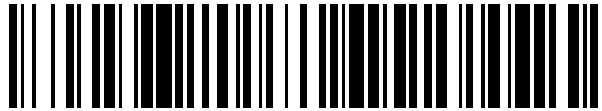


19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 536 320**

51 Int. Cl.:

**C09D 133/14** (2006.01)  
**B05D 7/16** (2006.01)  
**C09D 5/04** (2006.01)  
**C09D 175/04** (2006.01)  
**C09D 201/02** (2006.01)  
**C08G 18/38** (2006.01)  
**B05D 3/02** (2006.01)  
**B05D 1/04** (2006.01)  
**C08L 61/28** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **04.02.2002 E 02717439 (0)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **22.04.2015 EP 1366127**

54 Título: **Método para mejorar la apariencia de los artículos recubiertos que tienen tanto superficies verticales como horizontales y composiciones de recubrimiento para uso en los mismos**

30 Prioridad:

**09.02.2001 US 779948**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:  
**22.05.2015**

73 Titular/es:

**BASF COATINGS GMBH (100.0%)  
Glasuritstrasse 1  
48165 Münster, DE**

72 Inventor/es:

**BOISSEAU, JOHN;  
KOWALEWSKI, MARK;  
HOFFMAN, KURT y  
CLINARD, DUSTIN**

74 Agente/Representante:

**CARVAJAL Y URQUIJO, Isabel**

**ES 2 536 320 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**

Método para mejorar la apariencia de los artículos recubiertos que tienen tanto superficies verticales como horizontales y composiciones de recubrimiento para uso en los mismos.

Campo de la invención

5 La invención se relaciona con composiciones de recubrimiento curables que contienen modificadores de reología y métodos de uso de la misma. la invención se relaciona con métodos de artículos de recubrimiento, incluyendo un método preferido para artículos de recubrimiento que tienen tanto superficies orientadas verticalmente como horizontalmente utilizando composiciones de recubrimiento que contienen un agente particular de control de la reología.

10 Antecedentes de la invención

Los recubrimientos compuestos de color más transparencia son ampliamente utilizados en la técnica de los recubrimientos. Son particularmente deseables donde se requiere un brillo excepcional, profundidad de color, claridad de imagen, y/o efectos metálicos especiales.

15 Tal como se utiliza aquí, el término "compuesto de color más transparencia" se relaciona con sistemas de recubrimiento compuestos que requieren la aplicación de un primer recubrimiento, típicamente un recubrimiento de capa base coloreada, seguido por la aplicación de un segundo recubrimiento, generalmente una capa transparente, sobre el primer recubrimiento no curado o "húmedo". El primero y segundo recubrimientos aplicados son entonces curados. Así, tales sistemas son frecuentemente descritos como "húmedo sobre húmedo" o de "dos capas/un horneó". Se pueden utilizar procesos de secado que no llegan al curado completo entre la aplicación de los recubrimientos.

20 Frecuentemente los sistemas de color más transparencia son seleccionados cuando un recubrimiento exterior debe poseer una apariencia visual óptima, así como una mayor durabilidad y resistencia a la intemperie. Como resultado, la industria del automóvil ha hecho un uso extensivo de los recubrimientos compuestos de color más transparencia, especialmente para paneles de carrocería de automóvil. Requerimientos mínimos de eficiencia para las composiciones de revestimiento de capa transparente destinados para el uso en paneles de carrocería de automóviles incluyen altos niveles de adhesión, resistencia al rayado y al desgaste, resistencia al desconchado, resistencia a la humedad y resistencia a la intemperie, medidos por QUV y similares. La composición de capa transparente también debe ser capaz de proveer un aspecto visual caracterizado por un alto grado de brillo, claridad de la imagen (DOI), y suavidad. Finalmente, tales recubrimientos también deben ser fáciles de aplicar en un ambiente de fabricación y ser resistentes a los defectos de aplicación.

25 Las capas transparentes utilizadas en los sistemas de color más transparencia se aplican normalmente en estructuras de la película significativamente mayores que las estructuras de la película en que se aplica la capa base coloreada. Tales estructuras de películas mayores de capa transparente son un aspecto del sistema que contribuye a la aparición y/o a la durabilidad deseada del sistema total de color más transparencia. Por ejemplo, las instalaciones de fabricación de equipos originales (OEM) automotriz típicamente aplican composiciones de capa transparente en las estructuras de película húmeda de 20.3 a 152.4 µm (0.8 a 6.0 milésimas de pulgada) para proveer estructuras de película de capa transparente curada de 12.7 a 88.9 µm (0.5 a 3.5 milésimas de pulgada). En contraste, las composiciones de capa base coloreada se aplican usualmente en las estructuras de película húmeda de 5.1 a 101.6 µm (0.2 a 4.0 milésimas de pulgada) para proveer estructuras de película de capa base curada de 2.5 a 50.8 µm (0.1 a 2.0 milésimas de pulgada).

30 Desafortunadamente, el mayor requerimiento de estructura de película para lacas transparentes puede exacerbar la tendencia a hundirse de una composición de capa transparente. Presentándose principalmente en superficies orientadas verticalmente, el hundimiento se puede describir como el flujo descendente indeseable de un recubrimiento aplicado. Manifestándose frecuentemente como goteos o líneas, el hundimiento a veces se atribuye a la aplicación de un recubrimiento "demasiado pesado" o "demasiado húmedo". Idealmente, una composición de capa transparente comercialmente exitosa tendrá una tendencia inherente a resistir al hundimiento independientemente de los parámetros de aplicación y/o de instalación. Cuanto más resistente al hundimiento sea la capa transparente en las superficies orientadas verticalmente, más fácil será aplicarla en una instalación de OEM automotriz.

35 Sin embargo, una capa transparente resistente al hundimiento verticalmente orientado, tradicionalmente ha demostrado una resistencia incrementada al flujo en las superficies orientadas horizontalmente. "Verticalmente orientado" tal como se utiliza aquí, se refiere a superficies que están sustancialmente paralelas a la dirección de la gravedad, esto es, en un ángulo de 90° ± 45° con respecto a la superficie de la tierra, más preferiblemente en un ángulo de 90° ± 30° con respecto a la superficie de la tierra. "Horizontalmente orientado" se refiere a superficies que están sustancialmente perpendiculares a la dirección de la gravedad, esto es, en un ángulo de 180° ± 45° con

respecto a la superficie de la tierra, más preferiblemente en un ángulo de  $180^\circ \pm 30^\circ$  con respecto a la superficie de la tierra.

5 La resistencia de una composición de recubrimiento al flujo sobre superficies orientadas horizontalmente frecuentemente da como resultado "piel de naranja" y/o un aspecto inaceptable total en términos de la suavidad, brillo y DOI de la película curada resultante. La piel de naranja puede ser descrita como una irregularidad recurrente en la superficie de una película curada resultante de la incapacidad de una película húmeda aplicada para "nivelarse" después de la aplicación. Aunque una película curada de piel de naranja se puede sentir suave al tacto, se muestra como una serie continua de pequeñas protuberancias u hoyuelos. Cuando mayor es la incapacidad de una película húmeda aplicada para "nivelarse" o fluir, más pronunciadas o definidas aparecerán ante el observador  
10 las pequeñas protuberancias u hoyuelos. La presencia de tales irregularidades de la superficie hace particularmente difícil obtener una superficie lisa y brillante recubierta revestimiento transparente que tiene una alta calificación DOI.

15 La técnica anterior ha intentado proveer composiciones de recubrimiento que tienen una reología mejorada. La DE 19924172A1 divulga un material de recubrimiento que contiene una mezcla de ácidos silícicos y urea y/o derivados de urea. La Patente de Estados Unidos número 5,977,256 divulga una composición de recubrimiento resistente a los rasguños.

20 La Patente de Estados Unidos No. 4,522,958 a Das et al., divulga una composición de recubrimiento sustancialmente a base de solvente, alto contenido de sólidos orgánicos que contiene (A) un sistema enlazante formador de película que contiene una resina entrecruzable que tiene un peso molecular promedio en peso de aproximadamente 500 a aproximadamente 10,000; (B) micropartículas sustancialmente incoloras, sustancialmente inorgánicas establemente dispersas en la composición de recubrimiento; y (C) un sistema de solvente para la resina entrecruzable. Las micropartículas inorgánicas antes de la incorporación en el rango de composición de recubrimiento en tamaño desde aproximadamente 1 a aproximadamente 150 nanómetros y están en la forma de un sol de las micropartículas en la que las moléculas que contienen carbono están enlazados químicamente a las micropartículas inorgánicas en la superficie de las micropartículas.

25 La Patente de Estados Unidos No. 5,468,461 divulga una composición de imprimación anticorrosiva que comprende (1) 100 partes en peso de una resina epoxi que tiene un peso molecular promedio en número de 500 a 10,000, (2) de 10 a 60 partes en peso de una poliamina aromática que contiene de 2% a 30% en peso, con base en la poliamina aromática, de un promotor seleccionado del grupo que consiste de compuestos fenólicos y compuestos de cresol, (3) de 10 a 60 partes en peso de un poliisocianato, (4) de 10 a 40 phr, basado en la suma de los componentes (1), (2), y (3), de partículas de sílica de sílica coloidal o sílica ahumada o una mezcla de estos, (5) de 0.5 a 5 phr de un lubricante, y (6) un solvente orgánico. La composición es particularmente adecuada para uso como aplicación sobre el recubrimiento de cromato de una lámina de acero zincada.

30 Las Patentes de Estados Unidos Nos. 4,311,622, 4,677,028 y 4,851,294 divulga agentes de control de hundimiento que son los productos de reacción de una amina y un diisocianato que ha reaccionado opcionalmente en presencia de un enlazante resinoso. Estos agentes de control de hundimiento son típicamente de naturaleza cristalina y su efectividad depende del tamaño y la forma de los cristales así como de su concentración.

35 La Patente de Estados Unidos No. 6,111,001 divulga composiciones que comprenden (a) un polímero que contiene grupos pendientes y/o funcionales seleccionados del grupo que consiste de grupos funcionales de carbamato, uretano y/o amida, y (b) un modificador de reología que comprende el producto de reacción de una amina y un isocianato; y, opcionalmente, un polímero que es diferente del polímero (a) que contiene grupos funcionales de carbamato, uretano y/o amida. También se divulgan composiciones curables compuestas de las composiciones descritas anteriormente que comprenden además (c) un agente de curado que tiene grupos funcionales reactivos con los grupos funcionales del polímero (a). Se enseña que tales composiciones curables son útiles para una variedad de aplicaciones tales como adhesivos, selladores y recubrimientos de superficie donde la presencia de un carbamato, uretano y/o polímero funcional amida en conjunción con el modificador de la reología provee tixotropía mejorada y resistencia superior al hundimiento.

40 Sin embargo, todo lo anterior ha sido incapaz de proveer composiciones de recubrimiento que tienen un equilibrio deseable entre la resistencia al hundimiento verticalmente orientado y la reología y el flujo orientados horizontalmente.

