentó a 55 °C. El pH final de la dispersión fue 7,0, el contenido no volátil fue un 10 36,3 %, la viscosidad Brookfield fue 145 cps (0,145 Pa.s) (eje N° 2, 60 rpm), y el tamaño medio de partícula fue 118 nanómetros según se mide usando un Zetasizer 1000HS de Malvern Instruments, Ltd.

EJEMPLO 9

15 Dispersión con pigmento azul de ftalocianina PB 15:1 de tamaño nanométrico

Este ejemplo describe la preparación de una dispersión acuosa de micropartículas que contiene pigmento convencional, PB 15:1. La dispersión se preparó a partir de los siguientes ingredientes:

Ingredientes	Peso (gramos)
<u>Carga I</u>	
Agua desionizada	30,0
Dispersión de poliuretano/urea del Ejemplo E1	385,71
Propilenglicol monobutil éter	60,0
Acrilato de butilo	38,0
Pasta de pigmento T 412 ¹	192,0
<u>Carga II</u>	
Agua desionizada	30,0
<u>Carga III</u>	
Agua desionizada	10,0
Sulfato ferroso amónico	0,01
Metabisulfito sódico	0,4
<u>Carga IV</u>	
Agua desionizada	10,0
Hidroperóxido de t-butilo al 70 %	0,4
¹ BT-729-D Endurftalo Blue, pigmento PB 15:1; dispersante de poliacrilato modificado con EFKA 4550 de Efka Chemicals; agua desionizada (20,2 / 19,6 / 60,2 por ciento en peso). Disponible en el mercado en PPG Industries.	

20

Se preparó una emulsión previa por agitación de la carga I con una cuchilla Cowles en un vaso de precipitados de acero inoxidable. La carga I se recicló a través de un Microfluidizer® M110T a 8000 psi (55,14 MPa) durante 15

minutos y a continuación se transfirió a un matraz de fondo redondo de cuatro bocas equipado con un agitador de cabezal, condensador, sonda de temperatura electrónica, y una atmósfera de nitrógeno. Se usó la carga II para aclarar el Microfluidizer® y se añadió al matraz. La temperatura de la microemulsión se ajustó a 30 °C. La polimerización se inició por adición de la carga III seguido de una adición durante 30 minutos de la carga IV. La temperatura de la reacción se aumentó a 44 °C. El pH final de la dispersión fue 7,2, el contenido no volátil fue un 33,6 %, y la viscosidad Brookfield fue 1470 cps (1,470 Pa.s) (eje N° 3, 60 rpm).

EJEMPLO COMPARATIVO 1

Este ejemplo comparativo describe la preparación de una composición de revestimiento base de color negro mediante la mezcla de la dispersión del pigmento de negro de humo del Ejemplo H con una composición de dispersión acrílica acuosa convencional. La composición se preparó mediante la mezcla de los siguientes ingredientes secuencialmente con agitación suave:

Ingredientes	Peso (gramos)	Peso de sólido (gramos)
SETALUX 6801 ¹	45,81	11,45
Butil Cellosolve ²	6,44	---
Agua desionizada	35,12	---
Dimetiletanolamina	0,16	---
SURFYNOL 104E ³	0,95	0,47
JONCRYL 8004 ⁴	1,81	0,59
Dispersión del pigmento de negro de humo del Ejemplo H	9,71	1,48
¹ dispersión acrílica acuosa Setalux 6801, disponible en el mercado en AKZO NOBEL Resins. ² disolvente Butil Cellosolve, disponible en el mercado en Eastman. ³ tensioactivo Surfynol 104E, disponible en el mercado en Air Products, Inc. ⁴ dispersión acrílica acuosa Joncryl 8004, disponible en el mercado en S.C. Johnson.		

Se aplicaron por pulverización varias composiciones de revestimiento base de color negro sobre paneles de acero electrorrevestidos imprimados. Estas composiciones de revestimiento base incluían T408 Envirobase Black Basecoat, y 9700 Global Black Basecoat, ambas disponibles en el mercado en PPG Industries, Inc. Los revestimientos base también incluían el Ejemplo Comparativo 1 y la dispersión con la composición de pigmento de negro de humo de tamaño nanométrico del Ejemplo 3. Los paneles de ensayo eran paneles de acero laminados en frío (tamaño de 4 pulgadas x 12 pulgadas (10,16 cm por 30,48 cm)). Los paneles de acero se revistieron con electrorrevestimiento ED5000, disponible en PPG Industries, Inc, y tapaporos GPXH5379, también disponible en PPG Industries, Inc. Los paneles de ensayo están disponibles como APR41428 en ACT Laboratories, Inc. de Hillsdale, Michigan.

Los paneles de acero se lijaron en húmedo con papel de lija de grano P600, se lavaron con agua, y se secaron. Se aplicó una imprimación a los paneles lijados mediante pulverización a mano. La imprimación fue D824 Prime Fill, disponible en PPG Industries, Inc. La imprimación se mezcló con D852 Prime Fill Catalyst (PPG Industries, Inc.) con una proporción volumétrica de 1:1 según se indica en las instrucciones proporcionadas en la hoja de datos del producto. Los paneles se calentaron al horno a 140 °F (60 °C) durante 30 minutos y a continuación se dejaron enfriar a temperatura ambiente. Los paneles se lijaron una vez más en húmedo con papel de lija de grano P600, se lavaron con agua, y se secaron. A continuación, los paneles se limpiaron con DX330 Degreaser disponible en PPG Industries, Inc.

