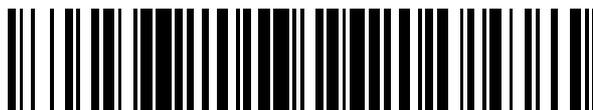


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 560 442**

51 Int. Cl.:

C09D 7/00 (2006.01)

C09D 7/12 (2006.01)

B05D 5/00 (2006.01)

C09D 17/00 (2006.01)

C08K 5/00 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **17.06.2002 E 14003912 (4)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **02.12.2015 EP 2840118**

54 Título: **Material de recubrimiento de sustrato en forma de copos que comprende una pluralidad de elementos de dispersión encapsulados en un polímero resinoso**

30 Prioridad:

18.06.2001 US 299038 P
07.06.2002 US 165056

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
19.02.2016

73 Titular/es:

PPG INDUSTRIES OHIO INC. (100.0%)
3800 West 143rd Street
Cleveland, OH 44111, US

72 Inventor/es:

MUNRO, CALUM H.;
DECKER, ELDON L.;
VANIER, NOEL R.;
WILSON, RACHEL B. y
WEHRLE, MATTHEW E.

74 Agente/Representante:

CARPINTERO LÓPEZ, Mario

ES 2 560 442 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).

DESCRIPCION

Material de recubrimiento de sustrato en forma de copos que comprende una pluralidad de elementos de dispersión encapsulados en un polímero resinoso

Antecedentes de la invención

5 Las composiciones de pinturas incluyen, típicamente, partículas colorantes dispersadas en un aglomerante resinoso. La composición de pintura puede incluir además pigmentos reflectantes tales como copos de aluminio o mica u otras composiciones de pigmentos de efecto color, o materiales de recubrimiento del sustrato tales como dióxido de titanio u óxido de cinc u óxido de plomo. Las partículas colorantes usadas en pinturas convencionales son típicamente del orden de 0,5 micrómetros de tamaño. Las partículas de este tamaño absorben la luz a ciertas longitudes de onda y dispersan la luz a otras longitudes de onda. Esta absorción parcial y difusión parcial crea un efecto de coloración degradada cuando se ve por un observador. La selección de un color particular para una pintura requiere la mezcla de dichos colorantes y es difícil de lograr usando colorantes convencionales dado que los colorantes tienen características espectrales que se solapan entre sí y por la mezcla atenuante de los efectos de dispersión. Como un resultado de ello, las composiciones de pinturas convencionales requieren típicamente la combinación de mezclas seleccionadas entre decenas o incluso centenas de diversos colorantes con el fin de lograr un color de pintura deseado. Para crear un color de pintura bajo pedido, los suministradores de pinturas mantienen en catálogo numerosos colorantes capaces de mezclar cualquier combinación de colorantes.

20 Cuando se desea un nuevo color de una composición de pintura, se mezclan conjuntamente varios colorantes y se equilibran con el fin de lograr el color deseado. Este procedimiento de producción de una pintura coloreada se complica de manera significativa cuando el producto final está destinado a ajustarse a una composición de pintura existente. Por ejemplo, en las pinturas de reparación de automoción, es deseable producir una composición de pintura que se ajuste íntimamente a la pintura de un automóvil. El color de una formulación de pintura originalmente pintada sobre el vehículo durante la producción puede cambiar a lo largo del tiempo y con la acción atmosférica. Además, las características espectrales de los colorantes de la formulación de pintura original pueden no ser las mismas que las características espectrales de los colorantes posteriormente disponibles. Debido a estas variabilidades, el procedimiento de preparación de una composición de pintura que se ajuste íntimamente a la de un automóvil existente es complicado y, frecuentemente, requiere pruebas de ensayo y error hasta lograr el color deseado.

25 La Patente EP 0 224 978 12 A2, divulga un material en polvo o en partículas modificado que tiene un recubrimiento de película de polímero de silicona sobre substancialmente la totalidad de su superficie.

30 De acuerdo con ello, sigue existiendo una necesidad de un procedimiento de preparación de un recubrimiento protector y decorativo para aplicación a un sustrato y que tenga un color o bien pre-especificado o bien se ajuste a una composición de recubrimiento preseleccionada a partir de una cantidad mínima de colorantes.

Sumario de la invención

35 La presente invención incluye un material de recubrimiento del sustrato en la forma de un conjunto en forma de copos. El conjunto en forma de copos incluye elementos de dispersión encapsulados en un polímero resinoso. El índice de refracción de los elementos de dispersión y el índice de refracción del polímero difieren en más de 0,1 y el conjunto tiene una relación de aspecto de aproximadamente 2 hasta aproximadamente 250, preferiblemente mayor de 5, más preferiblemente mayor de 10. Los elementos de dispersión pueden ser dióxido de titanio, óxido de cinc, óxido de plomo, o huecos de aire. Los elementos de dispersión pueden estar presentes en una primera capa y el conjunto puede comprender además al menos una capa colorante exterior. Típicamente, la capa de uno o más colorantes comprende partículas colorantes dispersadas en un polímero resinoso. La presente invención se refiere igualmente a una composición de recubrimiento de protección y decorativo para aplicación a un sustrato, que comprende una primera composición de recubrimiento y una pluralidad de los conjuntos en forma de tipo copos anteriormente mencionados para dispersión de un sustrato.

Breve descripción de los dibujos

45 La Fig. 1 es una gráfica del tamaño de partícula frente a la diferencia en el índice de refracción para partículas colorantes suspendidas en un aglomerante resinoso.

La Fig. 2 es una sección transversal de un material de recubrimiento de un sustrato obtenido de acuerdo con la presente invención.

50 La Fig. 3 es una sección transversal de otra realización de un material de recubrimiento de un sustrato.

La Fig. 4 es una sección transversal de otra realización de un material de recubrimiento de un sustrato.