45 Como resultado, sigue existiendo una necesidad para composiciones de recubrimiento que, mientras que proveen todas las características de durabilidad requeridas, tienen una resistencia superior al hundimiento en superficies orientadas verticalmente pero todavía poseen flujo y nivelación aceptable en las superficies orientadas horizontalmente.

50 Es así un objeto de la invención proveer una composición de recubrimiento que sea resistente al hundimiento en superficies orientadas verticalmente pero que posea flujo aceptable en superficies orientadas horizontalmente.

55

Es otro objeto de la invención proveer una composición de recubrimiento de capa transparente que provea la reología y flujo de superficie vertical y horizontal deseada pero que también provea propiedades aceptables de rendimiento de película curada.

- 5 Es otro objeto de la invención proveer una composición de recubrimiento de capa transparente que provea la reología y flujo de superficie vertical y horizontal deseados así como el comportamiento deseable a la corrosión ambiental.

Resumen de la invención

- 10 Estos y otros objetivos se han cumplido con la presente invención. La invención provee un método de recubrimiento de un artículo que tiene al menos una superficie orientada horizontalmente y al menos una superficie orientada verticalmente, que comprende

(1) proveer una composición de recubrimiento que comprende

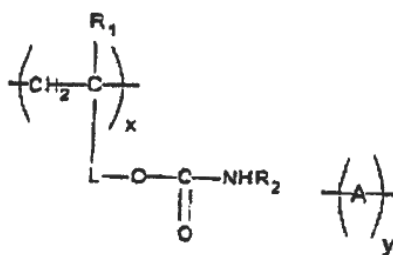
(a) un componente formador de película, y

(b) un agente de control de la reología que comprende

(i) micropartículas sustancialmente incoloras, sustancialmente inorgánicas, y

- 15 (ii) un compuesto que comprende el producto de reacción de una amina y un isocianato,

caracterizado porque el componente formador de película (a) comprende un componente que contiene hidrógeno activo (ia), que tiene la estructura:



en donde  $\text{R}^1$  es H o  $\text{CH}_3$ ,

- 20  $\text{R}^2$  es H, alquilo, o cicloalquilo,

L es un grupo enlazante divalente,

x es un valor de 10 a 90%,

y es un valor de 90 a 10%, y

- 25 A representa unidades de repetición derivadas de uno o más monómeros etilénicamente insaturados, y un agente de curado (aii) que comprende uno o más grupos funcionales reactivos con el componente (ai),

(2) aplicar la composición de recubrimiento a la al menos una superficie orientada horizontalmente y la al menos una superficie orientada verticalmente para proveer una superficie recubierta orientada horizontalmente y una superficie recubierta orientada verticalmente, y

(3) curar la composición de recubrimiento.

- 30 En el método de la invención, el artículo a ser recubierto tiene al menos una superficie orientada horizontalmente y al menos una superficie orientada verticalmente. La composición de recubrimiento de la invención se aplica a dicho artículo de tal manera que provea una superficie recubierta orientada horizontalmente y una superficie recubierta orientada verticalmente. Por el método de la invención, la superficie recubierta orientada verticalmente resultante tendrá una resistencia mejorada al hundimiento, más preferiblemente de al menos  $30.5 \mu\text{m}$  (1.2 milésimas de pulgada). El artículo que tiene dichas superficies recubiertas es curada entonces para proveer una película curada orientada horizontalmente que tiene una apariencia mejorada de superficie, lo más preferiblemente que tiene una DOI de al menos 70.
- 35

Descripción detallada de la realización preferida

Las composiciones de recubrimiento de la invención tienen un componente formador de película (a) y un agente de control de la reología (b). El agente de control de la reología (b) comprende micropartículas sustancialmente incoloras, sustancialmente inorgánicas (I) y un compuesto (ii) que comprende el producto de reacción de una amina y un isocianato.

5 Mientras que no se desea estar limitado por una teoría particular, se cree que el control mejorado de la reología de la composición de recubrimiento de la invención resulta de la utilización del nuevo agente de control de la reología (b). Se cree que el equilibrio previamente inalcanzable de control de hundimiento vertical y flujo horizontal resulta de la combinación específica de las micropartículas sustancialmente incoloras, sustancialmente inorgánicas (i) y un compuesto (ii) que es el producto de reacción de una amina y un isocianato. Como se ilustra por los siguientes  
10 ejemplos, el uso del agente específico de control de la reología (b) de la invención provee mejoras inalcanzables con el uso de cualquiera del compuesto (i) o compuesto (ii) solo.

Las micropartículas sustancialmente incoloras, sustancialmente inorgánicas (i) de la invención tendrán generalmente un diámetro promedio en el rango de aproximadamente 1.0 a aproximadamente 1000 nanómetros (esto es, desde aproximadamente 1.0 hasta aproximadamente 1000 milimicrones), preferiblemente desde aproximadamente 2 hasta  
15 aproximadamente 200 nanómetros, y más preferiblemente desde aproximadamente 4 hasta aproximadamente 50 nanómetros.

Las micropartículas sustancialmente inorgánicas pueden ser discretas o asociadas a través de medios físicos y/o químicos en agregados. Mientras que se prefieren partículas discretas, no aglomeradas, se apreciará que muchas micropartículas inorgánicas adecuadas se asociarán en aglomerados o agregados compuestos de partículas  
20 individuales. Como resultado, cualquier muestra dada de una micropartícula inorgánica de otra forma adecuada generalmente tendrá partículas aglomeradas que caen en un rango de tamaños de partículas, algunas de las cuales pueden o pueden no estar dentro de los rangos anteriores. Independientemente, las partículas individuales que comprenden tales aglomerados o agregados tendrán diámetros promedio en el rango de aproximadamente 1 hasta aproximadamente 150 nanómetros, preferiblemente desde aproximadamente 2 hasta 200 nanómetros, y más  
25 preferiblemente desde aproximadamente 4 hasta aproximadamente 50 nanómetros.

Las micropartículas adecuadas para su uso como componente (b) (i) de la presente invención incluyen compuestos que son sustancialmente inorgánicos. Las micropartículas sustancialmente inorgánicas pueden, por ejemplo, comprender un núcleo de sustancialmente un óxido inorgánico individual tal como sílica en forma coloidal, ahumada, amorfa, o alúmina, o un óxido inorgánico de un tipo sobre el que se deposita un óxido inorgánico de otro tipo.

30 Ejemplos adecuados de micropartículas sustancialmente inorgánicas incluyen una variedad de sílicas ahumadas de partícula pequeña que tienen un diámetro promedio de aglomerados de partículas que varían desde aproximadamente 1 hasta aproximadamente 250,000 nanómetros (nm), preferiblemente desde aproximadamente 1000 hasta aproximadamente 150,000 nm, más preferiblemente desde aproximadamente 3,000 hasta aproximadamente 75,000 nm y lo más preferiblemente 5000 hasta 40,000 nm, cuyas sílicas han sido modificadas en la superficie durante y/o después de que las partículas son inicialmente formadas, así como soles de las mismas. Tales sílicas ahumadas de partícula pequeña están fácilmente disponibles, son sustancialmente incoloras y tienen índices de refracción que las hace adecuadas para la combinación con una variedad de resinas entrecruzables y sistemas de solventes de tal manera que forman composiciones de recubrimiento transparentes sustancialmente  
35 incoloras cuando las composiciones de recubrimiento están libres de colorantes y pigmentos.

40 Las partículas de sílica antes de la modificación química de la superficie generalmente pueden tener un área de superficie que varía desde aproximadamente 20 hasta aproximadamente 3000 metros cuadrados por gramo ( $m^2/g$ ), preferiblemente desde aproximadamente 30 hasta aproximadamente 3000  $m^2/g$ , más preferiblemente desde aproximadamente 60 hasta aproximadamente 850  $m^2/g$ , y lo más preferiblemente menos de 150  $m^2/g$ . En una realización particularmente preferida, las micropartículas inorgánicas, más preferiblemente sílica ahumada, tendrán un área de superficie de no más 135  $m^2/g$ , y lo más preferiblemente desde 90 hasta 135  $m^2/g$ .  
45

Óxidos de sílica son un material preferido para uso como componente (b)(i), siendo las más preferidas sílicas ahumadas.

Un tipo preferido de micropartículas son aquellas que tienen superficies sobre las que han sido incorporadas las moléculas que contienen carbono. Tales moléculas que contienen carbono están típicamente enlazadas  
50 químicamente a las micropartículas inorgánicas a través de enlaces covalentes o enlaces iónicos. Tal modificación química de la superficie de micropartículas inorgánicas hace la partícula sustancialmente hidrófoba y sustancialmente organofílica. Tipos adecuados de sílicas ahumadas tendrán generalmente contenidos de carbono de menos de 8.0%. Sílicas ahumadas preferidas son aquellas que tienen un contenido de carbono de menos de 4.0%, más preferiblemente desde 0.1 hasta menos de 3.0%, y más preferiblemente en el intervalo de 0.5 hasta 2.0% o menos.  
55

Micropartículas inorgánicas adecuadas pueden contener además de las unidades estructurales que contienen carbono enlazado químicamente, grupos tales como grupos  $SiO_2$  anhidros, grupos  $SiOH$ , diversos grupos iónicos

asociados físicamente o enlazados químicamente dentro de la superficie de la micropartícula inorgánica, grupos orgánicos adsorbidos y combinaciones de los mismos que dependen de las características particulares de las micropartículas inorgánicas deseadas.

5 Las micropartículas inorgánicas adecuadas para uso en las composiciones de recubrimiento de la invención serán sustancialmente incoloras de tal manera que no interfieran seriamente con las características transmisoras de luz de las composiciones de recubrimiento cuando no están pigmentadas.

10 Las micropartículas sustancialmente inorgánicas utilizadas como material de partida para incorporación en la composición de recubrimiento deben estar en una forma adecuada para dispersión en la composición de recubrimiento o un componente de la misma. En un aspecto preferido de la invención, las micropartículas inorgánicas (b)(i) se dispersarán en un medio antes de la incorporación en la composición de recubrimiento de la invención. El propósito de la dispersión es reducir el tamaño total de las partículas de aglomerado. Tales aglomerados serán más preferiblemente reducidos a un tamaño promedio de partícula de aglomerado que se aproxime al tamaño de las partículas individuales de las micropartículas inorgánicas. Sin embargo, en la práctica, es aceptable la reducción de aglomerados a un tamaño promedio de partícula de aglomerado de 1000 a 100,000 nm, preferiblemente de 1000 a 40,000 nm, y lo más preferiblemente de 5000 a 30,000 nm.

15 Ejemplos de medios de dispersión adecuados incluyen polímeros y resinas que son los mismos o diferentes como el componente formador de película (a). Lo más preferiblemente, las micropartículas inorgánicas (b)(i) se dispersarán en una porción de uno o más de los componentes del componente formador de película (a). Otros medios de dispersión adecuados incluyen medios acuosos, materiales inertes, y similares. Se considera que los soles, tanto organosoles como hidrossoles, son dispersiones de las micropartículas inorgánicas (b)(i).