Las composiciones de revestimiento base de color negro se aplicaron mediante pulverización a mano sobre los paneles de acero preparados usando una pistola pulverizadora de alimentación de gravedad DeVilbiss GTI HVLP equipada con una aguja 413, una boquilla de aire 1.2, y un cabezal de aire N° 2000. La presión de aire en la base de la pistola fue 28 lbs/pulgada² (2 kg/cm³). Se prepararon tanto T408 Envirobase Black Basecoat como 9700 Global Black Basecoat para la aplicación por pulverización como indicaban las hojas de datos de los productos respectivos. Se pulverizaron el Ejemplo Comparativo 1 y el látex del Ejemplo 3 sin ninguna modificación adicional.

Cada composición de revestimiento base de color negro se aplicó en dos revestimientos con un lapso de aproximadamente 5 minutos entre revestimientos a aproximadamente 70 °F (21 °C) de temperatura y aproximadamente un 40 % de humedad relativa. Una carta de ocultación de color blanco y negro indicó que la película de revestimiento base construida había conseguido la ocultación completa del sustrato. El revestimiento se dejó al ambiente durante un lapso de 30 minutos antes de la aplicación del revestimiento transparente.

El revestimiento transparente se aplicó mediante pulverización manual usando la misma pistola pulverizadora que se usó para los revestimientos base de color negro. El revestimiento transparente fue Concept® DCU2021 Uretano Clear disponible en PPG Industries, Inc. El revestimiento transparente se mezcló con DCX61 High Solids Hardener (PPG Industries, Inc.) y D871 Medium Thinner (PPG Industries, Inc.) con una proporción volumétrica de 3:1:0,5. El revestimiento transparente se aplicó en dos revestimientos con un lapso ambiente de 10 minutos entre los revestimientos a aproximadamente 70 °F (21 °C) de temperatura y aproximadamente un 40 % de humedad relativa. Se consiguió un espesor de película seco de aproximadamente 1,97-2,17 mils (aproximadamente 50 a 55 micrómetros). Se dejó que los paneles se curarán al ambiente en una posición horizontal durante 7 días antes de su ensayo.

Los paneles curados con las capas tanto de revestimiento base como de revestimiento transparente se midieron para el grado de negrura usando el equipo Minolta CM-3600d Spectrophotometer. Los paneles se midieron a través de la aplicación de medida de color CIE lab con un ángulo de 10 grados bajo una fuente luminosa de luz de día D65.

El espacio de color CIELab se define en términos de L, a, y b. "L" es la medida de brillo/oscuridad proporcionando un número inferior de un color más oscuro. "b" es la medida de azul/amarillo proporcionando un número inferior un color más azul. "a" es la medida de rojo/verde proporcionando un número inferior un color más verde. L, a, y b se calcularon automáticamente a partir de los valores medidos de triestímulo X, Y, Z basándose en las siguientes ecuaciones: $L = 116f(Y/Y_n)-16$; $a = 500[f(X/X_n)-f(Y/Y_n)]$; $b = 200[f(Y/Y_n)-f(Z/Z_n)]$, donde X_n , Y_n , y Z_n son las coordenadas de una muestra patrón de color blanco que se usan para calibrar el instrumento antes de su uso.² (véase Colloins, P. *et al.*, New Chemical Modification Technology Offers Breakthrough in Carbon Black Pigments for Automotive Coatings, Paper N° 980714 (1998)).

Con el fin de obtener medidas que fueron representativas de la percepción humana de "negrura", se desarrolló el color Dependent Black Value (Mc) por K. Lippok-Lohmer. (Véase Lippok-Lohmer, K., Farbe+Lacke, 92, p1024 (1986)).

$Mc = 100[\log(X_n/X) - \log(Z_n/Z) + \log(Y_n/Y)]$ donde el mayor valor de Mc correlaciona con la percepción humana de grado de negrura aumentada. El valor de Mc se informa continuación usando los valores de L, a, y b generados a partir de las medidas del espectrofotómetro.

Tabla 1

Muestra	Descripción del revestimiento base de color negro	Espesor de la película seca (mils) μm	L	a	b	Mc
1*	Envirobase T408 ¹ #010584026	(0,28-0,36) 7,1 - 9,1	25,65	-0,06	-0,74	134,83
2*	Revestimiento base de color negro (véase la Tabla 1)	(0,35-0,38) 8,9 - 9,7	25,29	0,00	-0,9	136,22
3	Dispersión del Ejemplo 3	(1,59-1,75) 40,4 - 44,5	25,07	0,03	-0,80	136,72
4*	Global D9700 ² #G41995	(0,51-0,56) 13,0 - 14,2	25,30	-0,02	-0,64	135,73

*indica un ejemplo comparativo
¹ T408 Envirobase Black Basecoat está disponible en el mercado en PPG Industries, Inc.
² Global D9700 Basecoat Black está disponible en el mercado en PPG Industries, Inc.

Los datos de la medida del grado de negrura presentados en la Tabla 1 anterior ilustran que la dispersión de acuerdo con la presente invención que contiene el negro de humo de tamaño nanométrico del Ejemplo 3 tiene el valor Mc más alto de los revestimientos base de color negro evaluados mediante la misma medida. Este mayor valor correlaciona con la percepción humana de aumento del grado de negrura.

Ejemplo 10

Las composiciones de revestimiento líquido de las Muestras 1 y 2 (a continuación) se prepararon por aplicación mediante pulverización usando la dispersión acuosa de micropartículas de los Ejemplos 7 y 8, respectivamente. Los revestimientos se prepararon mezclando los ingredientes de la Tabla 2 secuencialmente con agitación suave.

