

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 592 284**

51 Int. Cl.:

C08F 2/24 (2006.01)

C09D 7/12 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **16.04.2003 PCT/US2003/11703**

87 Fecha y número de publicación internacional: **30.10.2003 WO03089477**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **16.04.2003 E 03719772 (0)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **17.08.2016 EP 1497336**

54 Título: **Partículas de polímero altamente reticulado y composiciones de recubrimiento que contienen las mismas**

30 Prioridad:

19.04.2002 US 126137

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

29.11.2016

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**SWARUP, SHANTI;
ENDLICH, BRIAN;
HALEY, M., FRANK;
KANIA, CHARLES, M.;
OLSON, KURT, G.;
PAGAC, EDWARD, S. y
RAGUNATHAN, KALIAPPA, G.**

74 Agente/Representante:

VALLEJO LÓPEZ, Juan Pedro

ES 2 592 284 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

Partículas de polímero altamente reticulado y composiciones de recubrimiento que contienen las mismas

5 **Antecedentes de la invención**1. **Campo de la invención**

10 La presente invención se refiere a dispersiones de micropartículas poliméricas reticuladas y a composiciones termoajustables que contienen tales dispersiones. Más particularmente, la presente invención se dirige a composiciones de recubrimiento que contienen micropartículas poliméricas reticuladas usadas en composiciones de recubrimiento de compuesto multi-componente tales como cebadores, recubrimientos base pigmentados o coloreados y/o recubrimientos superiores transparentes que proporcionan buena suavidad y apariencia.

15 **2. Antecedentes de la invención**

20 Durante la pasada década, ha habido un esfuerzo concertado en reducir la contaminación atmosférica provocada por disolventes volátiles que se emiten durante los procesos de pintado. Sin embargo, normalmente es difícil lograr acabados de alta calidad con recubrimiento liso, tales como los que se requieren en la industria de la automoción, sin la inclusión de disolventes orgánicos que contribuyan en gran medida a la fluidez y el nivelado de un recubrimiento.

25 Debido a las preocupaciones ambientales, los compuestos orgánicos volátiles (VOC, por sus siglas en inglés) y/o los contaminantes del aire peligrosos (HAP, por sus siglas en inglés) están bajo regulación estricta por el gobierno. Por lo tanto, una de las metas principales de la industria de los recubrimientos es minimizar el uso de disolventes orgánicos formulando composiciones de revestimiento a base de agua que proporcionen una apariencia suave de alto brillo, así como con buenas propiedades físicas incluyendo la resistencia a la lluvia ácida. Desafortunadamente, muchas composiciones de recubrimiento a base de agua, particularmente aquellas que contienen pigmentos en copos metálicos, no proporcionan propiedades de apariencia aceptables debido a que, entre otros, pueden depositarse como una película áspera en condiciones de baja humedad. Aunque algunas películas suaves pueden obtenerse si se controla la humedad dentro de límites estrechos, esto normalmente no es posible en aplicaciones industriales sin incurrir en un gasto considerable.

35 El proceso de aplicación de pintura en un establecimiento de pintura industrial de automoción consiste en cuatro etapas: almacenaje en un tanque; circulación en tuberías; pulverizado a través de una campana y/o una boquilla de pistola de pulverizado; y formación de película en la superficie del sustrato. Las velocidades de cizalla activas en la pintura en cada una de las etapas son bastante diferentes y requieren variar las propiedades reológicas de la pintura para cada etapa. Para diseñar una viscosidad de la pintura adecuada en recubrimientos de automoción a base de agua, se necesita un perfil de reología distinto para proporcionar buena capacidad de pulverizado, resistencia al combamiento y propiedades de nivelado simultáneamente. En composiciones de recubrimiento base, se prefiere normalmente el comportamiento de flujo de estrechamiento de cizalla. En muchos casos, se usan agentes de control de reología especiales en formulaciones de recubrimiento para proporcionar el comportamiento del flujo deseado.

45 Los microgeles o las micropartículas reticuladas se han usado en la industria de pintura para mejorar las propiedades reológicas de las composiciones de recubrimiento así como las propiedades físicas del recubrimiento, tales como la resistencia a la tracción y la permeabilidad al gas. Una meta particular ha sido proporcionar buena capacidad de pulverizado, resistencia al combamiento y propiedades de nivelado simultáneamente. En las pinturas de recubrimiento base, se requiere un comportamiento de flujo de estrechamiento de cizalla para lograr esta meta.

50 Las composiciones de recubrimiento base que contienen pigmentos de "efecto" o reflectantes, tales como pigmentos en copos metálicos, por ejemplo, copos de aluminio y pigmentos micáceos han aumentado la popularidad en los últimos años debido a los efectos "glamurosos" y crómicos distintivos que proporcionan. En tales recubrimientos, la orientación de los copos de aluminio paralelos a la superficie del sustrato produce un efecto metálico único normalmente denominado "flip-flop" o "flop". Un efecto flop mayor proporciona una apariencia metálica más deseada y brillante que tiene un mayor nivel de transición de color o "viaje" con cambios en el ángulo de visión. Las propiedades reológicas de la composición de recubrimiento, especialmente afectadas por los microgeles, pueden impactar en gran medida la propiedad flop promoviendo una orientación adecuada de los copos metálicos.

60 La Patente de EE.UU. n.º 6.291.564 de Faler, et al. desvela una composición de recubrimiento acuosa que incluye una resina reticulable que forma película y micropartículas poliméricas. Sin embargo, en ciertas condiciones de aplicación, las composiciones de recubrimiento pueden proporcionar propiedades de apariencia menos que óptimas cuando se incluyen pigmentos en copos metálicos en la composición de recubrimiento. Por ejemplo, los recubrimientos pueden ser propensos a motearse (esto es, una distribución desigual de copos metálicos en la película curada) y a veces no tienen una apariencia lisa. Adicionalmente, el recubrimiento acuoso resultante puede incluir un nivel inaceptable de HAP en forma de disolventes orgánicos.

Hong et al., "Core/Shell Acrylic Microgel as the Main Binder of Waterborne Metallic Basecoats", Korea Polymer Journal, Vol. 7, N.º 4, p 213-222 (1999) desvela emulsiones de núcleo hinchable alcalino/cáscara de microgel acrílico que tienen un núcleo hidrófobo y una cáscara que incluye niveles bajos de acrilato de 2-hidroxietilo y/o ácido metacrílico así como hasta un contenido de monómero reticulado del 8 %. Los microgeles proporcionan un comportamiento pseudoplástico o de estrechamiento de cizalla en recubrimientos base metálicos acuosos. La adición de una base se requiere para promover el hinchado del microgel, que pueden ser problemáticos logrando propiedades reológicas reproducibles.