La Fig. 5 es una sección transversal de otra realización de un material de recubrimiento de un sustrato.

La Fig. 6 es una sección transversal de otra realización de un material de recubrimiento de un sustrato.

La Fig. 7 es un espectro de absorción normalizado para otro colorante de la presente invención.

Descripción de las realizaciones preferidas

5 Para los fines de descripción en delante de la presente invención, se da por entendido que la invención puede asumir diversas variaciones y secuencias de etapa alternativas, excepto en aquellos casos en que específicamente se exprese lo contrario. Igualmente, se da por entendido que los dispositivos y procedimientos específicos ilustrados en las figuras adjuntas, y descritos en la memoria descriptiva siguiente, son simplemente realizaciones a modo de ejemplo de la invención. Por ello, no deben considerarse como limitativas las dimensiones y otras características físicas específicas relacionadas con las realizaciones divulgadas en la presente invención.

Colorantes

10 Los colorantes, los cuales opcionalmente pueden estar presentes en los conjuntos en forma de copos de acuerdo con la presente invención o las composiciones de recubrimiento basadas en los mismos, son preferiblemente pigmentos o tintes, más preferiblemente pigmentos, que tienen un tamaño de partícula primario menor de 150 nm, preferiblemente menor de 70 nm, más preferiblemente menor de 30 nm. Preferiblemente, las partículas primarias son no aglomeradas. El tamaño de partícula dispersada es del tamaño de las partículas individuales (partículas primarias) o de aglomerados de partículas primarias.

15 Los colorantes pueden tener cada uno de ellos una turbidez máxima de aproximadamente 10%, preferiblemente una turbidez máxima de aproximadamente 1%. La turbidez es una medida de la transparencia de un material y se define mediante la norma ASTM D1003. Los valores de turbidez descritos en la presente invención se determinaron mediante un instrumento Byk-Gardner TCS (The Color Sphere) con una longitud de paso de célula de 500 micrómetros sobre colorantes dispersados en acetato de butilo. Dado que el % de turbidez de una muestra líquida depende de la concentración, en la presente invención se especifica el % de turbidez a una transmitancia de aproximadamente 20 15% hasta aproximadamente 20% a la longitud de onda de la absorbancia máxima. Tal como de manera general se muestra en la Fig. 1, puede lograrse una turbidez aceptable para partículas de tamaño relativamente grande cuando la diferencia en el índice de refracción entre las partículas y el medio que las rodea es bajo. A la Inversa, para partículas más pequeñas, diferencias del índice de refracción más grandes entre la partícula y el medio que las rodea, pueden proporcionar una turbidez aceptable.

25 Además, los colorantes que pueden usarse de acuerdo con la presente invención, pueden mostrar una banda relativamente estrecha de absorbancia pico en el espectro visible, en la que al menos aproximadamente el 50% o al menos aproximadamente el 60% de la absorbancia total en el espectro visible tiene lugar a una longitud de onda dentro de aproximadamente 50 nm de la longitud de onda de la absorbancia pico. La combinación de características de baja turbidez y pico de absorbancia pico máxima estrecha en el espectro visible de los colorantes de la presente invención, crea un efecto de color definido.

30 En ciertas composiciones de recubrimiento que contienen pigmentos metálicos, puede ser deseable incluir colorantes que no tengan las propiedades de la turbidez máxima y de absorbancia pico estrecha. Por ejemplo, las pinturas metálicas convencionales que parecen de color cian cuando se observan directamente (frontalmente) a partir de la luz reflejada, parecen de color rojo cuando se observan desde un cierto ángulo (lateral) con respecto de la luz dispersada. Los colorantes de la presente invención tienen dispersión mínima. Por ello, una composición de recubrimiento que contenga únicamente los colorantes de la presente invención, puede parecer de color negro lateralmente. Con el fin de crear un efecto de color que imite la pintura convencional, pueden agregarse colorantes adicionales a la composición de recubrimiento, de manera que lateralmente, el recubrimiento parezca de un color deseado distinto del negro. De acuerdo con ello, la inclusión de colorantes convencionales en una composición de recubrimiento de la presente invención, conjuntamente con los colorantes establecidos anteriormente conteniendo la baja turbidez y la banda de absorbancia pico estrecha, es opcional.

35 Las composiciones de pigmentos adecuados que pueden usarse en la presente invención para producir los colorantes, incluyen pigmentos azo (monoazo, diazo, β -naftol, naftol AS, tipo sal (lacas), bencimidazolona, condensación, complejo metálico, isoindolinona, isoindolina) y policíclico (ftalocianina, quinacridona, perileno, perinona, dicetopirrol pirrol, tioíndigo, antraquinona (indantrona, antrapirimidina, flavantrona, pirantrona, antantrona, dioxacina, triarilcarbonyo, quinoftalona), y mezclas de los mismos. Con el fin de lograr la turbidez deseada (dispersión mínima) de no más de aproximadamente 10% de turbidez, los colorantes tiene un tamaño de partícula de 150 nm o menos, preferiblemente menos de 70 nm y, más preferiblemente, menos de 30 nm. Preferiblemente, las partículas son no aglomeradas.

40 Las partículas del colorante pueden prepararse moliendo los colorantes en masa, por ejemplo, pigmentos orgánicos, con medios de molienda que tengan un tamaño de partícula menor de aproximadamente 0,5 mm, preferiblemente menor de 0,3 mm y más preferiblemente aproximadamente 0,1 mm o más pequeños. Las partículas de pigmento se muelen a tamaños de nanopartículas en un molino de alta energía en un sistema disolvente orgánico, tal como acetato de butilo, usando un dispersante, tal como Solsperse® 32.500 disponible de Avecia, Inc. de Wilmington, Delaware, o en agua usando un dispersante, tal como Solsperse® 27.000 disponible de Avecia, Inc. con una resina de trituración polimérica opcional. Otros procedimientos adecuados de producción de los colorantes de la presente

invención, incluyen cristalización, precipitación, condensación en fase gaseosa, y triturado químico (es decir, disolución parcial).