Tabla 2

Ingredientes	Muestra 1		Muestra 2	
	Peso (gramos)	Peso de sólido (gramos)	Peso (gramos)	Peso de sólido (gramos)
Dispersión del Ejemplo 7	68,79	25,89		---
Dispersión del Ejemplo 8	---	---	68,93	25,89

Diisopropil amina	0,43	---	0,43	---
Solución AQUAFLOW NLS210 ³	1,15	0,13	1,15	0,13
BAYSILONE 3739 ⁴	0,23	0,17	0,23	0,17
WR-43-4942 ⁵	6,96	2,61	6,96	2,61
Agua de Desionizada	22,00	---	22,00	---

³ se usó el modificador de la reología Aquaflow NLS 210, disponible en el mercado en Hercules, Inc. para preparar la siguiente solución previa: agua desionizada; dietilenglicol monobutil éter; Aquaflow NLS 210 con una proporción en peso de 20 / 5 / 20 respectivamente.

⁴ Baysilone 3739, metil polisiloxano modificado con poliéter disponible en el mercado en Bayer Corporation.

⁵ resina de poliuretano reducible con agua formada a partir de dihidrazida de adípico ácido, ácido dimetilol propiónico, poli(tetrametilén éter) glicol, diisocianato de isoforona (proporción en peso de 3,0 / 6,1 / 68,2 / 22,7) con un 37,5 % de sólidos en dimetiletanol amina, metil etil cetona, y agua desionizada (proporción en peso de 2,6 / 0,8 / 96,6).

Las composiciones de revestimiento de la Muestra 1 y de la Muestra 2 se aplicaron mediante pulverización manual sobre 5252 paneles de aleación de aluminio pulidos usando una pistola pulverizadora alimentada por gravedad GTI HVLP de DeVilbiss equipada con una aguja 413, una boquilla de aire 1.2, y cabezal de aire N° 2000. La presión del aire en la base de la pistola fue de 28 lbs/pulgada² (2 kg/cm³). La Muestra 1 y la Muestra 2 se aplicaron por pulverización manual sin ninguna modificación.

Cada revestimiento líquido se aplicó en dos revestimientos con un lapso de tiempo aproximado de 10 minutos entre revestimientos a aproximadamente 70 °F (21 °C) y una humedad relativa de aproximadamente un 68 %. Se permitió que los paneles se curaran en el ambiente en una posición horizontal durante 4 días antes del ensayo.

Los paneles curados se sometieron a ensayo para brillo a 20 grados, espesor de la película seca, y Dureza de König. También se indicaron las observaciones visuales generales de las películas curadas. El brillo a 20 grados se midió usando un instrumento micro-TRI-gloss de BYK Gardner. El espesor de la película seca se midió usando el instrumento Fisherscope MMS (Sistema de Múltiples medidas). La sonda apropiada se eligió para medir el espesor de la película seca de cada revestimiento. El valor se indica en la Tabla 2 en µm (mils). La Dureza de König se midió usando un Probador de Dureza con Péndulo de Byk Gardner.

El procedimiento para realizar el ensayo de Dureza de König comienza colocando el patrón de bloque de vidrio en la plataforma. El equipo se debe nivelar. A continuación, las bolas del punto de apoyo del péndulo se limpian frotándolas con un pañuelo de papel suave humedecido con disolvente de alcohol mineral y permitiendo que se sequen completamente. El péndulo se baja suavemente sobre el patrón de bloque de vidrio. A continuación, el péndulo se desvía sin desplazamiento lateral del punto de apoyo a 6 grados y se permite que descansa contra del tope en la plataforma del equipo. El péndulo se libera y el contador se activa simultáneamente. Se registra el tiempo (en segundos) y debería ser de 250+/-10 segundos con el fin de garantizar que el equipo está dentro de las especificaciones.

Una vez que se completa la verificación, el panel de ensayo se coloca en la mesa de la plataforma con la película de revestimiento mirando hacia arriba. El mismo procedimiento usado para verificar el equipo se repite para medir el panel de ensayo. El tiempo (en segundos) corresponde a la dureza de la película. Un número mayor corresponde a una película más dura.

Los resultados para los ensayos descritos se indican en la Tabla 3 que sigue a continuación.

Tabla 3

Muestra	Espesor en µm de la película seca (mils)	Brillo a 20 grados	Dureza de König (segundos)
1	(1,71-1,87) 43,4 - 47,5	85	115
2	(1,00-1,10) 25,4 - 28,0	87	80

Las composiciones de revestimiento tanto de la Muestra 1 como de la Muestra 2 presentaron un aspecto visualmente transparente con respecto al sustrato de aluminio pulido que proporcionó el efecto de metales de latón y cobre respectivamente.

EJEMPLO 11

La composición de revestimiento líquido de la Muestra 3 se preparó usando la dispersión del Ejemplo 9. El revestimiento se preparó mezclando los siguientes ingredientes secuencialmente con agitación suave.

5

Tabla 4

Ingredientes	Muestra 3	
	Peso (gramos)	Peso de sólido (gramos)
Látex del Ejemplo 9	87,45	29,86
Diisopropil amina	0,43	---
Solución AQUAFLOW NLS210	1,15	0,13
BAYSILONE 3739	0,23	0,17
WR-43-4942	6,96	2,61
Agua Desionizada	22,00	---

La composición de la Muestra 3 se mezcló manualmente con Envirobase T483 Medium Aluminum, disponible en el mercado en PPG Industries, Inc., con una proporción 1:1 en peso de pigmento de color azul con respecto al peso de pigmento de aluminio para producir la composición de la Muestra 5. La Muestra 5 se comparó con la Muestra Comparativa 4 preparada tal como se indica en la Tabla 5 que sigue a continuación. La Muestra Comparativa 4 se mezcló también con una proporción 1:1 en peso de pigmento azul con respecto al pigmento de aluminio. También se debería indicar que la Muestra Comparativa 4 usa el mismo pigmento (BT-729-D Endurphthalo Blue, 15:1) al igual que la Muestra 5.