20 Después de la dispersión, las micropartículas sustancialmente inorgánicas deben poseer suficiente estabilidad de almacenamiento de tal manera que no impida el uso de la composición de recubrimiento para el propósito previsto. Por ejemplo, está dentro del alcance de la invención para una composición de recubrimiento que contiene el agente de control de la reología (b) para asentar, en tanto cualesquiera porciones asentadas pueden ser redispersadas utilizando técnicas convencionales de mezcla de pintura.

25 Soles de tales sílicas pueden ser preparadas mediante una variedad de técnicas y en una variedad de formas, ejemplos de los cuales incluyen acuasoles, organosoles y soles mixtos. Tal como se utiliza aquí se pretende que el término "soles mixtos" incluya esas dispersiones de sílica ahumada en las que el medio de dispersión comprende tanto un líquido orgánico como agua.

30 En una realización más preferida, las micropartículas inorgánicas (i) serán una sílica ahumada que tiene un área superficial promedio de 90 a 135 m<sup>2</sup>/g y un contenido de carbono de menos de 2.0%.

El compuesto (ii) del agente (b) de control de la reología es el producto de reacción de una amina y un isocianato.

35 Las aminas adecuadas pueden contener uno o más grupos amino, pero preferiblemente la amina es una monoamina. Las monoaminas empleadas son preferiblemente monoaminas primarias, en particular preferiblemente las monoaminas primarias aralifáticas o alifáticas y lo más preferiblemente, monoaminas primarias alifáticas que tienen al menos 6 átomos de carbono en la molécula.

40 Monoaminas adecuadas incluyen bencilamina, etilamina, n-propilamina, isopropilamina, n-butilamina, isobutilamina, tert-butilamina, pentilamina, hexilamina, n-octilamina, nmetilbutilamina, etilpropilamina y etilbutilamina. Adicionalmente, pueden ser utilizadas monoaminas que contienen hidroxilo tal como 2-aminoetanol, 1-aminoetanol, 2-aminopropanol, 3-aminopropanol, 1-amino-2-propanol, 2-amino-2-metilpropanol, 2-aminobutanol, 2-amino-2-metil-1,3-propanodiol, y 2-amino-2-etil-1,3-propanodiol. Ejemplos de otras aminas adecuadas para uso en la preparación del modificador de reología son los descritos en las patentes de Estados Unidos Nos. 4,311,622 y 4,677,028. Preferiblemente, la monoamina es bencilamina o hexilamina, siendo el más preferido hexilamina.

45 Los isocianatos útiles en la preparación del compuesto (ii) son preferiblemente isocianatos monoméricos, más preferiblemente, di- o tri-isocianatos. El poliisocianato puede ser un poliisocianato alifático, cicloalifático o aromático, o mezclas de los mismos. Se prefieren los diisocianatos, aunque poliisocianatos superiores tales como triisocianatos se pueden utilizar ya sea en lugar de o en combinación con diisocianatos.

50 Ejemplos de los isocianatos alifáticos son trimetileno, tetrametileno, tetrametilxilileno, pentametileno, hexametileno, 1,2-propileno, 1,2-butileno, 2,3-butileno, y diisocianatos de 1,3-butileno. También son adecuados isocianatos cicloalifáticos tales como 1,3-ciclopentano e isocianatos aromáticos de diisocianatos de isoforona tales como m-fenileno, p-fenileno y difenilmetano-4,4-diisocianato; isocianatos alifáticos-aromáticos, tales como diisocianato de 2,4- o 2,6-toluleno y diisocianato de 1,4-xilileno; isocianatos aromáticos sustituidos en su núcleo como diisocianato de dianisidina y diisocianato de 4,4-difenil éter; trifenilmetano-4,4,4-triisocianato, y 1,3,5-triisocianatobenceno; y dímeros y trímeros de poliisocianatos tales como el isocianurato de diisocianato de tolueno y diisocianato de hexametileno. Los isotiocianatos correspondientes a los isocianatos descritos anteriormente, cuando existen, se

pueden emplear, así como mezclas de materiales que contienen tanto grupos isocianato como isotiocianato. Los isocianatos están comercialmente disponibles de Bayer U.S.A., Inc., bajo las marcas comerciales MONDUR y DESMODUR. Preferiblemente, el isocianato monomérico polifuncional es diisocianato de 1,6-hexametileno. Ejemplos de isocianatos adecuados se describen en las Patentes de Estados Unidos Nos. 4,311,622 y 4,677,028.

- 5 La relación equivalente de amina a isocianato varía de 0.7 a 1.5:1, preferiblemente 1:1, con amina primaria que es considerada monofuncional. En una realización particularmente preferida, el compuesto (ii) será cristalino.

10 Generalmente, el compuesto (ii) se puede formar haciendo reaccionar la amina con el isocianato en un recipiente de reacción adecuado generalmente a una temperatura entre 20 °C y 80 °C, preferiblemente de 20 °C a 50 °C en presencia de un diluyente. Al llevar a cabo la reacción, se prefiere que el isocianato se adicione a la amina en el recipiente de reacción. El producto de reacción, que preferiblemente se ha dispersado en un solvente adecuado, puede entonces adicionarse a uno o más polímeros del componente formador de película (a) descrito a continuación de acuerdo con la presente invención.

En una realización de la invención, el agente de control de la reología (b) es preparado en presencia de uno o más de los componentes formadores de película (a).

- 15 El agente de control de la reología (b) generalmente comprenderá de 0.10 a 99.9% en peso de micropartículas inorgánicas (i) y 99.90 a 0.10% en peso del compuesto (ii), todos con base en el peso total del agente de control de la reología (b). En una realización preferida de la invención, el agente de control de la reología (b) tendrá de 20.00 a 99.90% en peso de micropartículas inorgánicas (i) y de 80.00 a 0.10% en peso del compuesto (ii). Más preferiblemente, el agente de control de la reología (b) comprenderá de 40.00 a 85.00% en peso de micropartículas inorgánicas y 60.00 a 15.00% en peso del compuesto (ii). Más particularmente, el agente de control de la reología (b) consistirá esencialmente más preferiblemente de, y lo más preferiblemente consistirá de, desde 40.00 a 85.00% en peso de micropartículas inorgánicas y de 60.00 a 15.00% en peso del compuesto (ii).

20 El agente de control de la reología (b) generalmente estará presente en las composiciones de recubrimiento de la invención en una cantidad de 0.1 a 10.0, preferiblemente de 0.1 a 7.0, más preferiblemente de 1.0 a 5.0, y lo más preferiblemente de 1.5 a 3.5, todos con base en el % no volátil del componente formador de película (a) y el % no volátil de cualquiera de los componentes formadores de película presentes en micropartículas inorgánicas (i) y el compuesto (ii), es decir, el % total no volátil de los componentes formadores de película de la invención.

25 El componente formador de película (a) de la invención puede ser polimérico u oligomérico y generalmente comprenderá uno o más compuestos o componentes que tienen un peso molecular promedio en número de 900 a 1,000,000, más preferiblemente de 900 a 10,000. Los compuestos que comprenden componente formador de película (a) tendrán generalmente un peso equivalente de 114 a 2000, y más preferiblemente de 250 a 750. La composición de recubrimiento de la invención será un recubrimiento termoendurecible curable en donde el componente formador de película (a) comprende un componente (a)(i) que tiene una pluralidad de grupos funcionales que contienen hidrógeno activo y un agente de curado (a)(ii) que tiene grupos funcionales reactivos con los del componente (a)(i). Se apreciará que las composiciones de recubrimiento de la invención pueden ser un componente o dos componentes de composiciones de recubrimiento. En el último caso, el agente de control de la reología (a) puede estar en cualquier componente, pero estará lo más preferiblemente en el componente que contiene componente formador de película (a)(i).

30 El componente formador de película (a) puede estar presente en la composición de recubrimiento en cantidades de 0 a 90%, preferiblemente de 1 a 70%, y más preferiblemente de 5 a 40%, todo con base en los sólidos de vehículo fijos de la composición de recubrimiento, esto es, % no volátil (NV) de todos los componentes formadores de película, esto es, el componente (a), así como cualesquiera de los componentes formadores de película presentes como un resultado del agente de control de la reología (b). En la realización más preferida, los componentes formadores de película (ai) estarán presentes en una cantidad de 1 a 99, más preferiblemente de 40 a 90, y lo más preferiblemente de 60 a 90, todos con base en el % NV de todos los componentes formadores de película. Del mismo modo, el componente formador de película (a(ii)) estará presente en una cantidad de 1 a 99, más preferiblemente de 10 a 60, y lo más preferiblemente de 10 a 40, todos con base en el % NV de todos los componentes formadores de película.

35 Componentes formadores de película (ai) comprenderán uno o más grupos de hidrógeno activo entre los cuales el grupo carbamato tal como se define en la reivindicación 1 es obligatorio. "Grupo de hidrógeno activo" tal como se utiliza aquí se refiere a grupos funcionales que donan un grupo hidrógeno durante la reacción con los grupos funcionales de compuestos (a(ii)). Ejemplos de grupos de hidrógeno activo son grupos carbamato, grupos hidroxilo, grupos amino, grupos tiol, grupos ácido, grupos hidrazina, grupos metileno activados, y similares. Grupos de hidrógeno activos preferidos son grupos carbamato entre los cuales el grupo carbamato tal como se define en la reivindicación 1 es obligatorio, grupos hidroxilo, y mezclas de los mismos.

40 Tales resinas poliméricas que contienen grupos de hidrógeno activo son polímeros acrílicos y polímeros acrílicos modificados.

El componente (ai) que comprende polímero es un acrílico. El polímero acrílico tiene preferiblemente un peso molecular de 500 a 1,000,000, y más preferiblemente de 1,500 a 50,000. Tal Como se usa aquí, "peso molecular" se refiere al peso molecular promedio en número, que puede determinarse por el método GPC utilizando un estándar de poliestireno. Tales polímeros son bien conocidos en la técnica, y se pueden preparar a partir de monómeros tales como acrilato de metilo, ácido acrílico, ácido metacrílico, metacrilato de metilo, metacrilato de butilo, metacrilato de ciclohexilo, y similares. Además del grupo carbamato obligatorio, tal como se define en la reivindicación 1, un grupo funcional de hidrógeno activo adicional, por ejemplo, hidroxilo, se puede incorporar en la porción éster del monómero acrílico. Por ejemplo, monómeros acrílicos hidroxifuncionales que se pueden utilizar para formar tales polímeros incluyen acrilato de hidroxietilo, acrilato de hidroxibutilo, metacrilato de hidroxibutilo, acrilato de hidroxipropilo, y similares. Monómeros acrílicos con amino funcionales incluirían metacrilato de t-butilaminoetilo y t-butilaminoetilacrilato. Otros monómeros acrílicos que tienen grupos funcionales de hidrógeno activo en la porción éster del monómero también están dentro de la habilidad de la técnica.