Aglomerante resinoso

5 Los conjuntos en forma de copos de la presente invención y la composición de recubrimiento decorativo y de protección a base de los mismos, incluyen un aglomerante resinoso. Los aglomerantes resinosos convencionales pueden usarse con los colorantes descritos en la presente invención en composiciones OEM para automoción, composiciones de reparación para automoción, recubrimientos industriales, recubrimientos arquitectónicos, recubrimientos electrolíticos, recubrimientos en polvo, recubrimientos de serpentines, y recubrimientos aeroespaciales.

10 Los aglomerantes resinosos adecuados incluyen una composición de recubrimiento curable que incluye componentes tales como copolímeros acrílicos conteniendo ácido carboxílico o hidroxilo y oligómeros y polímeros de poliéster conteniendo ácido carboxílico o hidroxilo y polímeros de poliuretano conteniendo hidroxilo o isocianato, o poliureas conteniendo isocianato o amina, los cuales pueden potenciar la velocidad de curado, el aspecto y otras propiedades físicas del recubrimiento curado.

15 Los polímeros acrílicos, si se usan, son típicamente copolímeros de ácido acrílico o ácido metacrílico o ésteres hidroxilalquilo de ácido acrílico o metacrílico, tal como metacrilato de hidroxietilo o acrilato de hidroxipropilo, con uno o más de otros monómeros etilénicamente insaturados polimerizables, tales como ésteres alquilo de ácido acrílico incluyendo metacrilato de metilo y acrilato de 2-etil hexilo, y compuestos vinil aromáticos, tales como estireno, alfa-metil estireno y vinil tolueno. La relación de reactivos y condiciones de reacción se seleccionan con el fin de dar como resultado un polímero acrílico con funcionalidad colgante de ácido carboxílico o hidroxilo.

20 Además de polímeros acrílicos, la composición de recubrimiento curable de la presente invención, puede contener un polímero u oligómero de poliéster. Dichos polímeros pueden prepararse de una manera conocida mediante condensación de alcoholes polihídricos y ácidos policarboxílicos. Los alcoholes polihídricos adecuados incluyen etileno glicol, neopentil glicol, trimetilol propano y pentaeritritol.

25 Los ácidos policarboxílicos adecuados incluyen ácido adípico, ácido 1,4-ciclohexil dicarboxílico, y ácido hexahidroftálico. Además de los ácidos policarboxílicos mencionados anteriormente, pueden usarse equivalentes funcionales de los ácidos, tales como anhídridos en los casos que existan o ésteres alquilo inferiores de los ácidos, tales como los ésteres metilo. Igualmente, pueden usarse pequeñas cantidades de ácidos monocarboxílicos, tal como ácido esteárico.

30 Los oligómeros de poliéster que contienen hidroxilo, pueden prepararse mediante la reacción de un anhídrido de un ácido dicarboxílico, tal como anhídrido hexahidroftálico, con un diol tal como neopentil glicol, en una relación molar de 1:2.

Cuando se desee potenciar el secado al aire, pueden usarse ácidos grasos de aceite de secado adecuados e incluyen los obtenidos del aceite de lino, aceite de soja, aceite de pino, aceite de ricino deshidratado o aceite de tung.

35 Los poliéster se forman de manera que contengan grupos hidroxilo y/o carboxilo terminales que estén disponibles para posteriores reacciones de reticulación.

Igualmente, pueden usarse polímeros de poliuretano que contienen grupos isocianato o hidroxilo terminales. Los poliololes de poliuretano o poliuretanos con terminación NCO que pueden usarse, son los preparados mediante la reacción de poliololes, incluyendo poliololes poliméricos con polisocianatos. Los grupos amina primaria o secundaria o isocianato terminal conteniendo poliurea que pueden usarse, son los preparados mediante la reacción de poliaminas, incluyendo poliaminas poliméricas, con poliisocianatos. La relación de equivalente hidroxilo/isocianato o amino/isocianato se ajusta y las condiciones de reacción se seleccionan para obtener el grupo terminal deseado. Los ejemplos de poliisocianatos adecuados son los descritos en la Patente EE.UU. No. 4.046.729, en la columna 5, línea 26 hasta la columna 6, línea 28. Los ejemplos de poliololes adecuados son los descritos en la Patente EE.UU. No. 4.046.729, en la columna 7, línea 52 hasta la columna 10, línea 35. Los ejemplos de poliaminas adecuadas son las descritas en la Patente EE.UU. No. 4.046.729, en la columna 6, línea 61 hasta la columna 7, línea 32 y en la Patente EE.UU. No. 3.799.854, en la columna 3, líneas 13 a 50.

50 Los agentes de curado adecuados para la composición de recubrimiento curable incluyen resinas de aminoplasto y resinas de fenoplasto y mezclas de las mismas, como agentes de curado para OH y COOH, y materiales conteniendo el grupo funcional amida y carbamato. Los ejemplos de resinas de aminoplasto y fenoplasto adecuadas como agentes de curado en las composiciones curables de la presente invención, son las descritas en la Patente EE.UU. 3.919.351, en la columna 5, línea 22 hasta la columna 6, línea 25.

55 Los poliisocianatos y poliisocianatos bloqueados como agentes de curado para materiales que contienen un grupo OH y amino primario y/o secundario son bien conocidos en la técnica. Los ejemplos de poliisocianatos y poliisocianatos bloqueados adecuados para uso como agentes de curado en las composiciones curables de la presente invención son los descritos en la Patente EE.UU. No. 4.546.045, en la columna 5, líneas 16 a 38; y en la Patente EE.UU. No. 5.468.802, en la columna 3, líneas 48 a 60.