Las micropartículas poliméricas pueden prepararse por polimerización de emulsión de látex, donde un monómero de reticulado adecuado se incluye en la fase monomérica insoluble en agua dispersada. Las interacciones macroscópicas y las cinéticas de las polimerizaciones de emulsión de látex se describen generalmente por el modelo de Smith-Ewart. En la técnica de polimerización de emulsión de látex, los monómeros insolubles en agua o ligeramente solubles en agua se añaden a una fase acuosa continua y forman gotitas de monómero dispersado. Una fracción muy pequeña de los monómeros va a la solución y forma micelas de monómero. Se añade una fuente de radical libre a la emulsión y se inicia la polimerización dentro de las micelas, a las cuales se suministra monómero adicional desde las gotitas de monómero. El resultado final son partículas de polímero dispersadas en una fase continua acuosa. Véase Principles of Polymerization, Segunda Edición, Odian, Wiley-Interscience, pp. 319-331 (1983).

Cuando se incorporan monómeros solubles en agua en la mezcla de monómeros en un proceso de polimerización de emulsión de látex, la iniciación de la polimerización en la fase continua acuosa puede resultar. Cuando los monómeros solubles en agua se polimerizan en la fase continua acuosa de una polimerización de emulsión de látex, el polímero resultante normalmente varía de gránulos o coágulo a una solución gruesa o gel, más que en una partícula de polímero dispersada. El riesgo de tales resultados adversos ha limitado el uso de monómeros solubles en agua en procesos de polimerización de emulsión de látex.

La Patente de EE.UU. n.º 5.102.925 de Suzuki et al. desvela una composición de pintura de secado al aire que incluye micropartículas de polímero reticulado internamente, una resina que forma película y un disolvente orgánico volátil. El uso de las resinas termoajustables en la composición de pintura no se desvela. Las micropartículas se producen por polimerización en emulsión de los monómeros etilénicamente insaturados y al menos un monómero de reticulado en presencia de un emulsionante.

La Patente de EE.UU. n.º 4.705.821 de Ito, et al. desvela una composición de pre-tratamiento anticorrosivo de una superficie metálica de micropartículas de polímero duro y un compuesto de cromo soluble en agua. Las micropartículas de polímero se preparan por polimerización en emulsión de monómeros mono-insaturados y monómeros polifuncionales.

La Solicitud de Patente Europea n.º 0 358 221 de Grutter et al. desvela recubrimientos por electrodeposición que incluyen una dispersión acuosa de una resina de deposición catiónica o anódica y micropartículas de polímero. Las micropartículas de polímero incluyen del 0,1 al 5 %, menos del 2 % por ejemplo, de monómeros que contienen grupos hidrófilos.

Generalmente, los aglutinantes de microgeles conocidos usados en composiciones de recubrimiento a base de agua son deficientes en que los recubrimientos base resultantes pueden ser susceptibles a la penetración por un recubrimiento superior transparente basado en disolvente en el recubrimiento base curado (comúnmente denominado "empapado" o "ataque") y normalmente son solo eficaces con ciertos recubrimientos transparentes limitados. Además, normalmente se requieren modificadores de la reología o aglutinantes adicionales para asegurar un perfil reológico deseado para la composición de recubrimiento curada, que también incluye normalmente disolventes HAP. Incluso con los modificadores de la reología adicionales, estas composiciones de recubrimiento pueden mostrar propiedades de flujo pobres que dan como resultado dificultades en la aplicación del pulverizado y/o combado tras la aplicación; además, estos recubrimientos pueden mostrar moteado y/o una apariencia rugosa.

Sería deseable proporcionar una composición de recubrimiento termoajustable a base de agua que contenga pigmentos de copos metálicos, que sea útil como un acabado original, que contenga pocos o no contenga materiales VOC o HAP y que tenga un perfil de flujo de estrechamiento de cizalla óptimo proporcionando propiedades de apariencia deseables, para producir una apariencia suave, con alto "flip-flop" y sin moteado.

Sumario de la invención

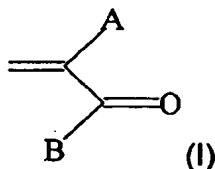
La presente invención se dirige a una composición termoajustable que incluye (I) un primer reactivo que tiene grupos funcionales reactivos; (II) un agente de curado que tiene grupos funcionales reactivos con los grupos funcionales del primer reactivo en (II); y (III) una emulsión de látex de micropartículas poliméricas reticuladas dispersadas en un continuo acuoso preparándose las micropartículas poliméricas a partir de una mezcla de monómeros que comprende:

(a) al menos el 22,5 y no más del 35 por ciento en peso de un monómero de reticulado que tiene dos o más sitios

de una insaturación reactiva y/o monómeros que tienen uno o más grupos funcionales capaces de reaccionar para formar reticulados después de la polimerización;

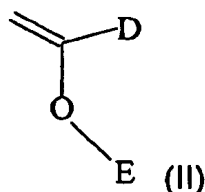
(b) al menos el 2 por ciento en peso de un monómero etilénicamente insaturado polimerizable que tiene grupos funcionales hidrófilos que tiene la estructura (I):

5



y opcionalmente un monómero etilénicamente insaturado polimerizable que tiene grupos funcionales hidrófilos que tiene la estructura (II):

10



donde A se selecciona de H y alquilo C₁-C₃; B se selecciona de -NR¹R², -OR³ y -SR⁴, donde R¹ y R² se seleccionan independientemente de H, alquilo C₁-C₁₈, alquilol C₁-C₁₈ y alquilamino C₁-C₁₈, R³ y R⁴ se seleccionan independientemente de alquilol C₁-C₁₈, alquilamino C₁-C₁₈, -CH₂CH₂-(OCH₂CH₂)_n-OH donde n es 0 a 30 y -CH₂CH₂-(OC(CH₃)HCH₂)_m-OH donde m es 0 a 30, D se selecciona de H y alquilo C₁-C₃; y E se selecciona de -CH₂CHOHCH₂OH, alquilol C₁-C₁₈, -CH₂CH₂-(OCH₂CH₂)_n-OH donde n es 0 a 30 y -CH₂CH₂-(OC(CH₃)HCH₂)_m-OH donde m es 0 a 30; y

15

(c) siendo el equilibrio uno o más otros monómeros etilénicamente insaturados polimerizables, donde (a), (b) y (c) son diferentes entre sí.

20

La presente invención se dirige adicionalmente a un método para recubrir un sustrato. El método incluye (A) aplicar la composición termoajustable descrita anteriormente sobre al menos una porción del sustrato; (B) fusionar la composición termoajustable para formar una película sustancialmente continua sobre el sustrato; y (C) curar la composición termoajustable. La presente invención también se dirige a un recubrimiento de compuesto multi-capa. El recubrimiento de compuesto multi-capa incluye: (A) una capa de recubrimiento base depositada a partir de una composición de recubrimiento base formadora de película que contiene pigmento de efecto, donde la composición de recubrimiento base incluye la composición termoajustable anteriormente descrita; y (B) una capa de recubrimiento superior sustancialmente libre de pigmento depositada sobre al menos una porción de la capa de recubrimiento base a partir de una composición de recubrimiento superior sustancialmente libre de pigmento.