También se pueden utilizar acrílicos modificados como componentes (ai) de acuerdo con la invención, ya que contienen el grupo carbamato obligatorio tal como se define en la reivindicación 1. Tales acrílicos pueden ser acrílicos modificados por poliéster o acrílicos modificados por poliuretano, como es bien conocido en la técnica. Acrílicos modificados por poliéster modificados con  $\epsilon$ -caprolactona se describen en la Patente de Estados Unidos 4,546,046 de Etzell et al. Acrílicos modificados con poliuretano también son bien conocidos en la técnica. Se describen, por ejemplo, en la Patente de Estados Unidos 4,584,35.

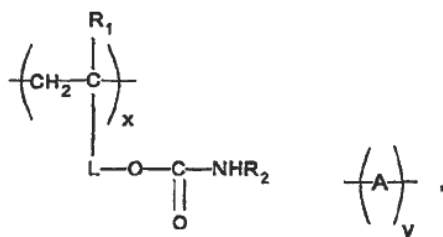
Los acrílicos funcionales de carbamato utilizados como componente (ai) se pueden preparar en una variedad de maneras. Una manera de preparar tales polímeros es preparar un monómero acrílico que tiene funcionalidad carbamato en la porción éster del monómero. Tales monómeros son bien conocidos en la técnica y se describen, por ejemplo en las Patentes de los Estados Unidos 3,479,328, 3,674,838, 4,126,747, 4,279,833, y 4.340.497, 5.356.669, y la WO 94/10211. Un método de síntesis involucra la reacción de un éster de hidroxilo con urea para formar el carboxilato de carbamiloxi (esto es, acrílico modificado por carbamato). Otro método de síntesis reacciona un éster de ácido  $\alpha,\beta$ -insaturado con un éster de hidroxilo carbamato para formar el carboxilato de carbamiloxi. Aún otra técnica involucra la formación de un carbamato de hidroxialquilo haciendo reaccionar una amina o diamina primaria o secundaria con un carbonato cíclico tal como carbonato de etileno. El grupo hidroxilo en el carbamato de hidroxialquilo es entonces esterificado por reacción con ácido acrílico o metacrílico para formar el monómero. Otros métodos para preparar monómeros acrílicos modificados por carbamato se describen en la técnica, y pueden ser utilizados de la misma forma. El monómero acrílico puede ser entonces polimerizado junto con otros monómeros etilénicamente insaturados, si se desea, mediante técnicas bien conocidas en la técnica.

Una ruta alternativa para preparar uno o más polímeros u oligómeros útiles como componente formador de película (ai) es hacer reaccionar un polímero ya formado tal como un polímero acrílico con otro componente para formar un grupo con funcionalidad carbamato adjunto al esqueleto de polímero, como se describe en la Patente de los Estados Unidos 4,758,632. Otra técnica para preparar polímeros útiles como componente formador de película (ai) involucra la descomposición térmica de urea (para dar el amoníaco y HNCO) en presencia de un polímero acrílico con funcionalidad hidroxilo para formar un polímero acrílico con funcionalidad carbamato. Otra técnica involucra hacer reaccionar el grupo hidroxilo de un carbamato de hidroxialquilo con el grupo isocianato de un monómero acrílico o vinílico con funcionalidad isocianato para formar un acrílico con funcionalidad carbamato. Acrílicos con funcionalidad isocianato son conocidos en la técnica y se describen, por ejemplo en la Patente de los Estados Unidos 4,301,257. Son bien conocidos en la técnica los monómeros de isocianato de vinilo e incluyen isocianato de *m*-tetrametil xileno insaturado (vendido por American Cyanamid como TMI®). Aún otra técnica es hacer reaccionar el grupo carbonato cíclico en un acrílico cíclico con funcionalidad carbonato con amoníaco con el fin de formar el acrílico con funcionalidad carbamato más preferido. Polímeros acrílicos cíclicos con funcionalidad carbonato son conocidos en la técnica y se describen, por ejemplo, en la Patente de los Estados Unidos 2,979,514. Otra técnica es transcarbamilar un polímero acrílico con funcionalidad hidroxilo con un carbamato de alquilo. Una manera más difícil, pero factible de preparar el polímero sería la de transesterificar un polímero de acrilato con un carbamato de hidroxialquilo.

Tales polímeros preferidos útiles como componente formador de película (ai) tendrán generalmente un peso molecular promedio en número de 2000-20,000, y preferiblemente de 3000 a 6000. El contenido de carbamato del polímero, en un peso molecular por equivalente de funcionalidad carbamato, generalmente estará entre 200 y 1500, y preferiblemente entre 300 y 500. Se apreciará que la temperatura de transición vítrea, Tg, de los componentes formadores de película (ai) y (aii) se pueden ajustar para lograr un recubrimiento curado que tiene la Tg para la aplicación particular involucrada.

El componente obligatorio formador de película acrílica (ai) con funcionalidad carbamato está representado por las unidades repetitivas aleatoriamente de acuerdo con la siguiente fórmula:



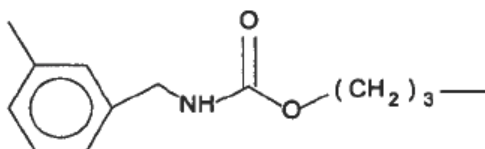


en donde

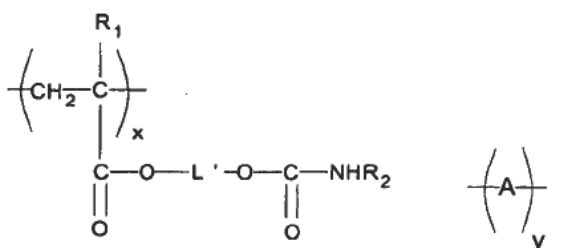
5 En la fórmula anterior, R<sub>1</sub> representa H o CH<sub>3</sub>. R<sub>2</sub> representa H, alquilo, preferiblemente de 1 a 6 átomos de carbono, o cicloalquilo, preferiblemente hasta 6 átomos de carbono en el anillo. Se entiende que los términos alquilo y cicloalquilo incluyen alquilo y cicloalquilo sustituido, tal como alquilo o cicloalquilo sustituido con halógeno. Los sustituyentes que tengan un impacto adverso en las propiedades del material curado, sin embargo, deben ser evitados. Por ejemplo, se cree que enlaces éter son susceptibles a la hidrólisis, y deben evitarse en lugares que colocarían el enlace éter en la matriz entrecruzada. Los valores x y y representan porcentajes en peso, siendo x 10 a 90% y preferiblemente de 40 a 60%, y siendo y 90 a 10% y preferiblemente de 60 a 40%.

10 En la fórmula, A representa unidades de repetición derivadas de uno o más monómeros etilénicamente insaturados. Como se discutió previamente, tales monómeros para la copolimerización con monómeros acrílicos son conocidos en la técnica. Tales monómeros preferidos incluirán ésteres de alquilo de ácido acrílico o metacrílico, por ejemplo acrilato de etilo, acrilato de butilo, acrilato de 2-etilhexilo, metacrilato de butilo, metacrilato de isodecilo, metacrilato de hidroxietilo, acrilato de hidroxipropilo, y similares; y monómeros de vinilo tales como isocianato de m-tetrametil xileno insaturado (vendido por American Cyanamid como TMI®), estireno, vinil tolueno y similares.

15 L representa un grupo enlazante divalente, preferiblemente un alifático de 1 a 8 átomos de carbono, grupo enlazante cicloalifático o aromático de 6 a 10 átomos de carbono. Ejemplos de L incluyen



20 -(CH<sub>2</sub>)-, -(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-, -(CH<sub>2</sub>)<sub>4</sub>-, y similares. En una realización preferida, -L- está representado por -COO-L'- donde L' es un grupo enlazante divalente. Así, en una realización preferida de la invención, el componente de polímero (a) está representado por unidades de repetición aleatoria de acuerdo con la siguiente fórmula:



en donde

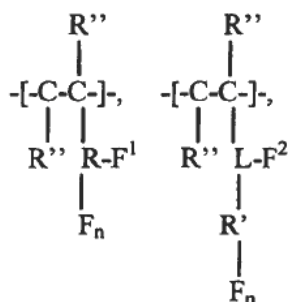
25 En esta fórmula, R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub>, A, x, e y son como se definieron anteriormente. L' puede ser un grupo enlazante alifático divalente, preferiblemente de 1 a 8 átomos de carbono, por ejemplo, -(CH<sub>2</sub>)-, -(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-, -(CH<sub>2</sub>)<sub>4</sub>-, y similares, o un grupo enlazante cicloalifático divalente, preferiblemente hasta 8 átomos de carbono, por ejemplo, ciclohexilo, y similares. Sin embargo, otros grupos enlazantes divalentes se pueden utilizar, dependiendo de la técnica utilizada para preparar el polímero. Por ejemplo, si un carbamato de hidroxialquilo forma un aducto con un polímero acrílico con funcionalidad isocianato el grupo enlazante L' incluiría un enlace uretano -NHCOO- como residuo del grupo

30 isocianato.

Un carbamato más preferido y polímero funcional hidroxilo para uso como componente formador de película (ai) tendrán un peso molecular promedio en número de 1000 a 5000, un peso equivalente de carbamato de 300 a 600, y una Tg de 0 a 150 °C. En una realización especialmente preferida, el polímero con funcionalidad carbamato tendrá un peso molecular promedio en número de 1500 a 3000, un peso equivalente de carbamato de 350 a 500, y una Tg de 25 a 100 °C.

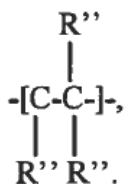
5

Este polímero con funcionalidad carbamato más preferido para uso como componente formador de película (ai) tendrá desde al menos 66 a 100% en peso, con base en el peso total del polímero, de una o más unidades de repetición A seleccionadas de entre el grupo que consiste de



10 y mezclas de los mismos, y

de 0 a menos de 35% en peso, con base en el peso total del polímero, de una o más unidades de repetición A' que tienen la estructura



15

Más preferiblemente, este polímero con funcionalidad carbamato más preferido para uso como componente formador de película (ai) tendrá de 80 a 100 por ciento en peso de una o más unidades de repetición A y de 20 a 0 por ciento en peso de una o más unidades de repetición A', y lo más preferiblemente, de 90 hasta 100 por ciento en peso de una o más unidades de repetición A y de 10 a 0 por ciento en peso de una o más unidades de repetición A', con base en el peso total del polímero con funcionalidad carbamato final. Un polímero con funcionalidad carbamato particularmente preferido de la invención tendrá más de 90 por ciento en peso de una o más unidades de repetición A y menos de 10 por ciento en peso, preferiblemente entre 1 y 9 por ciento en peso, de una o más unidades de repetición A', con base en el peso total del polímero con funcionalidad carbamato de la invención.