Los anhídridos como agentes de curado para materiales que contienen un grupo OH y amino primario y/o secundario son bien conocidos en la técnica. Los ejemplos de anhídridos adecuados para uso como agentes de curado en las composiciones curables de la presente invención son los descritos en la Patente EE.UU. No. 4.796.746, en la columna 10, líneas 16 a 50; y en la Patente EE.UU. No. 4.732.790, en la columna 3, líneas 41 a 57.

5 Los poliepóxidos como agentes de curado para materiales que contienen un grupo funcional COOH son bien conocidos en la técnica. Los ejemplos de poliepóxidos adecuados para uso como agentes de curado en las composiciones curables de la presente invención son los descritos en la Patente EE.UU. No. 4.681.811, en la columna 5, líneas 33 a 58.

10 Los poliácidos como agentes de curado para materiales que contienen un grupo funcional epoxi son bien conocidos en la técnica. Los ejemplos de poliácidos adecuados para uso como agentes de curado en las composiciones curables de la presente invención son los descritos en la Patente EE.UU. No. 4.681.811, en la columna 6, líneas 45 a la columna 9, línea

15 Los polioles, es decir, materiales que tienen un promedio de dos o más grupos hidroxilo por molécula, pueden usarse como agentes de curado para materiales que contienen un grupo funcional NCO, y los anhídridos y ésteres son bien conocidos en la técnica. Los ejemplos de dichos polioles son los descritos en la Patente de EE.UU. No. 4.046.729, en la columna 7, línea 52 a columna 8, línea 9; columna 8, línea 29 a columna 9, línea 66; y Patente de EE.UU. No. 3.919.315, en la columna 2, línea 64 a columna 3, línea 33.

20 Las poliaminas pueden usarse igualmente como agentes de curado para materiales que contienen un grupo funcional NCO y para carbonatos y ésteres retardados y son bien conocidos en la técnica. Los ejemplos de poliaminas adecuadas para uso como agentes de curado en las composiciones curables de la presente invención son las descritas en la Patente EE.UU. No. 4.046.729, en la columna 6, línea 61 a la columna 7, línea 26.

25 La composición de recubrimiento decorativo y de protección puede usarse como un único recubrimiento, como una composición de recubrimiento final transparente, como un recubrimiento base en un sistema bi-capa, unas capas de un sistema multi-capa incluyendo una composición de recubrimiento final transparente, una capa colorante y una composición de recubrimiento de base, o como una capa de imprimación.

Materiales de recubrimiento del sustrato

La composición de recubrimiento decorativa y de protección de la presente invención incluye materiales de recubrimiento del sustrato como conjuntos en forma de copos que comprenden una pluralidad de elementos de dispersión en un aglomerante resinoso. Los materiales de recubrimiento están preferiblemente en forma de plaquetas.

30 El pigmento de dispersión encapsulado en el polímero puede estar en la forma de un conjunto en forma de copo, tal como se muestra en la Fig.2. El conjunto en forma de copo 2 incluye elementos de dispersión 4 encapsulados en un polímero resinoso 6. Los elementos de dispersión 4 pueden ser dióxido de titanio, óxido de cinc, óxido de plomo, o huecos de aire o combinaciones de los mismos. Una diferencia en el índice de refracción entre los elementos de dispersión 4 y el polímero 6 es mayor de 0,1, preferiblemente mayor de aproximadamente 1. El conjunto 2 en forma de copo tiene una relación de aspecto de 2 a 250, preferiblemente mayor de 5, más preferiblemente mayor 10. La relación en volumen de los elementos de dispersión 4 al polímero 6 es 1.10 a 10:1. Cuando los conjuntos en forma de copo 2 se incluyen en una composición de pintura y la pintura se aplica a un sustrato, los conjuntos en forma de copo 2 tienden a alinearse con el sustrato y entre sí en paralelo a lo largo de sus dimensiones más largas, para crear dispersión multidireccional de la luz en la composición de pintura.

40 En una realización alternativa, mostrada en la Fig. 3, un conjunto en forma de copo 12 incluye los elementos de dispersión 4 dispersados en el polímero resinoso 6. Sobre cada superficie del polímero 6 está dispuesta una capa de colorante 18. El espesor total de las capas de colorante 18 es, preferiblemente, 2% a 90% del espesor total del conjunto en forma de copo 12. Las capas de colorante 18 incluyen partículas de colorante (no mostradas) dispersadas en un polímero resinoso, que puede ser el mismo o diferente polímero que el polímero resinoso 6. Las partículas de colorante incluyen, preferiblemente, partículas de pigmento que tienen tamaños menores de 150 nm y preferiblemente son los colorantes descritos anteriormente. Mediante la inclusión de la capa de colorante 18 adyacente a los elementos de dispersión 4, la luz que alcanza a los elementos de dispersión 4 ha pasado necesariamente a través de la región que contiene los colorantes de la presente invención. Esto asegura que la luz dispersada procedente del conjunto en forma de copo 12 ha tenido que ser sometida a la absorbancia de luz de las partículas de colorante.

50 En otra realización mostrada en la Fig. 4, un conjunto en forma de copos 22 incluye un par de capas 24 que incluyen los elementos de dispersión 4 dispersados en el polímero resinoso 6. Las capas 26 de las partículas de colorante cubren las capas 24. Intermedia a las capas 24 está una capa 30 que contiene pigmentos oscuros (no mostrados). La capa coloreada oscura 30 absorbe dicha luz que podría retro-dispersarse por los elementos de dispersión 4. Como alternativa, un conjunto en forma de copos 32 mostrado en la Fig. 5 puede incluir las capas 24 y 30 sin las capas exteriores 26.