25

30

La presente invención se dirige adicionalmente a un sustrato recubierto que incluye (A) un sustrato y (B) una composición de recubrimiento de compuesto multi-capa descrita anteriormente sobre al menos una porción del sustrato.

35

Descripción detallada de la invención

También, debe entenderse que cualquier intervalo numérico indicado en el presente documento pretende incluir todos los sub-intervalos subsumidos en el mismo. Por ejemplo, un intervalo de "1 a 10" pretende incluir todos los sub-intervalos entre y que incluyen el valor mínimo recitado de 1 y el valor máximo recitado de 10, esto es, teniendo un valor mínimo igual a o mayor de 1 y un valor máximo de igual a o menos de 10. Debido a que los intervalos numéricos descritos son continuos, incluyen todos los valores entre los valores mínimo y máximo. Salvo que se indique expresamente de otra manera, los diversos intervalos numéricos especificados en la presente solicitud son aproximaciones.

40

45

Como se usa en el presente documento, la frase "sustancialmente libre" se entiende que indica que un material puede estar presente en una cantidad fortuita. En otras palabras, el material no se añade intencionalmente a una composición indicada, pero puede estar presente en niveles mínimos o no importantes, por ejemplo, debido a que se llevó como una impureza como parte de un componente destinado de la composición.

50

Como se usa en el presente documento, por "composición termoajustable" se entiende una que se "ajusta" irreversiblemente tras curarse o reticularse, en la que las cadenas de polímero de los componentes poliméricos se unen por enlaces covalentes. Esta propiedad se asocia normalmente a una reacción de reticulado de los constituyentes de la composición normalmente inducida, por ejemplo, por calor o radiación. Hawley, Gessner G., The Condensed Chemical Dictionary, Ninth Edition., página 856; Surface Coatings, vol. 2, Oil and Colour Chemists'

55

Association, Australia, TAFE Educational Books (1974). Las reacciones de curado o de reticulado también pueden llevarse a cabo en condiciones ambientales. Una vez curada o reticulada, una composición termoajustable no se fundirá tras la aplicación de calor y es insoluble en disolventes. En contraste, una "composición termoplástica" comprende componentes poliméricos que no se unen por enlaces covalentes y por lo tanto pueden someterse a flujo líquido tras el calentamiento y son solubles en disolventes. Saunders, K.J., Organic Polymer Chemistry, pp. 41-42, Chapman y Hall, London (1973).

Como se usa en el presente documento, el término "polímero" se entiende que abarca oligómeros e incluye sin limitación tanto homopolímeros como copolímeros. Además, como se usa en el presente documento, el término "reactivo" se refiere a un grupo funcional que forma un enlace covalente con otro grupo funcional en condiciones suficientes para curar la composición. Como se usa en el presente documento, "(met)acrilato" y términos similares se entiende que incluyen tanto acrilatos como metacrilatos.

Como se usa en el presente documento, el término "poliisocianato" se entiende que incluye isocianatos bloqueados (o bloqueados) así como (poli)isocianatos desbloqueados.

Como se usa en el presente documento, se entiende por "composición de recubrimiento sustancialmente libre de pigmento" una composición de recubrimiento que forma un recubrimiento transparente, tal como un recubrimiento transparente en una composición de recubrimiento de compuesto multi-componente. Tales composiciones son suficientemente libres de pigmento o de partículas de tal manera que las propiedades ópticas de los recubrimientos resultantes no se comprometan seriamente. Como se usa en el presente documento, "transparente" significa que el recubrimiento curado tiene un índice de BYK Haze de menos de 50 como se mide usando un instrumento BYK/Haze Gloss.

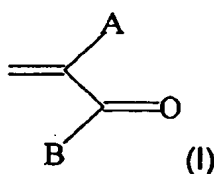
Como se usa en el presente documento, la frase componentes "son diferentes entre sí" se refiere a componentes que no tienen la misma estructura química que otros componentes en la composición.

Como se usa en el presente documento, el término "curado" como se usa junto con una composición, por ejemplo, "composición cuando se cura", puede significar que cualquier componente reticulable de la composición está al menos parcialmente reticulado. En ciertas realizaciones de la presente invención, la densidad de reticulado de los componentes reticulables, es decir, el grado de reticulado, varía del 5 % al 100 % del reticulado completo.

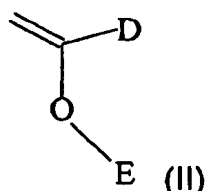
Las micropartículas poliméricas presentes en la composición de recubrimiento de la presente invención se preparan a partir de una mezcla de monómeros que incluye:

(a) al menos el 22,5 y no más del 35 por ciento en peso de un monómero de reticulado que tiene dos o más sitios de una insaturación reactiva y/o monómeros que tienen uno o más grupos funcionales capaces de reaccionar para formar reticulados después de la polimerización;

(b) al menos el 2 por ciento en peso de un monómero etilénicamente insaturado polimerizable que tiene grupos funcionales hidrófilos que tiene la estructura (I):



y opcionalmente un monómero etilénicamente insaturado polimerizable que tiene grupos funcionales hidrófilos, que tiene la estructura (II):



donde A se selecciona de H y alquilo C₁-C₃; B se selecciona de -NR¹R², -OR³ y -SR⁴, donde R¹ y R² se seleccionan independientemente de H, alquilo C₁-C₁₈, alquilol C₁-C₁₈ y alquilamino C₁-C₁₈, R³ y R⁴ se seleccionan independientemente de alquilol C₁-C₁₈, alquilamino C₁-C₁₈, -CH₂CH₂-(OCH₂CH₂)_n-OH donde n es 0 a 30 y -CH₂CH₂-(OC(CH₃)HCH₂)_m-OH donde m es 0 a 30, D se selecciona de H y alquilo C₁-C₃; y E se selecciona de -CH₂CHOHCH₂OH, alquilol C₁-C₁₈, -CH₂CH₂-(OCH₂CH₂)_n-OH donde n es 0 a 30 y -CH₂CH₂-(OC(CH₃)HCH₂)_m-OH donde m es 0 a 30; y

(c) siendo el equilibrio uno o más otros monómeros etilénicamente insaturados polimerizables, donde (a), (b) y

(c) son diferentes entre sí.

Por "alquilol" se entiende un radical hidrocarburo que contiene uno o más grupos hidroxilo. Por "alquilamino" se entiende un radical hidrocarburo que contiene uno o más grupos amino. Como se usa en el presente documento, cuando se refiere a la emulsión de látex que incluye micropartículas poliméricas reticuladas dispersadas en una fase continua acuosa, un material "adecuado" es un material que puede usarse en o preparando la emulsión de látex que incluye micropartículas poliméricas reticuladas dispersadas en una fase continua acuosa, siempre que el material no afecte sustancialmente la estabilidad de la emulsión de látex o el proceso de polimerización.