20

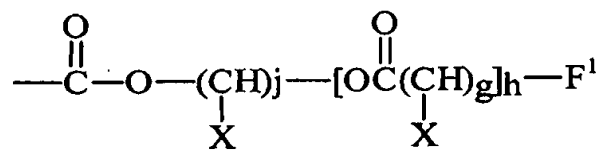
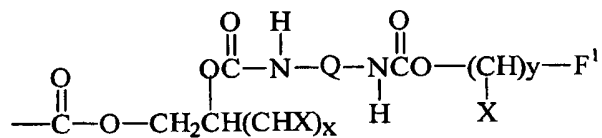
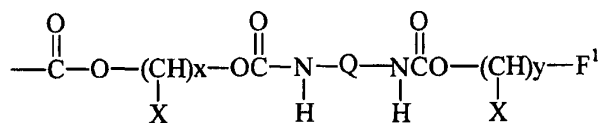
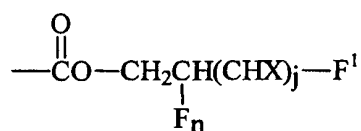
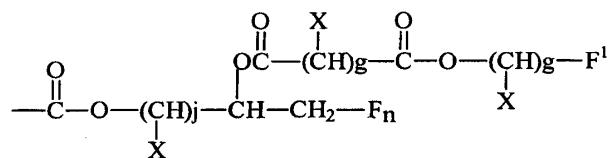
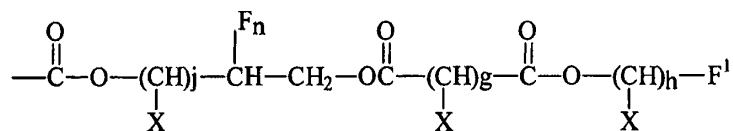
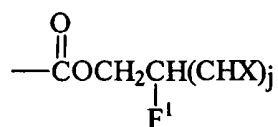
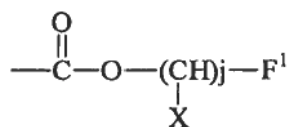
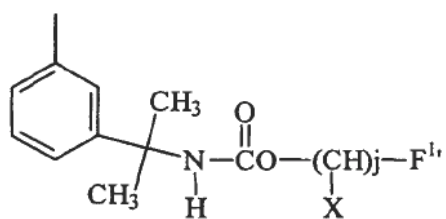
En lo anterior, R es un al menos grupo enlazante no funcional divalente que tiene de 1 a 60 átomos de carbono y de 0 a 20 heteroátomos seleccionados de entre el grupo que consiste de oxígeno, nitrógeno, azufre, fósforo y silano y mezclas de los mismos. Tal como se utiliza aquí, "no funcional" se refiere a la ausencia de grupos que son reactivos con agentes de entrecruzamiento bajo las condiciones tradicionales de curado del recubrimiento.

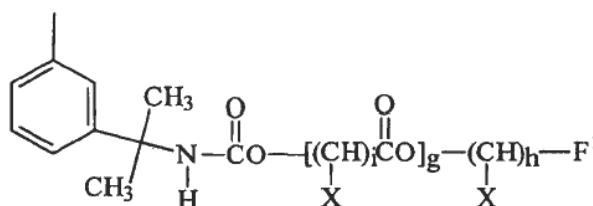
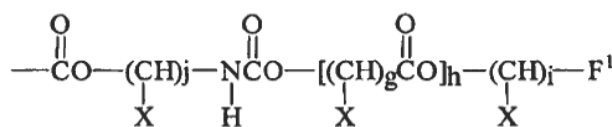
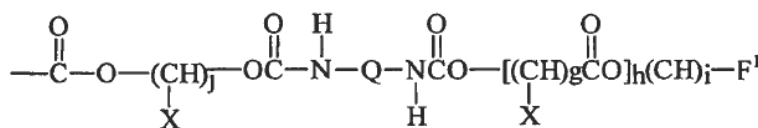
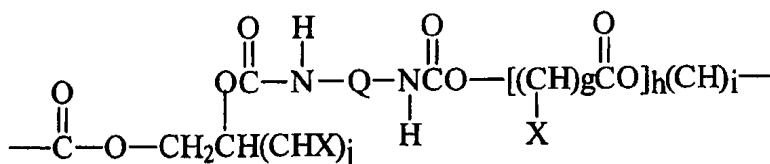
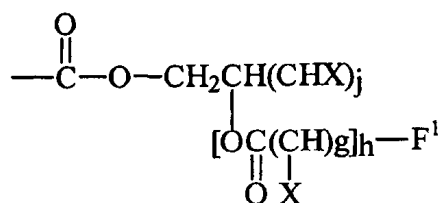
25

Ejemplos ilustrativos de grupos R adecuados son grupos enlazantes alifáticos o cicloalifáticos de 1 a 60 átomos de carbono, grupos enlazantes aromáticos de 1 a 10 carbonos, y mezclas de los mismos. Los grupos R preferidos incluyen grupos alifáticos o cicloalifáticos de 2 a 10 átomos de carbono. R puede, y preferentemente incluirá uno o más heteroátomos a través de uno o más grupos enlazantes internos divalentes tales como ésteres, amidas, carbamatos secundarios, éteres, ureas secundarias, cetonas y mezclas de los mismos. Grupos enlazantes internos seleccionados de entre el grupo que consiste de ésteres, carbamatos secundarios, y mezclas de los mismos, son más preferidos, siendo los ésteres los más preferidos.

30

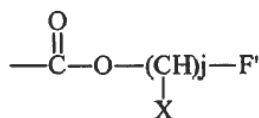
Ejemplos de grupos R particularmente preferidos se definen a continuación. Nótese que F<sup>1</sup> no es parte de R pero se muestra en las estructuras a continuación para proveer perspectiva.





5 e isómeros de los mismos, en donde X es H o es un grupo enlazante no funcional monovalente que tiene de 1 a 20 átomos de carbono y de 0 a 20 heteroátomos seleccionados de entre el grupo que consiste de oxígeno, nitrógeno, azufre, fósforo y silano y mezclas de los mismos; i, j, g, y h son enteros de 0 a 8; y Q es al menos un grupo enlazante divalente no funcional que tiene de 1 a 60 átomos de carbono y de 0 a 20 heteroátomos seleccionados de entre el grupo que consiste de oxígeno, nitrógeno, azufre, fósforo y silano y mezclas de los mismos.

10 Un grupo R más preferido es



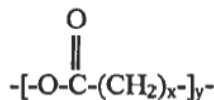
en donde j es de 1 a 6 y X es como se definió anteriormente.

15 R' es al menos un grupo enlazante no funcional monovalente que tiene de 1 a 60 átomos de carbono y de 0 a 20 heteroátomos seleccionados de entre el grupo que consiste de oxígeno, nitrógeno, azufre, fósforo y silano y mezclas de los mismos. Tal como se utiliza aquí, "no funcional" se refiere a la ausencia de grupos que son reactivos con agentes de entrecruzamiento bajo las condiciones tradicionales de curado del recubrimiento.

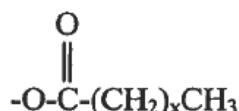
20 Ejemplos ilustrativos de grupos R' adecuados son grupos enlazantes alifáticos o cicloalifáticos de 1 a 60 átomos de carbono, grupos enlazantes aromáticos de 1 a 10 carbonos, y mezclas de los mismos. Grupos R' preferidos incluyen grupos alifáticos o cicloalifáticos de 2 a 10 carbonos. R' puede, y preferiblemente incluirá, uno o más heteroátomos a través de uno o más grupos enlazantes internos divalentes tales como ésteres, amidas, carbamatos secundarios,

éteres, ureas secundarias, cetonas y mezclas de los mismos. El más preferido es el uso de ésteres como grupos enlazantes internos.

Ejemplos de grupos R' particularmente preferidos son

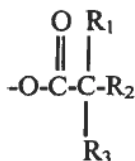


5  $-(\text{CH}_2)_x-\text{CH}_3$



en donde x e y son de 0 a 10, preferiblemente de 3 a 8.

10 En una realización preferida, el al menos grupo enlazante R' no funcional monovalente comprenderá al menos un grupo alquilo ramificado de 5 a 20 carbonos, preferiblemente de 5 a 15 carbonos y más preferiblemente de 8 a 12 carbonos. Un ejemplo de una estructura especialmente adecuada para la incorporación en grupo enlazante R' es



en donde R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub>, y R<sub>3</sub> son grupos alquilo de 1 a 10 carbonos cada uno. Más preferiblemente, R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub>, y R<sub>3</sub> totalizará de 8 a 12 carbonos con al menos uno de R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub>, y R<sub>3</sub> siendo un grupo metilo. En una realización más preferida, n será 0 cuando R' comprende esta estructura alquilo ramificada.

15 R" es H o un grupo enlazante no funcional monovalente que tiene de 1 a 20 átomos de carbono y de 0 a 20 heteroátomos seleccionados de entre el grupo que consiste de oxígeno, nitrógeno, azufre, fósforo y silano y mezclas de los mismos.

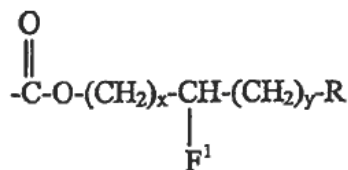
20 Ejemplos ilustrativos de grupos R" adecuados son grupos enlazantes de hidrógeno, alifáticos o cicloalifáticos de 1 a 60 carbonos, grupos enlazantes aromáticos de 1 a 10 carbonos, y mezclas de los mismos. R" puede, y preferiblemente incluirá, uno o más heteroátomos a través de uno o más grupos enlazantes internos divalentes tales como ésteres, amidas, carbamatos secundarios, éteres, ureas secundarias, cetonas y mezclas de los mismos.

Grupos R" preferidos son H, -CH<sub>3</sub>, grupos aromáticos tales como bencilo, y ésteres de alquilo de 2 a 10 carbonos, especialmente de 4 a 8 átomos de carbono. H y metilo son los más preferidos como R".

25 L es al menos un grupo enlazante no funcional trivalente que tiene de 1 a 60 átomos de carbono y de 0 a 20 heteroátomos seleccionados de entre el grupo que consiste de oxígeno, nitrógeno, azufre, fósforo y silano y mezclas de los mismos. Tal como se utiliza aquí, "no funcional" se refiere a la ausencia de grupos que son reactivos con agentes de entrecruzamiento bajo las condiciones tradicionales de curado del recubrimiento.

30 Ejemplos ilustrativos de grupos L adecuados son grupos enlazantes alifáticos o cicloalifáticos de 1 a 60 carbonos, grupos enlazantes aromáticos de 1 a 10 carbonos, y mezclas de los mismos. Grupos L preferidos incluyen grupos alifáticos o cicloalifáticos de 2 a 10 carbonos. L puede, y preferiblemente incluirá uno o más heteroátomos a través de uno o más grupos enlazantes internos divalentes tales como ésteres, amidas, carbamatos secundarios, éteres, ureas secundarias, cetonas y mezclas de los mismos. Grupos enlazantes internos seleccionados de entre el grupo que consiste en ésteres, carbamatos secundarios, y mezclas de los mismos, son más preferidos, siendo los ésteres los más preferidos.