10

15

Tabla 5

Ingredientes	Muestra Comparativa 4			Muestra 5		
	Peso (gramos)	Peso de Resina sólida (gramos)	Peso de Pigmento sólido (gramos)	Peso (gramos)	Peso de sólido (gramos)	Peso de Pigmento sólido (gramos)
T412 ⁶	74,38	10,48	1,80	---	---	---
Muestra 3	---	---	---	50,00	11,96	1,90
T483 ⁷	57,69	8,38	1,80	60,90	8,84	1,90

⁶ Envirobase T412, Azul Transparente, está disponible en el mercado en PPG Industries, Inc. T412 contiene pigmento BT-729-D Endurphthalo Blue, 15:1.
⁷ Envirobase T483, Aluminio Medio, está disponible en el mercado en PPG Industries, Inc.

Las composiciones de revestimiento de la Muestra Comparativa 4 y de la Muestra 5 se aplicaron mediante pulverización sobre paneles de acero electrorrevestidos. Los paneles eran paneles de acero laminados en frío (tamaño de 4 pulgadas x 12 pulgadas (10,16 cm por 30,48 cm)). Los paneles de acero se revistieron con electrorrevestimiento ED6060, disponible en PPG Industries, Inc, y tapaporos 1177225A, también disponible en PPG Industries, Inc. Los paneles de ensayos están disponibles como APR43731 en ACT Laboratories, Inc. de Hillsdale, Michigan.

20

25 Los paneles de acero se lijaron en húmedo con papel de lija de grano P600, se lavaron con agua, y se secaron.

Las composiciones de la Muestra Comparativa 4 y de la Muestra 5 se aplicaron por pulverización manual sobre los paneles de acero preparados usando una pistola pulverizadora alimentada por gravedad GTI HVLP de DeVilbiss equipada con una aguja 413, uno boquilla de aire 1.2, y un cabezal de aire N° 2000. La presión del aire en la base de la pistola fue de 28 lbs/pulgada² (2 kg/cm²). La composición de la Muestra Comparativa 4 se redujo al 10 % en peso con agua desionizada antes de la pulverización, y la composición de la Muestra 5 se pulverizó sin modificaciones adicionales.

30

Cada composición de revestimiento líquido se aplicó en dos revestimientos con una un lapso de tiempo aproximado de 5 minutos entre revestimientos a aproximadamente 70 °F (21 °C) y una humedad relativa de aproximadamente un 68 %. Un trazo de ocultación en blanco y negro indicaba que el espesor de la película del revestimiento base conseguía la ocultación completa del sustrato. Se permitió que el revestimiento tuviera un lapso de tiempo en el ambiente de aproximadamente 30 minutos antes de la aplicación del revestimiento transparente.

35

El revestimiento transparente se aplicó mediante pulverización manual usando la misma pistola pulverizadora que se usó para los otros revestimientos. El revestimiento transparente fue Concept® DCU2055 Clear disponible en PPG Industries, Inc. El revestimiento transparente se mezcló con DCX61 High Solids Hardener (PPG Industries, Inc.) y D871 Medium Thinner (PPG Industries, Inc.) con una proporción volumétrica de 3:1:0,5. El revestimiento transparente se aplicó en dos capas con un lapso de tiempo de 10 minutos en el ambiente entre los revestimientos a una temperatura de aproximadamente 70 °F (21 °C) y una humedad relativa de aproximadamente un 68 %. Se consiguió un espesor de película seca de aproximadamente 44,5 - 48,3 µm (1,75-1,90 mils). Se permitió que los paneles se curaran en el ambiente en una posición horizontal durante 7 días antes del ensayo.

Los paneles curados se sometieron a ensayo para espesor de película seca, brillo a 20 grados, nitidez de imagen, Dureza de König, y adherencia. También se indicaron las observaciones visuales generales de las películas curadas. El espesor de la película seca se midió usando el instrumento Fisherscope MMS (Sistema de Múltiples medidas). La sonda apropiada se eligió para medir el espesor de la película seca de cada revestimiento. El valor se indica en la Tabla 6 en mils. El brillo a 20 grados se midió usando un instrumento micro-TRI-gloss de BYK Gardner. La nitidez de la imagen (DOI) se midió usando un Modelo GB11-8 "C-Box" de Instruments for Research and Industries (I2R) de Cheltenham, PA. La Dureza de König se midió usando el instrumento y procedimiento que se ha descrito en el Ejemplo 10.

El procedimiento para medir la DOI implicaba la colocación del sustrato revestido en una superficie plana por debajo del C-Box. La luz dentro del C-Box se encendió de modo que la reflectancia de la superficie revestida se podría usar para leer la imagen de los anillos de Landolt ("C's") en la parte inferior del C-Box. La superficie revestida se examinó visualmente de aproximadamente 15 a 30 grados desde la normal a una distancia de 25 a 30 centímetros (de 10 a 12 pulgadas). Cada serie de anillos tiene un valor numérico correspondiente (10-100 en incrementos de 10) con 100 representando el tamaño más pequeño del anillo y 10 representando el tamaño más grande del anillo. Se asignó una medida de DOI al sustrato revestido determinando primero el valor más elevado cuando un grupo entero de "C's" se podía discernir en la reflectancia de la superficie revestida. En segundo lugar, se observó el patrón siguiente de tamaño más pequeño. Si solamente eran visibles unas pocas hendiduras de los "C's", entonces se registraba una clasificación de todo el patrón totalmente visible. Si al menos un 50 por ciento de las hendiduras de los "C's" era visible en el patrón de tamaño más pequeño, entonces se registraba una clasificación media entre los dos patrones.