Los monómeros reticulables adecuados para usar como el monómero (a) de reticulado pueden incluir cualquier monómero que tenga dos o más sitios de insaturación reactiva, o cualquier monómero que tenga uno o más grupos funcionales capaces de reaccionar para formar reticulados después de la polimerización. Como se usa en el presente documento, los grupos funcionales que son capaces de reaccionar para formar reticulados después de la polimerización se refieren a grupos funcionales en una primera molécula de polímero que puede reaccionar en condiciones apropiadas para formar enlaces covalentes con grupos funcionales en una segunda molécula de polímero para formar un polímero reticulado. Los grupos funcionales que pueden reaccionar para formar reticulados incluyen, pero no se limitan a amidas de N-alcoximetilo, N-metilolamidas, lactonas, lactamos, mercaptanos, hidroxilos, epóxidos y similares. Los ejemplos de tales monómeros incluyen, pero no se limitan a, N-alcoximetil(met)acrilamidas, γ -(met)acriloxitriacoxisilano, N-metilol(met)acrilamida, N-butoximetil(met)acrilamida, lactonas (met)acrílicas, lactonas de (met)acrilamida N-sustituidas, lactamos (met)acrílicos y lactamos de (met)acrilamida N-sustituidos y (met)acrilato de glicidilo.

Como se menciona anteriormente, en una realización de la presente invención, el monómero de reticulado puede tener dos sitios de insaturación reactiva. En una realización adicional, el monómero de reticulado puede ser uno o más de di(met)acrilato de etilenglicol, di(met)acrilato de trietilenglicol, di(met)acrilato de tetraetilenglicol, di(met)acrilato de 1,3-butilenglicol, tri(met)acrilato de trimetilopropano, di(met)acrilato de 1,4-butanodiol, di(met)acrilato de neopentilglicol, di(met)acrilato de 1,6-hexanodiol, di(met)acrilato de pentaeritritol, tri(met)acrilato de pentaeritritol, tetra(met)acrilato de pentaeritritol, di(met)acrilato de glicerol, di(met)acrilato de glicerol aliloxi, di(met)acrilato de 1,1,1-tris(hidroximetil)etano, tri(met)acrilato de 1,1,1-tris(hidroximetil)etano, di(met)acrilato de 1,1,1-tris(hidroximetil)propano, tri(met)acrilato de 1,1,1-tris(hidroximetil)propano, cianurato de trialilo, isocianurato de trialilo, ftalato de dialilo, tereftalato de dialilo, benceno divinílico, (met)acrilamida de metilol, trialilamina y metileno bis(met)acrilamida.

El monómero (a) de reticulado comprende al menos un 22,5 por ciento en peso, y en algunos casos al menos un 25 por ciento en peso de la mezcla de monómero usada para preparar las micropartículas poliméricas. También, el monómero de reticulado comprende no más del 35 por ciento en peso, y en algunos casos no más del 30 por ciento en peso de la mezcla de monómero usada para preparar las micropartículas poliméricas. El nivel del monómero (a) de reticulado usado se determina por las propiedades deseadas que han de incorporarse en la micropartícula resultante. El monómero de reticulado puede estar presente en la mezcla de monómero a cualquier valor o en cualquier combinación de los intervalos recitados que incluyen aquellos valores anteriormente citados.

Cualquiera de los monómeros polimerizables etilénicamente insaturados que tienen grupos funcionales hidrófilos descritos por la estructura I y opcionalmente además monómeros etilénicamente insaturados que tienen grupos funcionales hidrófilos descritos por la estructura II anterior pueden usarse como el monómero (b) con la condición de que el monómero pueda polimerizarse en un sistema de polimerización en emulsión de látex y que no afecte sustancialmente a la estabilidad de la emulsión de látex del proceso de polimerización.

Los monómeros polimerizables etilénicamente insaturados que tienen grupos funcionales hidrófilos adecuados para usar como el monómero (b) en la preparación de las micropartículas poliméricas de la presente invención incluyen, pero no se limitan a (met)acrilamida, hidroxietil(met)acrilato, hidroxipropil(met)acrilato, (met)acrilato de dimetilaminoetilo y opcionalmente además éter de alilglicerol, éter de metalilglicerol y éter de alilo de óxido de polietileno.

En una realización de la presente invención, una ventaja particular de las presentes micropartículas poliméricas reticuladas es que no requieren la presencia de un material alcalino para hinchar las micropartículas, proporcionando de esta manera las propiedades reológicas deseadas. Esto elimina la etapa de procesamiento adicional de añadir un material alcalino para promover el hinchado de partículas y hace las propiedades reológicas resultantes más predecibles.

En otra realización de la presente invención, los monómeros etilénicamente insaturados polimerizables que tienen grupos funcionales (b) hidrófilos incluyen solamente monómeros descritos por la estructura (I) anterior.

El monómero polimerizable etilénicamente insaturado que tiene grupos funcionales (b) hidrófilos comprende al menos un 2 por ciento en peso, a veces más de un 2 por ciento en peso, normalmente al menos un 5 por ciento en peso, normalmente más de un 5 por ciento en peso, normalmente al menos un 7 por ciento en peso y normalmente al menos un 8 por ciento en peso de la mezcla de monómero usada para preparar las micropartículas poliméricas. El

monómero polimerizable etilénicamente insaturado que tiene grupos funcionales hidrófilos comprende no más del 35 por ciento en peso, en muchos casos no más del 30 por ciento en peso, normalmente no más del 20 por ciento en peso y normalmente no más del 15 por ciento en peso de la mezcla de monómero usada para preparar las micropartículas poliméricas. El nivel de monómero polimerizable etilénicamente insaturado que tiene grupos
 5 funcionales hidrófilos se determina por las propiedades que han de incorporarse en la micropartícula resultante. El nivel de monómero polimerizable etilénicamente insaturado que tiene grupos funcionales hidrófilos presente en la mezcla de monómero puede variar entre cualquier combinación de los valores recitados incluyendo los valores recitados.

10 Los monómeros polimerizables etilénicamente insaturados adecuados para usar como el monómero (c) que constituyen el resto de la mezcla de monómero, y que son diferentes del monómero (a) de reticulado y del monómero que tiene grupos funcionales (b) hidrófilos, se incluyen en las micropartículas poliméricas de la presente invención. Puede usarse cualquier monómero polimerizable etilénicamente insaturado, con la condición de que sea capaz de polimerizarse en un sistema de polimerización en emulsión de látex y que no afecte sustancialmente a la
 15 estabilidad de la emulsión de látex o del proceso de polimerización. Los monómeros polimerizables etilénicamente insaturados adecuados incluyen, pero no se limitan a, metil(met)acrilato, etil(met)acrilato, propil(met)acrilato, N-butil(met)acrilato, t-butil(met)acrilato, 2-etilhexil(met)acrilato, (met)acrilato de isobornilo, (met)acrilato de dimetilaminoetilo, estireno, (met)acrilonitrilo, (met)acrilato de laurilo, (met)acrilato de ciclohexilo y (met)acrilato de 3,3,5-trimetilciclohexilo.