35 Un ejemplo de grupos L preferidos son



e isómeros de los mismos, en donde  $F^1$  y R son como se describen, x e y pueden ser los mismos o diferentes y son de 0 a 10, preferiblemente de 1 a 3, y es más preferiblemente 1.

5 F,  $F^1$  y  $F^2$  son grupos funcionales seleccionados de entre el grupo que consiste de grupos carbamato primarios, grupos hidroxilo, y mezclas de los mismos, tales como grupos carbamato primarios beta-hidroxi, con la condición de que al menos uno de  $F^1$  y  $F^2$  son un grupo carbamato primario o un grupo carbamato primario beta-hidroxi, y n es un entero de 0 a 3, más preferiblemente 0.

10 Los poliésteres que tienen grupos hidrógeno activos tales como grupos hidroxilo, pueden ser adicionalmente utilizados como componente formador de película (ai) adicional en la composición de recubrimiento de acuerdo con la invención. Tales poliésteres son bien conocidos en la técnica, y se pueden preparar mediante la poliesterificación de ácidos policarboxílicos orgánicos (por ejemplo, ácido ftálico, ácido hexahidroftálico, ácido adípico, ácido maleico) o sus anhídridos con polioles orgánicos que contienen grupos hidroxilo primarios o secundarios (por ejemplo, etilen glicol, butileno glicol, neopentil glicol).

15 Poliésteres funcionales de carbamato, pueden ser adicionalmente utilizados como componente formador de película (ai) en las composiciones de recubrimiento de la invención. Los poliésteres adecuados se pueden preparar mediante la esterificación de un ácido policarboxílico o un anhídrido del mismo con un poliol y/o un epóxido. Los ácidos policarboxílicos utilizados para preparar el poliéster consisten primariamente en ácidos policarboxílicos monoméricos o anhídridos de los mismos que tienen 2 a 18 átomos de carbono por molécula. Entre los ácidos que son útiles están el ácido ftálico, ácido hexahidroftálico, ácido adípico, ácido sebáico, ácido maleico, y otros ácidos dicarboxílicos de diversos tipos. Cantidades menores de ácidos monobásicos se pueden incluir en la mezcla de reacción, por ejemplo, ácido benzoico, ácido esteárico, ácido acético y ácido oleico. También, se pueden utilizar ácidos carboxílicos superiores, por ejemplo, ácido trimelítico y ácido tricarbálico. Anhídridos de los ácidos mencionados anteriormente, cuando existen, se puede utilizar en lugar del ácido. También, se pueden utilizar ésteres de alquilo inferior de los ácidos, por ejemplo, glutarato de dimetilo y tereftalato de dimetilo.

25 Los polioles que se pueden utilizar para preparar poliésteres adecuados (ai) incluyen dioles tales como alquilenglicoles. Ejemplos específicos incluyen etilen glicol, 1,6-hexanodiol, neopentil glicol, y 2,2-dimetil-3-hidroxiopropil-2,2-dimetil-3-hidroxiopropionato. Otros glicoles adecuados incluyen Bisfenol A hidrogenado, ciclohexanodiol, ciclohexanodimetanol, dioles basados en caprolactona tales como el producto de reacción de e-caprolactona y etilen glicol, bisfenoles hidroxi alquilados, poliéter glicoles tales como poli(oxitetrametilen)glicol, y similares.

30 Aunque el componente poliol puede comprender todos los dioles, también se pueden utilizar polioles de funcionalidad más alta. Se prefiere que el poliol sea una mezcla de al menos un diol; y al menos un triol o un poliol de funcionalidad más alta. Ejemplos de polioles de funcionalidad más alta incluirían trimetilol etano, trimetilol propano, pentaeritritol, y similares. Se prefieren los trioles. La relación molar de polioles de funcionalidad más alta a diol es generalmente inferior a 3.3/1, preferiblemente hasta 1.4/1.

35 Se pueden incorporar grupos carbamato en el poliéster formando primero un carbamato de hidroxialquilo que puede hacerse reaccionar con los poliácidos y polioles usados en la formación del poliéster. Un oligómero de poliéster se puede preparar haciendo reaccionar un ácido policarboxílico tal como los mencionados anteriormente con un carbamato de hidroxialquilo. Un ejemplo de un carbamato de hidroxialquilo es el producto de reacción de amoníaco y carbonato de propileno. El carbamato de hidroxialquilo se condensa con funcionalidad ácido en el poliéster o ácido policarboxílico, generando funcionalidad carbamato terminal. También se pueden incorporar grupos funcionales con funcionalidad carbamato terminal en el poliéster haciendo reaccionar ácido isocianico con un poliéster con funcionalidad hidroxilo. También, la funcionalidad carbamato se puede incorporar en el poliéster haciendo reaccionar un poliéster con funcionalidad hidroxilo con urea.

45 También se pueden incorporar grupos carbamato en el poliéster mediante una reacción de transcarbamilación. En esta reacción, un material con funcionalidad carbamato de bajo peso molecular derivado de un alcohol de bajo peso molecular o éter de glicol tal como carbamato de metilo, se hace reaccionar con los grupos hidroxilo de un poliéster con funcionalidad hidroxilo, generando un poliéster con funcionalidad carbamato y el alcohol original o glicol éter. El material con funcionalidad carbamato de bajo peso molecular derivado de un alcohol o glicol éter es preparado primero haciendo reaccionar el alcohol o glicol éter con urea en presencia de un catalizador. Los alcoholes adecuados incluyen alcoholes alifáticos, cicloalifáticos y aromáticos de bajo peso molecular tales como metanol,

etanol, propanol, butanol, ciclohexanol, 2-etoxihexanol, y 3-metilbutanol. Éteres de glicol adecuados incluyen etilén glicol metil éter y propilen glicol metil éter. Se prefiere propilen glicol metil éter.

5 Además de la funcionalidad carbamato, los polímeros de poliéster y oligómeros adecuados para uso como componente formador de película adicional (ai) pueden contener otros grupos funcionales tales como grupos hidroxilo, ácido carboxílico y/o anhídrido. El peso equivalente de estos poliésteres que contienen grupos carbamato terminales puede ser de aproximadamente 140 a 2500, con base en equivalentes de grupos carbamato. El peso equivalente es un valor calculado basado en las cantidades relativas de los diversos ingredientes utilizados en la fabricación del poliéster, y se basa en los sólidos del material.

10 Los poliuretanos que tienen grupos funcionales de hidrógeno activo, tal como se ha descrito anteriormente que son adecuados para uso como componente formador de película adicional (ai) también son bien conocidos en la técnica. Se preparan mediante una reacción de extensión de cadena de un poliisocianato (por ejemplo, diisocianato de hexametileno, diisocianato de isoforona, MIDI, etc.) y un poliol (por ejemplo, 1,6-hexanodiol, 1,4-butanodiol, neopentil glicol, trimetilol propano). Pueden estar provistos con grupos funcionales de hidrógeno activo cubriendo la cadena de poliuretano con un exceso de diol, poliamina, amino alcohol, o similares.

15 Se pueden preparar poliuretanos con funcionalidad carbamato haciendo reaccionar los grupos de hidrógeno activo con un material con funcionalidad carbamato de bajo peso molecular derivado de un alcohol o glicol éter de bajo peso molecular tal como metilo.

20 Otros compuestos con funcionalidad carbamato preferidos para uso como componente formador de película (ai) son compuestos con funcionalidad carbamato que son el producto de reacción de una mezcla que comprende un poliisocianato o un polímero de cadena extendida, y un compuesto que comprende un grupo que es reactivo con isocianato o un grupo funcional en el polímero de cadena extendida, así como un grupo carbamato o un grupo que se puede convertir en carbamato. Tales compuestos se describen en las Patentes de los Estados Unidos Nos. 5,373,069 y 5,512,639.

25 Finalmente, el componente formador de película (ai) también puede ser una resina dispersable en agua que tiene un grupo que contiene hidrógeno activo como se describió anteriormente.

El componente formador de película (ai) se seleccionará de entre el grupo consistente de acrílicos con funcionalidad carbamato y acrílicos modificados con funcionalidad carbamato y puede incluir además acrílicos con funcionalidad hidroxilo, acrílicos modificados con funcionalidad hidroxilo, poliuretanos, poliésteres y mezclas de los mismos, siendo especialmente preferidos con acrílicos con funcionalidad carbamato/hidroxilo como se describió anteriormente.

30 Las composiciones de recubrimiento de la invención también pueden comprender un agente de curado o agente de entrecruzamiento (aii) que tiene grupos funcionales que son reactivos con los grupos funcionales que contienen hidrógeno activo de los uno o más componentes formadores de película (ai). Tales grupos de entrecruzamiento reactivos incluyen grupos metilol o metilalcoxi activos en agentes de entrecruzamiento aminoplásticos o en otros compuestos tales como aductos de fenol/formaldehído, grupos isocianato, grupos siloxano, grupos cíclicos de carbonato y grupos anhídrido. Ejemplos de agentes de curado ilustrativos (aii) incluyen resina de melamina formaldehído (incluyendo resina de melamina monomérica o polimérica y resina de melamina parcial o totalmente alquilada), poliisocianatos bloqueados o no bloqueados (por ejemplo, TDI, MDI, diisocianato de isoforona, diisocianato de hexametileno, y trímeros de isocianurato de éstos, que pueden ser bloqueados por ejemplo con alcoholes u oximas), resinas de urea (por ejemplo, ureas de metilol, tales como resina de urea formaldehído, alcoxioureas tales como resina de urea formaldehído butilado), polianhídridos (por ejemplo, anhídrido polisuccínico), y polisiloxanos (por ejemplo, trimetoxi siloxano). Resina aminoplástica tal como resina de melamina formaldehído o resina de urea formaldehído son especialmente preferidas para uso como agente de curado (aii).

35 Se pueden utilizar uno o más solventes en la composición de recubrimiento de la presente invención. Tales uno o más solventes actuarán preferiblemente como solventes con respecto a ambos componentes formadores de película (ai) y (aii). En general, dependiendo de las características de solubilidad de los componentes formadores de película (ai) y (aii), el solvente puede ser cualquier solvente orgánico y/o agua.

40 En una realización preferida, el solvente es un solvente orgánico polar. Más preferiblemente, el solvente es un solvente alifático polar o solvente aromático polar. Aún más preferiblemente, el solvente es una cetona, éster, acetato, amida aprótica, sulfóxido aprótico, o amino aprótico. Ejemplos de solventes útiles incluyen metil etil cetona, metil isobutil cetona, acetato de m-amilo, acetato de etilén glicol butil éter, acetato de propilen glicol monometil éter, xileno, N-metil-pirrolidona, o mezclas de hidrocarburos aromáticos. En otra realización preferida, el solvente es agua o una mezcla de agua con pequeñas cantidades de cosolventes.