55 En la Fig. 6 se muestra otra realización de un conjunto en forma de copos 42, que incluye los elementos de dispersión 4 dispersados en el polímero 6. Igualmente, dispersados en el polímero 6 existen materiales de relleno 44, tal

como sílice, los cuales sirven para mantener los elementos de dispersión 4 espaciados unos de otros. Preferiblemente, los elementos de dispersión 4 tienen tamaños de aproximadamente 200 hasta 300 nm y las partículas de relleno 44 son de aproximadamente 150 nm de tamaño. El polímero 6 puede tener, típicamente, un índice de refracción de aproximadamente 1,35 hasta aproximadamente 1,8 y los elementos de dispersión de dióxido de titanio tienen un índice de refracción de aproximadamente 2,1 hasta aproximadamente 2,7. Los elementos de dispersión de dióxido de titanio pueden recubrirse con una capa de pasivación de sílice o alúmina. Cuando las partículas de carga 44 son sílice, la cual tiene un índice de refracción de aproximadamente 1,46, las partículas de carga 44 pueden incrementar la diferencia en el índice de refracción entre el compuesto circundante del aglomerante resinoso con sílice y los elementos de dispersión 4.

10 Por ello, la presente invención puede relacionarse con los aspectos siguientes:

1. Un conjunto en forma de copos que comprende una pluralidad de elementos de dispersión encapsulados en un polímero resinoso, en el que una diferencia en el índice refracción entre dichos elementos de dispersión y dicho polímero es mayor de 0,1 y dicho conjunto tiene una relación de aspecto de 2 a 250.
2. El conjunto del aspecto 1 que tiene una relación de aspecto mayor de 5.
- 15 3. El conjunto del aspecto 1 que tiene una relación de aspecto mayor de 10.
4. El conjunto del aspecto 1, en el que la diferencia en el índice de refracción entre dichos elementos de dispersión y dicho polímero es mayor de 0,5.
5. El conjunto del aspecto 1, en el que la diferencia en el índice de refracción entre dichos elementos de dispersión y dicho polímero es mayor de 1.
- 20 6. El conjunto del aspecto 1, en el que dichos elementos de dispersión son dióxido de titanio, óxido de cinc, óxido de plomo, o huecos de aire.
7. El conjunto del aspecto 1, en el que la relación en volumen de dicho polímero resinoso a dichos elementos de dispersión es de 1:10 a 10:1.
- 25 8. El conjunto del aspecto 1, en el que dichos elementos de dispersión están presentes en una primera capa y el conjunto comprende además al menos una capa de colorante exterior.
9. El conjunto del aspecto 8, en el que dicha al menos una capa de colorante es 2 a 90% del espesor de dichas partículas.
10. El conjunto del aspecto 8, en el que dicha capa de colorante comprende partículas de colorante dispersadas en un polímero resinoso.
- 30 11. El conjunto del aspecto 10, en el que dichas partículas de colorante comprenden partículas de pigmento que tienen tamaños de partícula de hasta 150 nm.
12. El conjunto del aspecto 8, en el que dicho conjunto comprende además una capa intermedia que comprende un pigmento oscuro dispuesto entre un par de dichas primeras capas.
- 35 13. Una composición de recubrimiento decorativo y de protección para aplicación a un sustrato, que comprende una primera composición de recubrimiento y una pluralidad de conjuntos en forma de copos para el recubrimiento de un sustrato, comprendiendo dichos conjuntos una pluralidad de elementos de dispersión encapsulados en un polímero resinoso, en el que una diferencia en el índice de refracción entre dichos elementos de dispersión y dicho polímero es mayor de 0,1 y dicho conjunto tiene una relación de aspecto de 2 a 250.
- 40 14. La composición de recubrimiento del aspecto 13, en la que dicho polímero resinoso comprende una composición de recubrimiento curable.

La invención se describirá adicionalmente mediante referencia a los ejemplos siguientes.

Tabla 1

	Ejemplo					
% de base molida		2				
Pigmento		13,56				
Solsperse® 5000		0				

Tabla 1 (Cont.)

Solsperse® 22000		0					
Zonyl® FSO		0					
Solsperse® 32500		33,88					
Solsperse® 31845		0					
Dispersante		0					
Polímero triturado acrílico		0					
Acetato de n-butilo		35,04					
Dowanol PM acetate		17,52					
Tiempo de residencia en molino (min.)		37					
Tamaño medio (mm)		0,3					
<p>*Polímero conteniendo un grupo amonio cuaternario preparado tal como se describe de manera general en la Patente EE.UU. No. 6.365.666 B, mediante técnicas de polimerización por radicales de transferencia de átomos a partir de los monómeros siguientes, sobre una base en peso: 4,7% de metacrilato de glicidilo, 20,3% de metacrilato de bencilo, 14,1% de metacrilato de butilo, 52,3% de metacrilato de 2-etilhexilo, y 7,1% de metacrilato de hidroxipropilo. El polímero se cuaternizó con la sal del ácido láctico de dimetanol amina. El polímero tiene un M(n) de 9505 y un M(w) de 15.445, determinado mediante cromatografía de permeabilidad de gel usando un patrón de poliestireno.</p> <p>*Un polímero acrílico iminado con propileno imina preparado mediante técnicas de polimerización en solución a partir de los monómeros siguientes, sobre una base en peso: 29,32% de estireno, 19,55% de acrilato de 2-etilhexilo, 19,04% de metacrilato de butilo, 9,77% de etacrilato de 2-hidroxietilo, 1,86% de ácido metacrílico, y 0,59% de ácido acrílico.</p>							