La adherencia de cada revestimiento curado al sustrato se midió cortando dos conjuntos de diez (10) líneas paralelas a través del revestimiento curado a la superficie del sustrato usando una cuchilla de corte. En primer lugar, se cortaron diez líneas paralelas separadas dos (2) milímetros con la ayuda de una plantilla de espaciado. Cada línea tenía aproximadamente dos (2) pulgadas de longitud. A continuación, se cortó un segundo conjunto de diez (10) líneas paralelas perpendicular al primer conjunto. Cada línea tenía aproximadamente dos (2) pulgadas de longitud. El resultado era una rejilla de 100 cuadrados. Una pieza de 3M Tape #898 (de aproximadamente 3 pulgadas de longitud) se puso sobre la cuadrícula trazada y se alisó firmemente para asegurar un buen contacto. Dentro de los noventa (90) segundos de la aplicación de la cinta, la cinta se retiró rápidamente con un movimiento continuo. La acción de retirada se dirigió hacia ejecutante a la vez que se mantenía la cinta lo más cerca posible de un ángulo de 60 grados. El valor indicado representa el porcentaje de película que permanece en el sustrato. Por lo tanto, cien (100) significa ningún fallo.

Los resultados de los ensayos anteriores se pueden observar en la Tabla 6.

Tabla 6

	Espesor de la película seca (mils) µm	Brillo 20	Nitidez de la Imagen (DOI)	Dureza de König (segundos)	Adherencia
Muestra Comparativa 4	(0,31-0,32) 7,9 - 8,1	90	30	61	70
Muestra 5	(0,50-0,54) 12,7 - 13,7	84	60	50	100

La composición de la Muestra 5 que contenía la dispersión acuosa de la presente invención presentó mejor adherencia y DOI globales que las de la Muestra Comparativa 4. La Dureza de König fue ligeramente menor que lo que se podría esperar para el espesor de película seca más elevado de la Muestra 5. El brillo a 20 grados fue aceptable para ambas películas.

La inspección visual de los revestimientos de la Muestra Comparativa 4 y de la Muestra 5 mostró que la Muestra 5 presentaba un aspecto de color azul más brillante y más vibrante en la cara del panel y un fallo más oscuro a medida que los paneles se visualizaban con un ángulo de 45 grados.

EJEMPLO AA

Este ejemplo describe la preparación de un dispersante de poliuretano/urea que ese usó posteriormente para formar la dispersión acuosa respectiva del Ejemplo DD. El dispersante de poliuretano/urea se preparó a partir de los

siguientes ingredientes:

Ingredientes	Equivalentes	Peso (gramos)
<u>Carga I</u>		
N-metil pirrolidinona		269,8
Metacrilato de hidroxietilo (HEMA)	0,70	91,1
Ácido dimetilolpropiónico (DMPA)	3,50	234,7
Fosfito de trifenilo		2,2
Dilaurato de dibutilestaño		2,2
Hidroxitolueno butilado		2,2
<u>Carga II</u>		
Poli(óxido de butileno) ¹²	1,40	700,0
<u>Carga III</u>		
bis(4-Ciclohexilisocianato) del metileno	8,40	1100,4
<u>Carga IV</u>		
Metacrilato de butilo		481,8
<u>Carga V</u>		
Acrilato de butilo		642,5
<u>Carga VI</u>		
Agua desionizada		4263,3
Dimetiletanolamina	1,40	124,7
Dietanolamina	0,70	73,6
Etilendiamina	1,40	42,1
¹ Poli(óxido de butileno) que tiene un peso molecular promedio en número de 1000.		

- 5 Se agitó la carga I en el matraz a una temperatura de 100 °C hasta que se disolvieron todos los sólidos. Se añadió la carga II y la mezcla se recalentó a 70 °C. Se añadió la carga III durante un periodo de 15 minutos. Se añadió la carga IV y la mezcla resultante se mantuvo a 90 °C durante 3 horas. Se añadió la carga V. Se agitó la carga VI en un matraz separado y se calentó a 70 °C. El producto de reacción de las cargas I, II, III, IV, y V se añadió a la carga VI y la mezcla resultante se enfrió a temperatura ambiente. El producto final fue una emulsión de color blanco con un índice de ácido de 15,2, una viscosidad de Brookfield de 800 centipoise (0,8 Pa.s) (eje N° 3 a 60 rpm), un pH de 7,4, 10 y un contenido no volátil de un 28,4 % según se mide a 110 °C durante una hora.

EJEMPLO BB

- 15 Este ejemplo describe la preparación de un dispersante acrílico que se usó posteriormente para formar la dispersión de pigmento respectiva del Ejemplo C. El dispersante acrílico se preparó a partir de los siguientes ingredientes en las proporciones indicadas:

Ingredientes	Peso (gramos)
<u>Carga I</u>	
Magnesol	20,0
Tolueno	120,0
<u>Carga II</u>	
2,2'-dipiridilo	7,5
Cobre (0) en polvo	6,1

Carga III	
Cloruro de para-toluenosulfonilo	30,4
Carga IV	
Metacrilato de bencilo	169,2
Glicidil isopropil éter	20,0
Carga V	
MPEG (550) MA	888,3
Tolueno	250,0

La carga I se mezcló en un matraz de 2 l con agitador de aire, termopar y equipo de destilación azeotrópica. La carga I se calentó a reflujo y el agua se retiró por destilación azeotrópica. A continuación se enfrió la carga I y se puso en una atmósfera de nitrógeno. Se añadieron las cargas II y III en orden mientras se mantenía una atmósfera de nitrógeno. Se añadió la carga IV a un embudo de adición y se roció con nitrógeno durante 15 minutos antes de la adición. Se añadió la carga IV al matraz de reacción y la mezcla se calentó cuidadosamente a 70 °C. Cuando los sólidos alcanzaron un 60,7 %, la carga V se cargó en un embudo de adición y se roció con nitrógeno durante 15 minutos. Se añadió la carga V a la reacción durante 30 minutos mientras se mantenía a 70 °C la temperatura de la reacción. La reacción se calentó durante 6 horas y a continuación se enfrió y se agitó durante una noche en una atmósfera de nitrógeno. La mezcla de reacción se diluyó con 500 g de tolueno y a continuación se filtró a través de una torta de magnesol para retirar el catalizador residual. El disolvente se retiró al vacío proporcionando una resina con un 98,4 % de sólidos. El peso molecular promedio en número (Mn) fue 7469. El peso molecular promedio en peso (Mw) fue 9212. Mw/Mn fue 1,2.