45 Las composiciones de recubrimiento de la invención también pueden incluir un catalizador para potenciar la reacción de curado. Por ejemplo, cuando compuestos aminoplásticos, especialmente melaminas monoméricas, se utilizan como componente (aii), puede utilizarse un fuerte catalizador ácido para potenciar la reacción de curado. Tales catalizadores son bien conocidos en la técnica e incluyen, por ejemplo, ácido p-toluenosulfónico, ácido

dinonilnaftaleno disulfónico, ácido dodecilbenceno sulfónico, fosfato ácido de fenilo, maleato de monobutilo, fosfato de butilo, y éster de hidroxifosfato. Fuertes catalizadores ácidos son frecuentemente bloqueados, por ejemplo, con una amina. Otros catalizadores que pueden ser útiles en la composición de la invención incluyen ácidos de Lewis, sales de zinc y sales de estaño.

- 5 En una realización preferida de la invención, el solvente está presente en las composiciones de recubrimiento de la invención en una cantidad de aproximadamente 0.01 por ciento en peso a aproximadamente 99 por ciento en peso, preferiblemente de aproximadamente 10 por ciento en peso a aproximadamente 60 por ciento en peso, y más preferiblemente de aproximadamente 30 por ciento en peso a aproximadamente 50 por ciento en peso.

- 10 También se pueden utilizar agentes adicionales en las composiciones de recubrimiento de la invención, por ejemplo, surfactantes, agentes de relleno, estabilizadores, agentes humectantes, agentes dispersantes, promotores de adhesión, absorbentes UV, HALS, etc. Se apreciará que mientras que tales agentes pueden ser conocidos en la técnica anterior, la cantidad usada debe ser controlada para evitar que afecte adversamente las características de desempeño de la película terminada.

- 15 Se apreciará que las composiciones de recubrimiento de la invención pueden ser pigmentadas o sustancialmente sin pigmentar, esto es, transparente. En una realización más preferida, las composiciones de recubrimiento de la invención serán composiciones de recubrimiento de capa transparente, esto es, transparentes y sustancialmente no pigmentadas. Sin embargo, está dentro del alcance de la invención que el agente de control de la reología (b) es utilizado en composiciones de recubrimiento pigmentadas utilizadas como composiciones de recubrimiento de capa base o capa final, especialmente las realizaciones de alto brillo de las mismas. Cuando las composiciones de recubrimiento de la invención son utilizadas como un recubrimiento de pintura pigmentada, el pigmento puede ser cualquier compuesto orgánico o inorgánico o materiales coloreados, agentes de relleno, metálicos u otros materiales en hojuelas inorgánicas, tales como hojuelas de mica o de aluminio, y otros tales materiales puesto que están normalmente incluidos en tales recubrimientos. Pigmentos y otros compuestos particulados insolubles tales como agentes de relleno se utilizan normalmente en la composición en una cantidad de 1% a 100%, con base en el peso total de sólidos de los componentes enlazantes (esto es, una relación de pigmento a enlazante de 0.1 a 1).
- 20
- 25

Las composiciones de recubrimiento se pueden impregnar en los artículos deseados por cualquiera de una serie de técnicas bien conocidas en el arte. Estas incluyen, por ejemplo, recubrimiento por aspersión, recubrimiento por inmersión, recubrimiento con rodillo, recubrimiento de pantalla, y similares. Para los paneles de carrocería de automóviles, se prefiere el recubrimiento por aspersión.

- 30 Las composiciones de recubrimiento de la invención se pueden aplicar a una amplia variedad de sustratos, especialmente aquellos que se encuentran típicamente en las industrias del transporte/automotriz. Ejemplos ilustrativos incluyen sustratos de metal tales como acero, aluminio y diversas aleaciones, plásticos flexibles, plásticos rígidos y compuestos plásticos.

- 35 En una realización particularmente preferida, las composiciones de recubrimiento de la invención se aplicarán a artículos que tienen al menos una superficie orientada horizontalmente y al menos una superficie orientada verticalmente. Ejemplos de tales artículos incluyen franjas delanteras y traseras del automóvil, tales como parachoques y similares, paneles exteriores de la carrocería de revestimiento lateral y componentes añadidos del automóvil.

- 40 Las composiciones de recubrimiento de la invención que contienen el agente de control de la reología particularmente preferido proveen ventajas tanto en recubrimientos aplicados no curados y películas curadas.

- 45 Por ejemplo, superficies orientadas verticalmente a las que se han aplicado los recubrimientos de la invención, pero aún no curadas, mostrarán mejoras en la resistencia al hundimiento. Superficies recubiertas orientadas verticalmente hechas de acuerdo con el método de la invención generalmente tendrán una resistencia al hundimiento de 25.4 a 101.6  $\mu\text{m}$  (1.0 a 4.0 milésimas de pulgada), preferiblemente de al menos 30.5  $\mu\text{m}$  (1.2 milésimas de pulgada), más preferiblemente 38.1 a 76.2  $\mu\text{m}$  (1.5 a 3.0 milésimas de pulgada), y lo más preferiblemente de entre 40.6 a 55.9  $\mu\text{m}$  (1.6 a 2.2 milésimas de pulgada).

- 50 La resistencia al hundimiento se mide mediante el siguiente método de prueba. Un panel de acero de 10.2 x 45.7 cm (4 x 18 pulgadas) que tiene diecisiete agujeros de 0.64 cm (1/4 de pulgada) dispuestos en el centro del panel de arriba abajo, es primero fosfatado y luego electrorrecubierto. La composición de recubrimiento que va a ser evaluada es entonces aplicada por aspersión en un formato de cuña de tal manera que la estructura de película mínima está en la parte superior del panel con el incremento de la estructura de película a la película máxima x en la parte inferior del panel. Durante la aplicación del recubrimiento, el panel está en un ángulo de aproximadamente 90° con respecto a la superficie de la tierra. Inmediatamente después de la aplicación del recubrimiento, el panel recubierto es colocado de lado, de tal manera que los diecisiete agujeros siguen estando a 90° con respecto a la superficie de la tierra. El panel recubierto es sometido a destello durante dos minutos en esta posición y luego curado en la misma posición, esto es, por ejemplo en un horno a 141 °C (285 °F) durante 20 a 25 minutos.
- 55



## ES 2 536 320 T3

La evaluación de cualquier hundimiento o goteo resultante se mide trazando una línea de 0.64 cm (1/4 de pulgada) por debajo de los agujeros y observando la estructura de la película en la que un hundimiento toca la línea. La estructura de la película se mide con un indicador de estructura de la película. La resistencia al hundimiento en  $\mu\text{m}$  (milésimas de pulgada) se refiere a la estructura de película máxima que no presenta hundimiento.

- 5 Superficies recubiertas horizontalmente se curan para proveer películas curadas orientadas horizontalmente que tienen una apariencia particular. En general, los parámetros de apariencia de interés incluyen DOI, brillo, apariencia, medida por dispositivos WaveScan y Autospect, desarrollo del color, desplazamiento de color de horizontal a vertical, resistencia a erosión por arena, así como resistencia a huellas digitales y a manchas oscuras. Valores de DOI aceptables por ASTM D-5767 son de 65 a 100, con una DOI de al menos 70 y siendo más preferido más alto.
- 10 Se prefieren los rangos de brillo de al menos 65 o más, siendo los más preferidos de al menos 70 a 100.

Las composiciones de recubrimiento aquí descritas se someten preferiblemente a las condiciones para curar las capas de recubrimiento. Aunque se pueden utilizar diversos métodos de curado, se prefiere el curado por calor. Generalmente, el curado por calor se efectúa exponiendo el artículo recubierto a temperaturas elevadas provistas primariamente por fuentes de calor radiantes.

- 15 Las temperaturas de curado variarán dependiendo de los grupos de bloqueo particulares utilizados en los agentes de entrecruzamiento, sin embargo, generalmente oscilan entre 91 °C (195 °F) y 182 °C (360 °F) En una realización preferida, la temperatura de curado está preferiblemente entre 110 °C (230 °F) y 149 °C (300 °F), y más preferiblemente a temperaturas entre 110 °C (230 °F) y 143 °C (290 °F) para un sistema bloqueado catalizado por ácido. Para un sistema no bloqueado catalizado por ácido, la temperatura de curado está preferiblemente entre 80
- 20 °C (175 °F) y 100 °C (212 °F) El tiempo de curado variará dependiendo de los componentes particulares utilizados y de parámetros físicos tales como el espesor de las capas, sin embargo, los tiempos de curado típicos oscilan de 15 a 60 minutos, y preferiblemente de 15-25 minutos para los sistemas bloqueados catalizados por ácido y 10-20 minutos para los sistemas no bloqueados catalizados por ácido.

### Ejemplo 1

- 25 Preparación de una composición de capa transparente preparada de acuerdo con la invención y composiciones comparativas de capa transparente.

Las composiciones de capa transparente con base en acrílico/melamina con funcionalidad carbamato se prepararon generalmente de acuerdo con el Ejemplo 2 de la Patente de los Estados Unidos No. 5,726,246. Los componentes (bi) y (bii) fueron añadidos por Tabla 1. Los niveles de acrílico con funcionalidad carbamato en todos los recubrimientos se ajustaron de tal manera que fueron equivalentes en vista de cualquier resina acrílica con funcionalidad carbamato adicional incorporada con la adición del componente (bii).

30

Tabla 1

% de componente de vehículo fijo	Composición de capa transparente				
	A	B	C	D	E
(bi) <sup>1</sup>	2.39	0.00	2.39	0.00	3.58
(bii) <sup>2</sup>	0.00	2.00	0.57	3.00	0.00

<sup>1</sup>A mezcla 1:1 de Aerosil® R805, (sílicas ahumadas comercialmente disponibles de Degussa de Frankfurt, Alemania) y Cabosil® TS610, (sílica ahumada comercialmente disponible de Cabot de Alpharetta, GA)

<sup>2</sup>Setalux® 10-9701, el producto de reacción de bencilamina y diisocianato de hexametileno preparado en presencia del acrílico con funcionalidad carbamato de la Preparación 1 de la Patente de los Estados Unidos No. 5,726,246, y comercialmente disponible de Akzo Nobel Resins of Louisville, KY

### Ejemplo 2

- 35 Evaluación de composiciones de capa transparente A-E del Ejemplo 1.