Tabla 2

Propiedades	Ejemplo						
	2						
Tamaño de partícula primaria en TEM (nm)	20						
% de turbidez*	0,17						
% de IA**	70						
% de sólidos totales (en peso)***	30,32						
% de pigmento (en peso)***	7,98						
<p>*Por ciento de turbidez a una transmitancia de aproximadamente 17,5% a la longitud de onda de absorbancia máxima.</p> <p>**Por ciento de absorbancia integrada dentro del intervalo visible situado dentro de un intervalo de longitud de onda de 100 nm centrado en la longitud de onda de absorbancia máxima.</p> <p>***Los colorantes se ajustaron para alcanzar estos valores finales de % de sólidos y % de pigmento.</p>							

5 **Ejemplo 2**

Un pigmento de color magenta de Hostaperm® Pink EB Trans (Clariant Corporation, Charlotte, NC), se molió y dispersó en un molino Advantis® (Draiswerke, Inc., Mahwah, NJ) usando dispersantes Solsperse® (Avecia, Inc., Wilmington, DE). La Tabla 1 establece los componentes y condiciones de la molienda. Para su análisis, el colorante final se diluyó con acetato de n-butilo. La Tabla 2 lista las propiedades del colorante final. El tamaño de partícula primaria promedio se obtuvo con un microscopio electrónico de transmisión (TEM) Philips CM12 a 100 kV. El % de turbidez se midió con un instrumento Byk-Gardner TCS (The Color Sphere) con una longitud de paso de célula de 500 micrómetros. El espectro de absorción visible de la composición del pigmento se obtuvo con un espectrómetro

de UV/visible Perkin-Elmer, Lamda 2, en una cubeta con 1 cm de longitud de paso de 1 cm y está reproducido en la Fig. 7 con el espectro normalizado a 1 a la longitud de onda de absorbancia máxima. La región rayada representa la absorbancia integrada sobre aquellas longitudes de onda con un intervalo de longitud de onda de 100 nm centrada en la longitud de onda de absorbancia máxima y dentro del intervalo visible de 400 a 700 nm. Con este colorante, el 75% de la absorbancia total en el espectro visible se produce entre las longitudes de onda de 500 a 600 nm.

Ejemplo 14

Se preparó una composición que comprende una dispersión de dióxido de titanio en monómeros acrílicos mediante el procedimiento siguiente. Se dispersaron 780 g de pigmento de dióxido de titanio Ti-Pure R-706 (Du Pont) y 6 g de acetato butirato de celulosa de Sigma-Aldrich Company, Milwaukee, WI, usando un agitador rotatorio, provisto con una cuchilla Cowles de 6,35 mm de diámetro, a 1100 revoluciones por minuto, en 160,5 g de diacrilato de 1,4-butenodiol, 80,0 g de tetraacrilato de pentaeritrol, 80,5 g de tetraacrilato de pentaeritrol etoxilado (4), todos ellos de Sartomer Corporation, Exton, PA y 18 g de ácido acrílico de Sigma-Aldrich Company, Milwaukee, WI. A la mezcla se agregaron otros 97,5 g de tetraacrilato de pentaeritrol (Sartomer), 12 g de acetato butirato de celulosa de Sigma-Aldrich y 108 g de acetato de n-butilo. Mediante el procedimiento siguiente, se preparó una composición curable mediante radiación ultravioleta. Se agregaron 166 g de acetato de n-butilo y una mezcla 50/50 de 5,1 g de óxido de difenil(2,4,6-trimetilbenzoil)fosfina/2-hidroxi-2-metilpropiofenona (Sigma-Aldrich) a 500 g de la dispersión de dióxido de titanio en monómeros acrílicos. La mezcla se filtró usando una bolsa de filtro de nilón de 5 micrómetros. Mediante un recubridor de boquilla ranurada, de Frontier Technologies, Towanda, PA, se aplicaron 500 g de la composición curable mediante radiación ultravioleta a un sustrato de tereftalato de polietileno y se secaron a 65,5°C durante 12 segundos y, a continuación, se curaron mediante radiación ultravioleta usando una lámpara de mercurio de 100 W. A continuación, la película endurecida se retiró del sustrato de tereftalato de polietileno.

La película endurecida se transformó en un polvo fino mediante molienda en seco durante 10 minutos con un mortero y un pistilo. Se agregaron 38,41 g del polvo molido (50% de pigmento sobre los sólidos totales) a 84,57 g de DCU2042 y 18,54 g de DT870 (un envase de recubrimiento transparente y un envase reductor disolvente disponible de PPG Industries, Inc. en forma de un único componente de un sistema aglomerante de dos componentes). El polvo molido se dispersó dentro del aglomerante mediante agitación sobre un agitador Red Devil durante 20 minutos. Una completada la fase de dispersión, se agregaron 24,01 g del segundo componente, DCX61, (un envase de reticulación de PPG Industries, Inc.), y la composición se volvió a agitar durante 5 minutos.

Ejemplo 15

Se repitió el Ejemplo 14, excepto que se agregaron 0,47 g de acetato de estearilo con el ácido acrílico.

Ejemplo 16: Comparativo

Se preparó una composición de recubrimiento comparativa de los Ejemplos 14 y 15 mediante la adición de 38,89 g de dispersión previamente preparada de dióxido de titanio rutilo, D700, (una base de mezcla de color blanco disponible de PPG Industries, Inc) a un componente del mismo sistema aglomerante de dos componentes usado en el Ejemplo 14 y, a continuación, se agitó en un agitador Red Devil durante 20 minutos. Después de la agitación, se agregó el segundo componente, y la composición se volvió a agitar durante 5 minutos.