20 El monómero (c) polimerizable etilénicamente insaturado puede comprender al menos un 20 por ciento en peso, normalmente al menos un 30 por ciento en peso, en muchos casos al menos un 40 por ciento en peso y en algunos casos al menos un 50 por ciento en peso de la mezcla de monómero usada para preparar las micropartículas poliméricas. Los monómeros polimerizables etilénicamente insaturados pueden comprender no más del 80 por
 25 ciento en peso, en muchos casos no más del 75 por ciento en peso, normalmente no más del 70,5 por ciento en peso y en algunos casos no más del 67 por ciento en peso de la mezcla de monómero usada para preparar las micropartículas poliméricas. El nivel de monómero (c) polimerizable etilénicamente insaturado que puede usarse se determina por las propiedades que han de incorporarse en la micropartícula resultante. El nivel del monómero (c) polimerizable etilénicamente insaturado presente en la mezcla de monómero puede variar entre cualquier
 30 combinación de los valores recitados incluyendo los valores recitados.

En una realización particular de la presente invención, el monómero de reticulado (a) comprende uno o más de di(met)acrilatos de glicol y tri(met)acrilatos de glicol; el monómero polimerizable etilénicamente insaturado que tiene grupos funcionales (b) hidrófilos comprende (met)acrilamida; y el monómero (c) polimerizable etilénicamente
 35 insaturado comprende uno o más alquil(met)acrilatos.

La emulsión de látex de las micropartículas poliméricas reticuladas dispersadas en una fase acuosa continua se prepara por polimerización en emulsión de látex de (a), (b) y opcionalmente, (c) como se describe anteriormente. En muchos casos, la mezcla de monómero de (a), (b) y (c) se dispersará fácilmente en gotitas y micelas de monómero
 40 estables como se esperaría en un tipo de proceso Smith-Ewart. En tales casos, no se añaden emulsionantes monoméricos ni poliméricos y/o coloides protectores a la emulsión de látex, y la emulsión de látex está sustancialmente libre de emulsionantes poliméricos y/o coloides protectores. Debe entenderse, sin embargo, que en algunos casos, puede añadirse un agente tensioactivo a la fase continua acuosa para estabilizar, o para prevenir la coagulación o la aglomeración de las gotitas de monómero, especialmente durante la polimerización.

45 El agente tensioactivo puede estar presente en la emulsión de látex de la presente invención a cualquier nivel que establezca la emulsión. El agente tensioactivo puede estar presente al menos un 0,001 por ciento en peso, algunas veces al menos un 0,005 por ciento en peso, normalmente al menos un 0,01 por ciento en peso y en algunos casos al menos un 0,05 por ciento en peso basándose en el peso total de la emulsión de látex. El agente tensioactivo
 50 puede estar presente hasta un 10 por ciento en peso, algunas veces hasta un 7,5 por ciento en peso, normalmente hasta un 5 por ciento en peso y en algunos casos hasta un 3 por ciento en peso basándose en el peso total de la emulsión de látex. El agente tensioactivo puede estar presente en la emulsión de látex en cualquier nivel o en cualquier intervalo de niveles incluyendo aquellos citados anteriormente.

55 El agente tensioactivo puede ser un agente tensioactivo o dispersante aniónico, catiónico o no iónico, o mezclas compatibles de los mismos, tales como una mezcla de un tensioactivo aniónico y uno no iónico. Los agentes de dispersión catiónicos adecuados incluyen, pero no se limitan a cloruro de piridinio de laurilo, acetato de cetildimetilamina y cloruro de alquildimetilbencilamonio, en los que el grupo alquilo tiene de 8 a 18 átomos de carbono. Los agentes dispersantes aniónicos adecuados incluyen, pero no se limitan a sulfatos de alcohol graso
 60 alcalino, tales como laurilsulfato sódico y similares; sulfonatos de arilalquilo, tales como isopropilbencensulfonato potásico y similares; sulfosuccinatos de alquilo alcalinos, tales como octilsulfosuccinato sódico y similares; y sulfatos o sulfonatos de arilalquilietoxietanol alcalinos tales como octilfenoxipoli-etoxietilsulfato sódico, teniendo 1 a 5 unidades de oxietileno, y similares. Los agentes tensioactivos no iónicos adecuados incluyen pero no se limitan a fenoxipoli-etoxietanoles de alquilo que tienen grupos alquilo de aproximadamente 7 a 18 átomos de carbono y de
 65 aproximadamente 6 a aproximadamente 60 unidades de oxietileno tales como, por ejemplo, fenoxipoli-etoxietanoles de heptilo; derivados de óxido de etileno de ácidos carboxílicos de cadena larga tales como ácido láurico, ácido

mirístico, ácido palmítico, ácido oleico y similares, o mezclas de ácidos tales como aquellos encontrados en aceite de sebo que contiene de 6 a 60 unidades de oxietileno; condensados de óxido de etileno de alcoholes de cadena larga tales como alcoholes octílico, decílico, laurílico o cetílico que contienen de 6 a 60 unidades de oxietileno; condensados de óxido de etileno de cadena larga o aminas de cadena ramificada tales como dodecilamina, hexadecilamina y octadecilamina, que contienen de 6 a 60 unidades de oxietileno; y copolímeros en bloque de secciones de óxido de etileno combinadas con una o más secciones hidrófobas de óxido de propileno. Pueden usarse polímeros de alto peso molecular tales como hidroxietilcelulosa, metilcelulosa, ácido poliacrílico, alcohol polivinílico y similares, como estabilizantes de la emulsión y coloides protectores.

Normalmente se usa un iniciador de radical libre en el proceso de polimerización en emulsión de látex. Puede usarse cualquier iniciador de radical libre adecuado. Los iniciadores adecuados de radical libre incluyen, pero no se limitan a iniciadores térmicos, fotoiniciadores e iniciadores de oxidación-reducción, todos los cuales pueden categorizarse de otra manera como siendo iniciadores hidrosolubles o iniciadores no hidrosolubles. Los ejemplos de iniciadores térmicos incluyen, pero no se limitan a compuestos azo, peróxidos y persulfatos. Los persulfatos adecuados incluyen, pero no se limitan a persulfato sódico y persulfato amónico. Los iniciadores de oxidación-reducción pueden incluir, como ejemplos no limitantes sistemas de persulfato-sulfito así como sistemas que utilizan iniciadores térmicos en combinación con iones metálicos apropiados tales como hierro o cobre.