EJEMPLO CC

Este ejemplo describe la preparación de una dispersión de pigmento azul de ftalocianina de tamaño nanométrico (a una P:B de 15:3) que se usó posteriormente para formar la dispersión acuosa del Ejemplo 13. La dispersión de pigmento se preparó a partir de un lote de la siguiente mezcla de ingredientes en las proporciones indicadas:

Ingredientes	Peso (gramos)
Agua desionizada	2077,4
Dispersante acrílico del Ejemplo BB	1360,8
Dimetiletanolamina	10,2
Pigmento PB 15:3 ²	2358,7
² pigmento azul de ftalocianina PB 15:3, disponible en el mercado en BASF Corp.	

Los ingredientes se molieron en un molino Advantis V15 Drais que contenía medio de molienda YTZ de 0,3 mm. La mezcla se molió a 1650 rpm durante un tiempo de residencia total de 218 minutos. El progreso de la molienda se controló midiendo el espectro visible de las muestras y observando la disminución de la absorbancia a una longitud de onda de 400 nanómetros. Durante el curso de la molienda se añadieron 4535,9 g de agua y 544,3 g de propilenglicol monobutil éter para preparar una mezcla final con un contenido no volátil de un 24,4 % según se mide a 110 °C durante una hora. El tamaño de partícula fue 139 nm. El porcentaje de turbidez fue de un 1,0 % medido a una transmitancia de aproximadamente un 17,5 % a la longitud de onda de absorbancia máxima como se ha descrito anteriormente.

EJEMPLO DD

Este ejemplo describe la preparación de una dispersión acuosa de micropartículas que contiene pigmento azul de ftalocianina PB 15:3 de tamaño nanométrico. La dispersión se preparó a partir de los siguientes ingredientes:

Ingredientes	Peso (gramos)
Carga I	
Poliuretano / urea del Ejemplo AA	578,6

Dispersión del pigmento azul del Ejemplo CC	432,0
Propilenglicol monobutil éter	90,0
Acrilato de butilo	57,0
<u>Carga II</u>	
Agua desionizada	40,0
<u>Carga III</u>	
Metabisulfito sódico	0,6
Sulfato ferroso amónico	0,01
Agua desionizada	10,0
<u>Carga IV</u>	
Hidroperóxido de t-butilo al 70 %	0,6
Agua desionizada	10,0

Se preparó una emulsión previa por agitación de la carga I con una cuchilla Cowles en un vaso de precipitados de acero inoxidable. La emulsión previa se hizo pasar dos veces a través de un Microfluidizer® M110T a 55,2 MPa (8000 psi) y se transfirió a un matraz de fondo redondo de cuatro bocas equipado con un agitador de cabezal, condensador, sonda de temperatura electrónica, y una atmósfera de nitrógeno. Se usó la carga II para aclarar el Microfluidizer® y se añadió al matraz. La temperatura de la microemulsión se ajustó a 30 °C. La polimerización se inició por adición de la carga III seguido de una adición durante 30 minutos de la carga IV. La temperatura de la reacción se aumentó a 43 °C. El pH final del látex fue 7,0, el contenido no volátil fue un 32,6 %, y la viscosidad Brookfield fue 56 cps (0,056 Pa.s) (eje N° 2, 60 rpm).

La dispersión acuosa de micropartículas del Ejemplo DD se usó para preparar la siguiente composición protectora de revestimiento designada como el Ejemplo EE descrito a continuación.

EJEMPLO EE

Este ejemplo describe la preparación de una composición protectora de revestimiento. Se añadieron los siguientes componentes con agitación suave en el orden mostrado a continuación:

Componente (en peso)	Peso (gramos)	Sólidos
Dispersión acuosa azul del Ejemplo DD	93,47	26,15
Diisopropilamina	0,43	---
Solución Aquaflo NLS210 ¹⁴	1,15	0,13
Baysilone 3739 ¹⁵	0,23	0,17
Poliuretano reducible en agua ¹⁶	6,96	2,61
Agua desionizada	22,00	---
¹⁴ se usó el modificador de la reología Aquaflo NLS 210, disponible en el mercado en Hercules, Inc. para preparar la siguiente solución previa: agua desionizada; dietilenglicol monobutil éter; Aquaflo NLS 210 con una proporción en peso de 20 / 5 / 20 respectivamente. ¹⁵ Baysilone 3739, metil polisiloxano modificado con poliéter disponible en el mercado en Bayer Corporation. ¹⁶ resina de poliuretano reducible en agua formada a partir de dihidrazida de ácido adípico, ácido dimetilolpropiónico, poli (tetrametilén éter) glicol, diisocianato de isoforona (proporción en peso de 3,0 / 6,1 / 68,2 / 22,7) con un 37,5 % de sólidos en dimetiletanol amina, metil etil cetona, y agua desionizada (proporción en peso de 2,6 / 0,8 / 96,6).		