Ejemplo 17

Se agregaron 19,20 g de una dispersión al 5% de pigmentos sólidos del colorante del Ejemplo 2 a la composición del Ejemplo 14. La composición de recubrimiento tintada se agitó en un agitador red Devil durante 5 minutos, se equilibró durante 5 minutos, y se extendió sobre papel Form 1 B Leneta (Penopac disponible de Leneta Company, Ho-Ho-Kus, NJ), con una varilla de extendido de alambre, de galga 48, (varillas de alambre enrollado disponibles de Paul N. Gardner Co. Inc., Pompano Beach, Fla). Este extendido se curó bajo condiciones ambientes durante 24 horas. Después del curado, se midieron el color y la opacidad del extendido con un espectrofotómetro Minolta CM-3600d. En la Tabla 9 se muestran los datos de color y opacidad.

Ejemplo 18

Se repitió el Ejemplo 17 usando la composición de recubrimiento del Ejemplo 15.

Ejemplo 19: Comparativo

Se repitió el Ejemplo 17 usando la composición de recubrimiento comparativo del Ejemplo 16.

La Tabla 9 muestra que, a aproximadamente la misma opacidad, el Ejemplo 17 y más especialmente, el Ejemplo 18, muestran la ventaja de ser más rojos (a^* mayor) que el Ejemplo Comparativo 19. Por esta razón, se encontró igual recubrimiento con menos dilución de color del pigmento blanco con el Ejemplo 17, y específicamente con el Ejemplo 18, que con el Ejemplo 19.

Tabla 9

Extendido	L*	a*	b*	C*	h*	% opacidad
Ejemplo 17	57,05	43,47	-20,41	48,27	334,98	93,74
Ejemplo 18	52,06	48,04	-19,42	51,81	337,99	92,13
Ejemplo 19	58,32	42,12	-19,87	46,57	334,74	92,53

REIVINDICACIONES

1. Un conjunto en forma de copos que comprende una pluralidad de elementos de dispersión encapsulados en un polímero resinoso, en el que una diferencia en el índice de refracción entre dichos elementos de dispersión y dicho polímero es mayor 0,1 y dicho conjunto tiene una relación de aspecto de 2 a 250.
- 5 2. El conjunto de la reivindicación 1, que tiene una relación de aspecto mayor de 5.
3. El conjunto de la reivindicación 1, que tiene una relación de aspecto mayor de 10.
4. El conjunto de la reivindicación 1, en el que la diferencia en el índice de refracción entre dichos elementos de dispersión y dicho polímero es mayor 0,5.
- 10 5. El conjunto de la reivindicación 1, en el que la diferencia en el índice de refracción entre dichos elementos de dispersión y dicho polímero es mayor de aproximadamente 1.
6. El conjunto de la reivindicación 1, en el que dichos elementos de dispersión son dióxido de titanio, óxido de cinc, óxido de plomo, o huecos de aire.
7. El conjunto de la reivindicación 1, en el que la relación en volumen de dicho polímero resinoso a dichos elementos de dispersión es 1:10 a 10:1.
- 15 8. El conjunto de la reivindicación 1, en el que dichos elementos de dispersión están presentes en una primera capa y el conjunto comprende además al menos una capa colorante exterior.
9. El conjunto de la reivindicación 8, en el que dicha al menos una capa colorante es 2 a 90% del espesor de dichas partículas.
- 20 10. El conjunto de la reivindicación 8, en el que dicha capa colorante comprende partículas colorantes dispersadas en un polímero resinoso.
11. El conjunto de la reivindicación 10, en el que dichas partículas colorantes comprenden partículas de pigmento que tienen tamaños de partícula de hasta 150 nm.
12. El conjunto de la reivindicación 8, en el que dicho conjunto comprende además una capa intermedia que comprende un pigmento oscuro dispuesto entre un par de dichas primeras capas.
- 25 13. Una composición de recubrimiento protector y decorativo para aplicación a un sustrato, que comprende una primera composición de recubrimiento y una pluralidad de conjuntos en forma de copos para el recubrimiento de un sustrato, comprendiendo dichos conjuntos una pluralidad de elementos de dispersión encapsulados en un polímero resinoso, en el que una diferencia en el índice de refracción entre dichos elementos de dispersión y dicho polímero es mayor 0,1 y dicho conjunto tiene una relación de aspecto de 2 a 250.
- 30 14. La composición de recubrimiento de la reivindicación 13, en la que dicho polímero resinoso comprende una composición de recubrimiento curable.