Los compuestos azo adecuados incluyen, pero no se limitan a compuestos azo no hidrosolubles tales como 1,1'-azobis(ciclohexancarbonitrilo), 2,2'-azobisisobutironitrilo, 2,2'-azobis(2-metilbutironitrilo), 2,2'-azobis(propionitrilo), 2,2'-azobis(2,4-dimetilvaleronitrilo), 2,2'-azobis(valeronitrilo), 2-(carbamoilazo)-isobutironitrilo y mezclas de los mismos; y compuestos azo hidrosolubles tales como compuestos de alquilo terciario azobis que incluyen, pero no se limitan a, 4,4'-azobis(ácido 4-cianoaléxico), diclorhidrato de 2,2'-azobis(2-metilpropionamida), 2,2'-azobis[2-metil-N-(2-hidroxietil)propionamida], 4,4'-azobis(ácido 4-cianopentanoico), 2,2'-azobis(N,N'-dimetilenisobutiramida), diclorhidrato de 2,2'-azobis(2-amidinopropano), diclorhidrato de 2,2'-azobis(N,N'-dimetilenisobutiramida) y mezclas de los mismos.

Los peróxidos adecuados incluyen, pero no se limitan a peróxido de hidrógeno, peróxidos de metil etil cetona, peróxidos de benzoilo, peróxidos de di-t-butilo, peróxidos de di-t-amilo, peróxidos de dicumilo, peróxidos de diacilo, peróxido de decanoilo, peróxido de lauroilo, peroxidocarbonatos, peroxiésteres, peróxidos de dialquilo, hidroperóxidos, peroxicetales y mezclas de los mismos.

En una realización de la presente invención, el tamaño de partícula medio de las micropartículas poliméricas puede ser al menos 0,001 μm , en muchos casos al menos 0,005 μm , normalmente al menos 0,1 μm y en algunos casos al menos 0,02 μm . El tamaño de partícula medio de las micropartículas poliméricas normalmente no es más de 1 μm , en muchos casos menos de 1 micrómetro, normalmente no más de 0,9 μm y usualmente no más de 0,8 μm . Cuando el tamaño de partícula medio es demasiado grande, las micropartículas pueden tender a depositarse desde la emulsión de látex tras el almacenamiento. El tamaño de partícula medio de las micropartículas poliméricas puede ser cualquier valor o estar en cualquier intervalo de valores incluyendo aquellos citados anteriormente.

En otra realización de la presente invención, la emulsión de látex de micropartículas poliméricas reticuladas dispersadas en una fase continua acuosa se prepara por un proceso de polimerización en emulsión de látex sembrado. Un proceso de polimerización en emulsión de látex sembrado tal incluye:

(I) proporcionar una composición de monómero global que incluye partes constituyentes de

(a) al menos el 22,5 y no más del 35 por ciento en peso de la composición de monómero global que incluye un monómero de reticulado tal como cualquiera de aquellos descritos anteriormente con detalle; (b) al menos el 2 por ciento en peso de la composición de monómero global de un monómero etilénicamente insaturado polimerizable que tiene grupos funcionales hidrófilos tales como cualquiera de aquellos que tienen la estructura (I) y opcionalmente de un monómero etilénicamente insaturado polimerizable que tiene grupos funcionales hidrófilos tales como cualquiera de aquellos que tienen la estructura (II) descritos anteriormente; e (c) incluyendo el equilibrio de la composición de monómero global uno o más monómeros etilénicamente insaturados polimerizables tales como cualquiera de aquellos descritos anteriormente con detalle con respecto al monómero (c) anterior, donde (a), (b) y (c) son diferentes entre sí;

(II) polimerizar una porción de la mezcla de monómero global, incluyendo la porción del 0,1 al 20 por ciento en peso de (a) y del 0,1 al 20 por ciento en peso de (c) para formar semillas poliméricas dispersadas en la fase continua; y

(III) polimerizar el resto de los monómeros (a), (b) y (c) en presencia de las semillas poliméricas dispersadas preparadas en la etapa (II) para formar una emulsión de látex de micropartículas poliméricas sembradas.

Sin desear quedar ligados a una única teoría, se cree que la emulsión de látex resultante de micropartículas poliméricas sembradas tiene estabilidad mejorada. Por "estabilidad mejorada" se entiende resistencia mejorada a la deposición de las micropartículas. En la polimerización en emulsión sembrada, se cree que los monómeros polimerizables etilénicamente insaturados que tienen grupos funcionales hidrófilos se incorporan principalmente en

la superficie de las micropartículas. Esta estructura añade un componente de repulsión electrostática y/o estérica considerable a las micropartículas, evitando de esta manera la aglomeración y/o la deposición de las micropartículas resultantes. Además, el monómero polimerizable etilénicamente insaturado que tiene grupos funcionales hidrófilos es más propenso a aglomerar y formar micelas en las semillas hidrófobas formadas a partir de una porción de (a) y una porción de (c). De esta manera, el monómero o monómeros etilénicamente insaturados que tienen grupos funcionales hidrófobos son menos propensos a polimerizar en la fase continua formando arenilla, coágulos o geles indeseables.

La presente invención se dirige a una composición termoajustable que incluye:

- (I) un primer reactivo que comprende grupos funcionales reactivos;
- (II) un agente de curado que tiene grupos funcionales reactivos con los grupos funcionales del primer reactivo (I); y
- (III) la emulsión de látex de micropartículas poliméricas reticuladas dispersadas en una fase continua acuosa como se describe con detalle anteriormente. La composición termoajustable puede estar en cualquier forma física adecuada, por ejemplo en forma líquida, tal como una solución, una dispersión o emulsiones, y en forma sólida, por ejemplo, un polvo seco particulado. En una realización particular de la presente invención, la composición termoajustable es una composición de recubrimiento.

En la composición termoajustable de la presente invención, el primer reactivo (I) puede incluir cualquier grupo funcional reactivo. Por ejemplo, los grupos funcionales pueden comprender uno o más de epoxi, ácido carboxílico, hidroxilo, amida, oxazolona, acetoacetato, isocianato, metilol, amino, éter de metilol y carbamato. Igualmente, los grupos funcionales o el agente de curado (II) pueden incluir cualquier grupo funcional, con la condición de que tales grupos sean reactivos con aquellos del primer reactivo (I). Por ejemplo, los grupos reactivos del agente de curado (II) pueden comprender uno o más de epoxi, ácido carboxílico, hidroxilo, isocianato, isocianato bloqueado, amina, metilol, éter de metilol y beta-hidroxialquilamida. Generalmente, los grupos funcionales de (I) y (II) serán diferentes y reactivos entre sí.

Los ejemplos del primer reactivo (I) que son adecuados para usar en las composiciones termoajustables de la presente invención incluyen, pero no se limitan a, polímeros formadores de película con al menos un grupo funcional reactivo. Tales polímeros pueden incluir cualquiera de diversos polímeros funcionales conocidos en la técnica. Por ejemplo, los polímeros adecuados que contienen grupos hidroxilo pueden incluir polioles acrílicos, polioles de poliéster, polioles de poliéter y mezclas de los mismos. En una realización particular de la presente invención, el polímero formador de película comprende un poliolo acrílico que tiene un peso equivalente de hidroxilo que varía de 1000 a 100 gramos por equivalente sólido, normalmente de 500 a 150 gramos por equivalente sólido.