Los paneles de prueba para la evaluación de la resistencia al hundimiento se prepararon por fosfatación de un panel de acero de 10.2 x 45.7 cm (4 x 18 pulgadas) que tiene 17 agujeros de 0.64 cm (1/4 de pulgada) dispuestos en el centro del panel de arriba a abajo con un tratamiento de fosfato disponible comercialmente. Los paneles fueron electrorrecubiertos con electrorrecubrimiento U32AD310, disponible comercialmente de BASF Corporation de Southfield, MI. Las capas transparentes AE se aplicaron entonces por aspersión en un formato de cuña de tal

40

## ES 2 536 320 T3

5 manera que la estructura más grande de la película estaba en la parte inferior del panel con la estructura de película disminuyendo al mínimo de la película en la parte superior del panel. Durante la aplicación del recubrimiento, el panel se colocó en un ángulo de aproximadamente 90° con respecto a la superficie de la tierra. Inmediatamente después de la aplicación de los recubrimientos, los paneles recubiertos se posicionaron en sus lados. Los paneles fueron sometidos a destello durante dos minutos, mientras estaban en esta posición y luego colocados en la misma posición en un horno a 285 °F durante 23 minutos.

10 Los paneles de prueba para la evaluación de la apariencia horizontal se prepararon mediante la aplicación por aspersión de una capa base con base en acrílico negro/melamina (E14KU012, disponible comercialmente de BASF Corporation de Southfield, MI) sobre paneles de acero fosfatados y electrorrecubiertos de 25.4 x 25.4 cm (10" x 10"). La capa base se aplicó a una estructura de película de 10.2 a 20.3 μm (0.4 a 0.8 milésimas de pulgada). Las capas transparentes AE fueron aplicadas por aerosol electrostáticamente con una pistola de campana Behr a una estructura de película objetivo de desde 48.2 μm (1.9 milésimas de pulgada) en dos pasos. Los paneles fueron entonces sometidos a destello durante diez minutos y curados durante 23 minutos en un horno a 141 °C (285 °F).

15 Como se indica en la Tabla 2, se evaluaron los paneles de prueba horizontales. El brillo se evaluó utilizando un indicador de brillo Micro Tri-Gloss 4525, disponible comercialmente de BYK Gardner, Silver Springs, MD, por ASTM D523. La DOI se evaluó usando un modelo medidor de DOI D 47-6 de Hunter Dorigon de Fairfax, VA, por ASTM D-5767. Las mediciones WaveScan se realizaron en un medidor Wave-Scan Plus 4806 de BYK Gardner, por GM4364M, siendo los valores R el promedio de tres lecturas. Valores de Autospect se obtuvieron utilizando un modelo medidor de Autospect QMS BP, de Autospect de Ann Arbor, MI. El valor de Autospec refleja brillo, DOI y  
20 ondulación. El número Autospec reportado es el promedio de tres lecturas.

Tabla 2

Método de prueba	Composición de capa transparente				
	A	B	C	D	E
Resistencia al hundimiento (μm (milésimas de pulgada))	40.6 (1.6)	40.6 (1.6)	48.2 (1.9)	48.2 (1.9)	48.2 (1.9)
Resistencia al hundimiento (Observada)	Moderada	Moderada	Buena	Buena	Buena
Brillo	85	86	85	85	85
DOI	95	94	94	90	88
Autospect	65	65	65	60	60
Wavescan	7.8	7.5	7.7	6.5	6.0
Aplicación horizontal (Observada)	Buena	Buena	Buena	Moderada	Pobre

Se puede observar que solamente la composición C de la capa transparente de acuerdo con la invención provee tanto la resistencia al hundimiento y la apariencia horizontal deseables.

REIVINDICACIONES

1. Un método de recubrimiento de un artículo que tiene al menos una superficie orientada horizontalmente y al menos una superficie orientada verticalmente, que comprende

(1) proveer una composición de recubrimiento que comprende

5 (a) un componente formador de película,

y

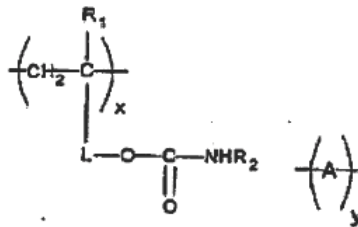
(b) un agente de control de la reología que comprende

(i) micropartículas sustancialmente incoloras, sustancialmente inorgánicas,

y

10 (ii) un compuesto que comprende el producto de reacción de una amina y un isocianato,

caracterizado porque el componente formador de película (a) comprende un componente (ai) que contiene hidrógeno activo, el cual tiene la estructura:



en donde  $\text{R}^1$  es H o  $\text{CH}_3$ ,

15  $\text{R}^2$  es H, alquilo, o cicloalquilo,

L es un grupo enlazante divalente,

x es un valor de 10 a 90%,

y es un valor de 90 a 10%, y

20 A representa unidades de repetición derivadas de uno o más monómeros etilénicamente insaturados, y un agente de curado (aii) que comprende uno o más grupos funcionales reactivos con el componente (ai),

(2) aplicar la composición de recubrimiento a la al menos una superficie orientada horizontalmente y la al menos una superficie orientada verticalmente para proveer una superficie orientada horizontalmente recubierta y una superficie orientada verticalmente recubierta, y

(3) curar la composición de recubrimiento.

25 2. El método de la reivindicación 1 en donde el agente de control de la reología comprende de 0.10 a 99.90 por ciento en peso de micropartículas sustancialmente incoloras, sustancialmente inorgánicas (i), y de 99.90 a 0.10 por ciento en peso de un compuesto (ii) que comprende el producto de reacción de una amina y un isocianato, todos con base en un peso total del agente de control de la reología (b).

3. El método de la reivindicación 2 en donde el agente de control de la reología (b) comprende

30 de 20.00 a 99.90 por ciento en peso de micropartículas sustancialmente incoloras, sustancialmente inorgánicas (i), y

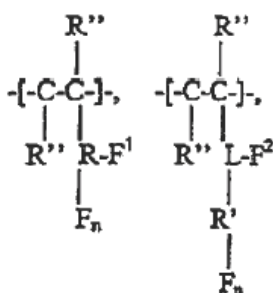
de 80.00 a 0.10 por ciento en peso de un compuesto (ii) que comprende el producto de reacción de una amina y un isocianato, todos con base en el peso total del agente de control de la reología (b).

4. El método de la reivindicación 3 en donde el agente de control de la reología (b) comprende

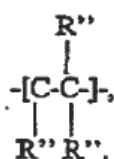
de 40.00 a 85.00 por ciento en peso de micropartículas sustancialmente incoloras, sustancialmente inorgánicas (i), y

de 60.00 a 15.00 por ciento en peso de un compuesto (ii) que comprende el producto de reacción de una amina y un isocianato, todos con base en el peso total del agente de control de la reología (b).

- 5 El método de la reivindicación 1 en donde la composición de recubrimiento comprende de 0.1 a 10,0 por ciento en peso del agente de control de la reología (b), con base en el % total no volátil del componente formador de película (a).
- 6 El método de la reivindicación 5 en donde la composición de recubrimiento comprende de 1.0 a 5.0 por ciento en peso del agente de control de la reología (b), con base en el % total no volátil del componente formador de película (a).
- 10 7. El método de la reivindicación 6 en donde la composición de recubrimiento comprende de 1.0 a 3.5 por ciento en peso del agente de control de la reología (b), con base en el % total no volátil del componente formador de película (a).
8. El método de la reivindicación 1 en donde las micropartículas sustancialmente incoloras, sustancialmente inorgánicas (i) se seleccionan del grupo que consiste de sílica ahumada, sílica coloidal, y mezclas de las mismas.
- 15 9. El método de la reivindicación 8 en donde las micropartículas sustancialmente incoloras, sustancialmente inorgánicas (i) son sílica ahumada.
10. El método de la reivindicación 9 en donde las micropartículas sustancialmente incoloras, sustancialmente inorgánicas (i) son una sílica ahumada que tiene un contenido de carbono de menos de 4.0%.
11. El método de la reivindicación 10 en donde las micropartículas sustancialmente incoloras, sustancialmente inorgánicas (i) son una sílica ahumada que tiene un contenido de carbono de 0.10 a 2.00%.
- 20 12. El método de la reivindicación 9 en donde las micropartículas sustancialmente incoloras, sustancialmente inorgánicas (i) son una sílica ahumada que tiene un área promedio de superficie de menos de 150 m<sup>2</sup>/g.
13. El método de la reivindicación 9 en donde las micropartículas sustancialmente incoloras, sustancialmente inorgánicas (i) son una sílica ahumada que tiene un área promedio de superficie de no más de 135 m<sup>2</sup>/g.
- 25 14. El método de la reivindicación 9 en donde las micropartículas sustancialmente incoloras, sustancialmente inorgánicas (i) son una sílica ahumada que tiene un área promedio de superficie de 90 a 135 m<sup>2</sup>/g y un contenido de carbono de menos de 2.0%.
15. El método de la reivindicación 1 en donde el componente (ai) que contiene hidrógeno activo comprende de al menos 66 a 100% en peso, con base en el peso total del polímero, de una o más unidades de repetición A seleccionadas del grupo que consiste de



- 30 y mezclas de las mismas, y
- de 0 a menos de 35% en peso, con base en el peso total del polímero, de una o más unidades de repetición A' que tienen la estructura



en donde

R es un grupo enlazante no funcional al menos divalente que tiene de 1 a 60 átomos de carbono y de 0 a 20 heteroátomos seleccionados del grupo que consiste de oxígeno, nitrógeno, azufre, fósforo y silano y mezclas de los mismos,

5 R' es un grupo enlazante no funcional al menos monovalente que tiene de 1 a 60 átomos de carbono y de 0 a 20 heteroátomos seleccionados del grupo que consiste de oxígeno, nitrógeno, azufre, fósforo y silano y mezclas de los mismos,

10 R" es H o un grupo enlazante no funcional monovalente que tiene de 1 a 60 átomos de carbono y de 0 a 20 heteroátomos seleccionados del grupo que consiste de oxígeno, nitrógeno, azufre, fósforo y silano y mezclas de los mismos,

L es un grupo enlazante no funcional divalente que tiene de 1 a 60 átomos de carbono y de 0 a 20 heteroátomos seleccionados del grupo que consiste de oxígeno, nitrógeno, azufre, fósforo y silano y mezclas de los mismos,

15 F, F<sup>1</sup> y F<sup>2</sup> son grupos funcionales seleccionados del grupo que consiste de grupos carbamato primarios, grupos carbamato primarios beta-hidroxi, grupos hidroxilo, y mezclas de los mismos, con la condición de que al menos uno de F<sup>1</sup> y F<sup>2</sup> son un grupo carbamato primario o un grupo carbamato primario beta-hidroxi, y n es un entero de 0 a 3.

16. El método de la reivindicación 1 en donde el agente de curado (a<sub>ii</sub>) se selecciona del grupo que consiste de resinas aminoplásticas, resinas con funcionalidad isocianato, resinas con funcionalidad ácida, y mezclas de las mismas.

20 17. El método de la reivindicación 16 en donde el agente de curado (a<sub>ii</sub>) se selecciona del grupo que consiste de resinas aminoplásticas, resinas con funcionalidad isocianato, y mezclas de las mismas.

18. El método de la reivindicación 1 en donde la composición de recubrimiento es una composición de capa transparente.

19. El método de la reivindicación 1 en donde la composición de recubrimiento es una composición de capa base pigmentada.