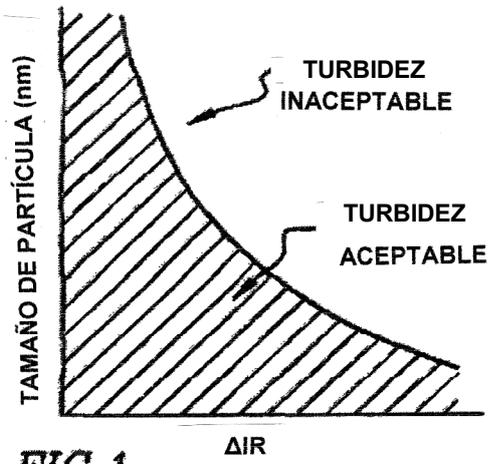


FIG.1

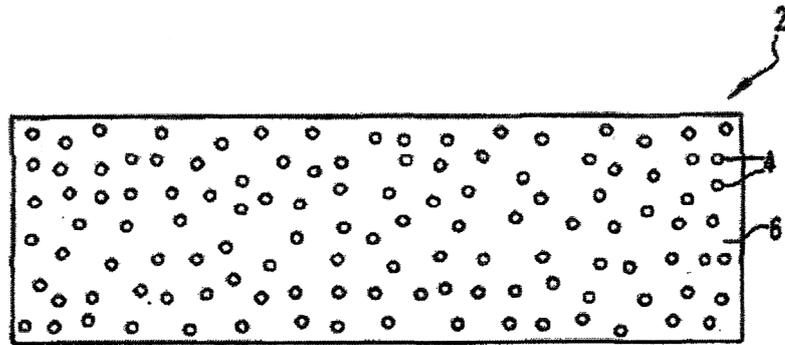


FIG.2

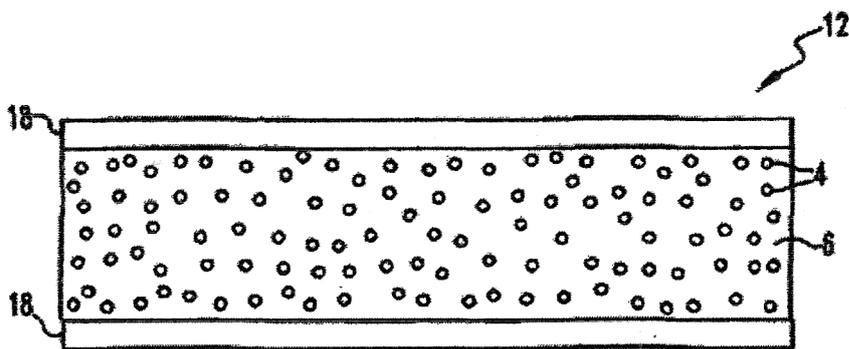


FIG.3

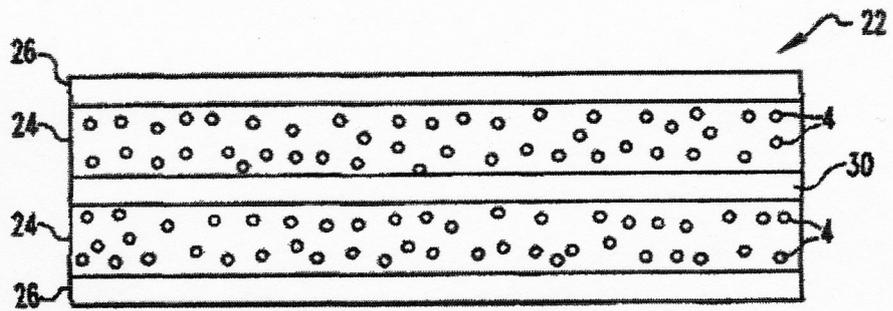


FIG. 4

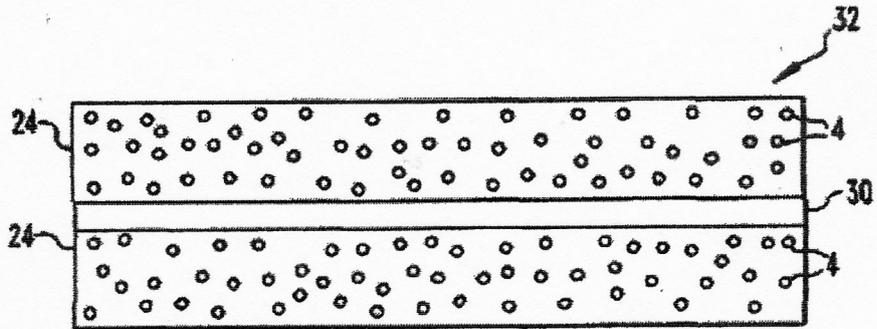


FIG. 5

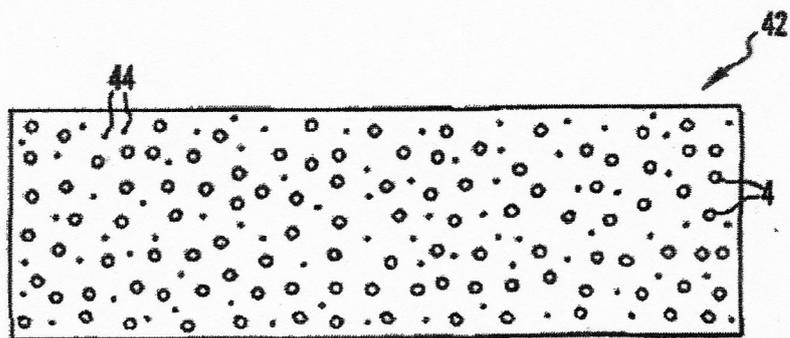


FIG. 6

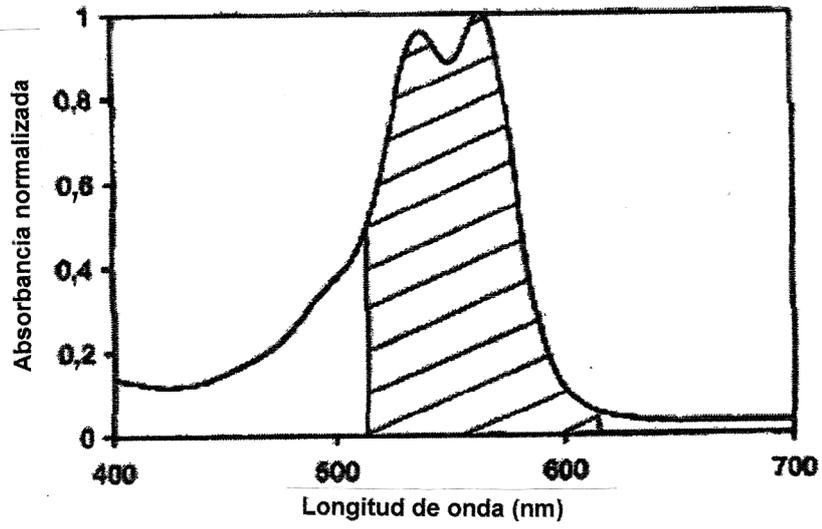


FIG. 7