La composición del Ejemplo EE anterior se evaluó frente a Envirobase T412 Transparent Blue Basecoat (disponible en el mercado en PPG Industries, Inc.) designado como el Ejemplo Comparativo FF. Ambas composiciones de revestimiento se aplicaron por pulverización sobre paneles electrorrevestidos de 4 x 12 pulgadas disponibles como

APR 43741 en ACT Laboratories, Inc. de Hillsdale, Michigan. Los paneles se lijaron en húmedo con papel de lija de grano P600, se lavaron con agua, y se secaron. Cada una de las composiciones de revestimiento base de color azul se aplicaron mediante pulverización manual sobre los paneles preparados usando una pistola pulverizadora de alimentación por gravedad DeVilbiss GTI HVLP equipada con una aguja 413, una boquilla de aire 1.2, y un cabezal de aire N° 2000. La presión de aire en la base de la pistola fue de 28 lbs/pulgada² (2 kg/cm³). Se preparó Envirobase T412 Transparent Blue Basecoat (Ejemplo Comparativo FF) para aplicación por pulverización como se indica en la hoja de datos del producto. Cada una de las composiciones de revestimiento respectivas se aplicó en dos revestimientos con un lapso de 5 minutos entre revestimientos a una temperatura de aproximadamente 70 °F (21 °C) a aproximadamente un 68 % de humedad relativa. El revestimiento se dejó al ambiente durante un lapso de 30 minutos antes de la aplicación del revestimiento transparente.

A continuación se aplicó Concept® DCU2055 Clear coat, disponible en PPG Industries, Inc. a los paneles con revestimiento base. El revestimiento transparente se mezcló con DCX61 High Solids Hardener (PPG Industries, Inc.) y D871 Medium Thinner (PPG Industries, Inc.) con una proporción volumétrica de 3:1:0,5. El revestimiento transparente se aplicó por pulverización manual en dos revestimientos con un lapso ambiente de 10 minutos entre los revestimientos a aproximadamente 70 °F (21 °C) de temperatura y aproximadamente un 40 % de humedad relativa. Se consiguió un espesor de película seca de aproximadamente 1,50-1,90 mils (36,8 a 48,3 micrómetros). Los paneles se dejaron curar al ambiente en una posición horizontal durante 7 días antes del ensayo. Los paneles se ensayaron para el espesor de película seca, brillo inicial a 20 grados, adhesión inicial así como brillo a 20 grados y adhesión después de 10 días ensayo de humedad.

El espesor de película seca se midió usando el instrumento Fisherscope MMS (Multi-measuring System). Se seleccionó la sonda adecuada para medir el espesor de película seca de cada revestimiento. El valor se informó en la siguiente tabla en mils. El brillo a 20 grados se midió usando un instrumento BYK Gardner micro-TRI-gloss.

La adhesión del revestimiento curado al sustrato se midió mediante el corte de dos conjuntos de seis (6) líneas paralelas a través del revestimiento curado en la superficie del sustrato usando una cuchilla de corte. En primer lugar, se cortaron seis líneas paralelas espaciadas dos (2) milímetros con la ayuda de una plantilla de espaciado. Cada línea tenía aproximadamente dos (2) pulgadas de longitud. A continuación, se cortó un segundo conjunto de seis (6) líneas paralelas perpendicular al primer conjunto. Cada línea tenía también aproximadamente dos (2) pulgadas de longitud. El resultado fue una rejilla de 25 cuadrados. Se puso sobre la rejilla trazada una pieza de 3M Tape #898 (de aproximadamente 3 pulgadas de longitud) y se alisó firmemente para asegurar el contacto. Dentro de noventa (90) segundos de la aplicación de la cinta, se tiró rápidamente de la cinta en un movimiento continuo. La acción de tirar se dirigió hacia el ejecutante del ensayo mientras se mantenía la cinta tan cerca como fuera posible de un ángulo de 60 grados. El valor informado representa el porcentaje de la película que permaneció en el sustrato, es decir, 100 % significa ningún fallo.

La resistencia a la humedad se ensayó mediante la exposición de los paneles de ensayo a un ambiente con una humedad relativa de un 95 % a un 100 % y a una temperatura de 40 °C (104 °F). Los paneles se mantuvieron en este ambiente durante diez (10) días y a continuación se retiraron para el ensayo. Todos los ensayos se llevaron a cabo dentro de una obra desde el momento en el que se acabó el ensayo. Los resultados del ensayo se presentan en la siguiente tabla.

Ejemplo N°	Espesor de película seca (mils) μm		Brillo inicial a 20 grados	Adhesión inicial (%)	Brillo a 20 grados post humedad	Adhesión post humedad (%)
	BC	CC				
Ejemplo Comparativo FF	(0,34) 8,6	(1,50-1,90) 38,1-48,3	89	100	88	50
Ejemplo EE	(1,00) 25,4	(1,50-1,90) 38,1-48,3	88	100	81	75