Los polímeros acrílicos que contienen grupos hidroxilo y/o grupos carboxilo adecuados pueden prepararse a partir de monómeros polimerizables etilénicamente insaturados y son normalmente copolímeros de ácido (met)acrílico y/o ésteres de hidroxialquilo de ácido (met)acrílico con uno o más otros monómeros polimerizables etilénicamente insaturados tales como ésteres de alquilo de ácido (met)acrílico incluyendo (met)acrilato de metilo, (met)acrilato de etilo, (met)acrilato de butilo y hexilacrilato de 2-etilo y compuestos aromáticos de vinilo tales como estireno, alfa-metil estireno y tolueno de vinilo.

En una realización de la presente invención el polímero acrílico puede prepararse a partir de monómeros beta-hidroxilo éster funcionales etilénicamente insaturados. Tales monómeros pueden derivar de la reacción de un monómero ácido funcional etilénicamente insaturado, tales como ácidos monocarboxílicos, por ejemplo, ácido acrílico; y un compuesto epoxi que no participa en la polimerización iniciada por radicales libres con el monómero ácido insaturado. Los ejemplos de tales compuestos epoxi incluyen éteres y ésteres de glicidilo. Los éteres de glicidilo adecuados incluyen éteres de glicidilo de alcoholes y fenoles tales como éter de butil glicidilo, éter de octil glicidilo, éter de fenil glicidilo y similares. Los ésteres de glicidilo adecuados incluyen aquellos que están disponibles en el mercado de Shell Chemical Company bajo el nombre comercial CARDURA E; y de Exxon Chemical Company bajo el nombre comercial GLYDEXX-10. Alternativamente, los monómeros beta-hidroxilo éster funcionales pueden prepararse a partir de un monómero epoxi funcional etilénicamente insaturado, por ejemplo (met)acrilato de glicidilo y éter de alil glicidilo y un ácido carboxílico saturado, tal como un ácido monocarboxílico saturado, por ejemplo ácido isoesteárico.

Los grupos epoxi funcionales pueden incorporarse en el polímero preparado a partir de monómeros polimerizables etilénicamente insaturados copolimerizando monómeros que contienen grupos oxirano, por ejemplo (met)acrilato de glicidilo y éter de alil glicidilo, con otros monómeros polimerizables etilénicamente insaturados, tales como aquellos analizados anteriormente. La preparación de tales polímeros acrílicos epoxi funcionales se describe con detalle en la Patente de EE.UU. n.º 4.001.156 en las columnas 3 a 6.

Los grupos funcionales carbamato pueden incorporarse en el polímero preparado a partir de monómeros polimerizables etilénicamente insaturados copolimerizando, por ejemplo, los monómeros etilénicamente insaturados anteriormente descritos con un monómero de vinilo carbamato funcional tal como un éster alquílico carbamato funcional de ácido metacrílico. Los ésteres alquílicos carbamato funcionales útiles pueden prepararse haciendo

reaccionar, por ejemplo, un carbamato de hidroxialquilo, tal como el producto de reacción de amoníaco y carbonato de etileno o carbonato de propileno, con anhídrido metacrílico. Otros monómeros de vinilo carbamato funcionales útiles incluyen, por ejemplo, el producto de reacción de metacrilato de hidroxietilo, diisocianato de isoforona y carbamato de hidroxipropilo; o el producto de reacción de metacrilato de hidroxipropilo, diisocianato de isoforona y metanol. Todavía otros monómeros de vinilo carbamato funcionales pueden usarse, tales como el producto de reacción de ácido isocianico (HNCO) con un monómero acrílico o metacrílico hidroxilo funcional tal como acrilato de hidroxietilo, y aquellos descritos en la Patente de EE.UU. n.º 3.479.328. Los grupos funcionales carbamato pueden incorporarse también en el polímero acrílico haciendo reaccionar un polímero acrílico hidroxilo funcional con un carbamato de alquilo de bajo peso molecular tal como carbamato de metilo. Los grupos carbamato colgantes también pueden incorporarse en el polímero acrílico por una reacción de "transcarbamoilación" en la que un polímero acrílico hidroxilo funcional se hace reaccionar con un carbamato de bajo peso molecular derivado de un alcohol o un éter de glicol. Los grupos carbamato se intercambian con los grupos hidroxilo produciendo el polímero acrílico carbamato funcional y el alcohol o el éter de glicol originales. Además, los polímeros acrílicos hidroxilo funcionales pueden hacerse reaccionar con ácido isocianico para proporcionar grupos carbamato colgantes. Igualmente, los polímeros acrílicos hidroxilo funcionales pueden hacerse reaccionar con urea para proporcionar grupos carbamato colgantes

Los polímeros acrílicos, esto es, aquellos preparados a partir de monómeros polimerizables etilénicamente insaturados, pueden prepararse por técnicas de polimerización en solución, que se conocen bien por los expertos en la materia, en presencia de catalizadores adecuados tales como peróxidos orgánicos o compuestos azo, como se describe anteriormente. La polimerización puede llevarse a cabo en una solución orgánica en la que los monómeros son solubles por técnicas convencionales en la materia. Alternativamente, estos polímeros pueden prepararse por técnicas de polimerización por emulsión o dispersión acuosas que se conocen bien en la materia. La relación de los reactivos y las condiciones de reacción se seleccionan para dar como resultado un polímero acrílico con la funcionalidad colgante deseada.

Los polímeros de poliéster también son útiles en las composiciones de recubrimiento de la invención como el polímero formador de película. Los polímeros de poliéster útiles incluyen normalmente los productos de condensación de alcoholes polihídricos y ácidos policarboxílicos. Los alcoholes polihídricos adecuados pueden incluir etilenglicol, neopentilglicol, propano de trimetilol y pentaeritritol. Los ácidos policarboxílicos adecuados pueden incluir ácido adípico, ácido 1,4-ciclohexildicarboxílico y ácido hexahidroftálico. Entre los ácidos policarboxílicos anteriormente mencionados, pueden usarse los equivalentes funcionales de los ácidos tales como los anhídridos donde existen o los ésteres de alquilo inferior de los ácidos tales como los ésteres de metilo. Además, pueden usarse pequeñas cantidades de ácidos monocarboxílicos tales como ácido esteárico. La relación de los reactivos y las condiciones de reacción se seleccionan para dar como resultado un polímero de poliéster con la funcionalidad colgante deseada, es decir, la funcionalidad carboxilo o hidroxilo.

Por ejemplo, los poliésteres que contienen grupos hidroxilo pueden prepararse haciendo reaccionar un anhídrido de ácido dicarboxílico tal como anhídrido hexahidroftálico con un diol tal como neopentilglicol en una relación molar 1:2. Donde se desea potenciar el secado al aire, pueden usarse ácidos grasos de aceite secantes adecuados e incluyen aquellos derivados de aceite de linaza, aceite de soja, aceite de sebo, aceite de ricino deshidratado o aceite de tung.