45

REIVINDICACIONES

1. Un método para preparar una dispersión acuosa estable de micropartículas, comprendiendo dichas micropartículas materiales formados por nanopartículas, comprendiendo el método las siguientes etapas:
- 5 (a) proporcionar una pluralidad de materiales formados por nanopartículas que tienen un tamaño medio de partícula de 300 nanómetros o inferior,
 (b) mezclar dichos materiales formados por nanopartículas con una mezcla de uno o más monómeros insaturados polimerizables con uno o más polímeros, en donde los uno o más polímeros tienen un peso molecular promedio en peso que varía de 1000 a 20.000 para formar una mezcla;
 10 (c) someter dicha mezcla a condiciones de alta tensión de cizalladura en presencia de un medio acuoso para convertir la mezcla en micropartículas; y
 (d) polimerizar dichos monómeros etilénicamente insaturados en condiciones de polimerización por radicales libres; en donde
- 15 las micropartículas comprenden micropartículas compuestas que tienen una primera fase que comprende uno o más polímeros y una segunda fase que comprende los materiales formados por nanopartículas.
2. El método de la reivindicación 1, en el que la etapa (b) se lleva a cabo en presencia de un medio acuoso.
- 20 3. El método de la reivindicación 1, en el que la dispersión acuosa se prepara mediante las siguientes etapas:
- (a) proporcionar una pluralidad de materiales formados por nanopartículas que tienen un tamaño medio de partícula de 300 nanómetros o inferior;
 25 (b) mezclar, opcionalmente en presencia de un medio acuoso, dichos materiales formados por nanopartículas con una mezcla de uno o más monómeros polimerizables etilénicamente insaturados y uno o más polímeros para formar una mezcla;
 (c) someter dicha mezcla a condiciones de alta tensión de cizalladura en presencia de un medio acuoso para formar micropartículas compuestas dispersas en el medio acuoso, comprendiendo las micropartículas los uno o
 30 más monómeros polimerizables etilénicamente insaturados y uno o más polímeros en una primera fase, y los materiales formados por nanopartículas en una segunda fase; y
 (d) polimerizar dichos monómeros etilénicamente insaturados en condiciones de polimerización por radicales libres.
- 35 4. El método de cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que los materiales formados por nanopartículas comprenden materiales formados por nanopartículas que imparten color.
5. El método de cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que dichos materiales formados por nanopartículas tienen un tamaño medio de partícula que varía de 1 a 200 nanómetros, preferentemente de 1 a
 40 150 nanómetros, más preferentemente de 1 a 50 nanómetros.
6. El método de cualquiera de las reivindicaciones 1 o 4, en el que la segunda fase comprende materiales formados por nanopartículas orgánicos y/o inorgánicos.
- 45 7. El método de la reivindicación 6, en el que la segunda fase comprende materiales formados por nanopartículas inorgánicos.
8. El método de la reivindicación 7, en el que los materiales formados por nanopartículas comprenden materiales formados por nanopartículas inorgánicos seleccionados entre sílice coloidal, sílice ahumada, sílice amorfa, alúmina, alúmina coloidal, dióxido de titanio, óxido de hierro, óxido de cesio, óxido de itrio, óxido de itrio coloidal, dióxido de circonio coloidal, dióxido de circonio amorfo y mezclas de los mismos.
- 50 9. El método de la reivindicación 7, en el que los materiales formados por nanopartículas comprenden óxidos metálicos mixtos.
- 55 10. El método de la reivindicación 7, en el que los materiales formados por nanopartículas son materiales formados por nanopartículas inorgánicos que comprenden silicato de aluminio, silicato de magnesio y mezclas de los mismos.
- 60 11. El método de la reivindicación 8, en el que la segunda fase comprende materiales formados por nanopartículas orgánicos.
12. El método de la reivindicación 11, en el que los materiales formados por nanopartículas orgánicos comprenden pigmentos orgánicos seleccionados entre perilenos, quinacridonas, ftalocianinas, isoindolinas, dioxazinas (es decir, trifenodioxazinas), 1,4-dicetopirrololpirroles, antrapirimidinas, antantronas, flavantronas, indantronas, perinonas, pirantronas, tioíndigos, 4,4'-diamino-1,1'-diantraquinonilo, compuestos azoicos, derivados sustituidos de los mismos y mezclas de los mismos.
- 65

13. El método de la reivindicación 11, en el que los materiales formados por nanopartículas orgánicas comprenden negro de humo.
- 5 14. El método de cualquiera de las reivindicaciones 1 o 4, en el que los materiales formados por nanopartículas están presentes en la dispersión en una cantidad que varía de un 0,1 a un 50 por ciento en peso basado en el peso de los sólidos totales presentes en la dispersión.
- 10 15. El método de la reivindicación 1, en el que los uno o más polímeros comprenden un polímero seleccionado entre polímeros acrílicos, polímeros de poliuretano, polímeros de poliéster, polímeros de poliéter, polímeros basados en silicio, copolímeros de los mismos y mezclas de los mismos.
16. El método de la reivindicación 15, en el que los uno o más polímeros comprenden además una resina de aminoplasto y/o un poliisocianato.
- 15 17. El método de la reivindicación 1, en el que el índice de ácido de la mezcla de b) es menor o igual que 30 mg de KOH/g.
- 20 18. Una dispersión acuosa estable de micropartículas que comprenden materiales formados por nanopartículas, preparándose dicha dispersión mediante el método de cualquiera de las reivindicaciones 1-17.
19. Una composición de revestimiento que comprende una dispersión acuosa estable de micropartículas de acuerdo con la reivindicación 18.
- 25 20. La composición de revestimiento de la reivindicación 19, en la que los uno o más polímeros están presentes en la dispersión acuosa en una cantidad que varía de un 20 a un 60 por ciento en peso basado en el peso de sólidos totales presentes en la dispersión acuosa.
- 30 21. Una composición de revestimiento electrodepositable que comprende una fase resinosa dispersa en un medio acuoso, comprendiendo dicha fase resinosa:
(a) una resina electrodepositable que contiene hidrógenos activos y que contiene grupos iónicos;
(b) un agente de curado que tiene grupos funcionales reactivos con los hidrógenos activos de (a); y
(c) una dispersión acuosa estable de micropartículas compuestas preparada por el método de la reivindicación 1.
- 35 22. Un sustrato revestido que comprende un sustrato electroconductor y un revestimiento formado sobre al menos una parte del sustrato a partir de la composición de revestimiento electrodepositable de la reivindicación 21.