Los poliésteres carbamato funcionales pueden prepararse formando en primer lugar un carbamato de hidroxialquilo que puede hacerse reaccionar con los poliácidos y los polioles usados para formar el poliéster. Alternativamente, los grupos terminales carbamato funcionales pueden incorporarse en el poliéster haciendo reaccionar ácido isocianico con un poliéster hidroxilo funcional. Además, la funcionalidad carbamato puede incorporarse en el poliéster haciendo reaccionar un poliéster de hidroxilo con una urea. Adicionalmente, los grupos carbamato pueden incorporarse en el poliéster por una reacción de transcarbamoilación. La preparación de poliésteres que contienen grupos funcionales carbamato adecuados son aquellas descritas en la Patente de EE.UU. n.º 5.593.733 en la columna 2, línea 40 a columna 4, línea 9.

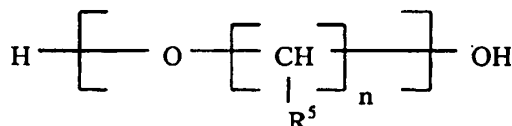
Los polímeros de poliuretano que contienen grupos isocianato o hidroxilo terminales también pueden usarse como el polímero (d) en las composiciones de recubrimiento de la invención. Los polioles de poliuretano o los poliuretanos NCO terminados que pueden usarse son aquellos preparados haciendo reaccionar polioles incluyendo polioles poliméricos con poliisocianatos. Las poliureas que contienen isocianatos terminales o grupos amina primarios y/o secundarios que también pueden usarse son aquellos preparados haciendo reaccionar poliaminas incluyendo poliaminas poliméricas con poliisocianatos. La relación de equivalentes hidroxilo/isocianato o amina/isocianato se ajusta y las condiciones de reacción se seleccionan para obtener los grupos terminales deseados. Los ejemplos de poliisocianatos adecuados incluyen aquellos descritos en la Patente de EE.UU. n.º 4.046.729 en la columna 5, línea 26 a la columna 6, línea 28. Los ejemplos de polioles adecuados incluyen aquellos descritos en la Patente de EE.UU. n.º 4.046.729 en la columna 7, línea 52 a la columna 10, línea 35. Los ejemplos de poliaminas adecuadas incluyen aquellos descritos en la Patente de EE.UU. n.º 4.046.729 en la columna 6, línea 61 a la columna 7, línea 32 y en la Patente de EE.UU. n.º 3.799.854 en la columna 3, líneas 13 a 50.

Los grupos carbamato funcionales pueden introducirse en los polímeros de poliuretano haciendo reaccionar un poliisocianato con un poliéster que tiene funcionalidad hidroxilo y que contiene grupos carbamato colgantes.

Alternativamente, el poliuretano puede prepararse haciendo reaccionar un poliisocianato con un poliol de poliéster y un carbamato de hidroxialquilo o ácido isocianico como reactivos separados. Los ejemplos de poliisocianatos adecuados son isocianatos aromáticos, tales como diisocianato de 4,4'-difenilmetano, diisocianato de 1,3-fenileno y diisocianato de tolueno, y poliisocianatos alifáticos, tales como diisocianato de 1,4-tetrametileno y diisocianato de 1,6-hexametileno. Los diisocianatos cicloalifáticos, tales como diisocianato de 1,4-ciclohexilo y diisocianato de isofoforona también pueden emplearse.

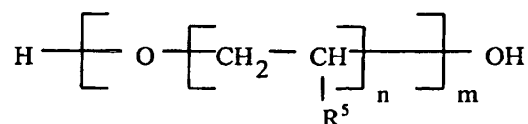
Los ejemplos de polioles de poliéster adecuados incluyen polioles de éter de polialquileno tales como aquellos que tienen las siguientes fórmulas estructurales (III) o (IV):

(III)



o

(IV)



en las que el sustituyente R^5 es hidrógeno o un grupo alquilo inferior que contiene de 1 a 5 átomos de carbono incluyendo sustituyentes mezclados y n tiene un valor que varía normalmente de 2 a 6 y m tiene un valor que varía de 8 a 100 o mayor. Los polioles de éter de polialquileno a modo de ejemplo incluyen glicoles de poli(oxitetrametileno), glicoles de poli(oxitetraetileno), glicoles de poli(oxi-1,2-propileno) y glicoles de poli(oxi-1,2-butileno).

También son útiles los polioles de poliéster formados por oxialquilación de diversos polioles, por ejemplo, glicoles, tales como etilenglicol, 1,6-hexanodiol, Bisfenol A y similares, u otros polioles superiores tales como trimetilolpropano, pentaeritritol y similares. Los polioles de funcionalidad mayor que pueden utilizarse como se indica pueden formarse, por ejemplo, por oxialquilación de compuestos tales como sacarosa o sorbitol. Un método de oxialquilación comúnmente utilizado es la reacción de un poliol con un óxido de alquileno, por ejemplo, propileno u óxido de etileno, en presencia de un catalizador ácido o básico. Los ejemplos específicos de poliésteres incluyen aquellos vendidos bajo los nombres TERATHANE y TERACOL, disponibles de E. I. Du Pont de Nemours and Company, Inc.

Generalmente, cuando el primer reactivo (I) comprende un polímero que tiene grupos funcionales reactivos, el polímero tendrá un peso molecular promedio en peso (M_w) que varía normalmente de 1.000 a 20.000, normalmente de 1.500 a 15.000 y en muchos casos de 2.000 a 12.000 como se determina por cromatografía de permeación en gel usando un patrón de poliestireno.

Los poliepóxidos tales como aquellos descritos a continuación con referencia al agente de curado (II), también pueden usarse como el primer reactivo (I).

El primer reactivo (I) puede estar presente en las composiciones termoajustables de la presente invención en una cantidad de al menos el 2 por ciento en peso, normalmente al menos un 5 por ciento en peso y normalmente al menos un 10 por ciento en peso basado en el peso de sólidos de resina totales en la composición de recubrimiento. Además, el primer reactivo (I) puede estar presente en las composiciones termoajustables de la invención en una cantidad de no más del 80 por ciento en peso, normalmente no más del 60 por ciento en peso y normalmente no más del 50 por ciento en peso basándose en los sólidos de resina totales en la composición termoajustable. La cantidad del primer reactivo (I) en las composiciones termoajustables de la presente invención puede variar entre cualquier combinación de estos valores incluyendo los valores recitados.

Como se ha mencionado anteriormente, además del primer reactivo (I) y de la emulsión de látex de las micropartículas poliméricas reticuladas (III), la composición termoajustable de la presente invención incluye además al menos un agente de curado (II) que tiene grupos funcionales reactivos con los grupos funcionales del primer reactivo (I).

Dependiendo de los grupos funcionales reactivos del primer reactivo (I), el agente de curado (II) puede seleccionarse de una resina de aminoplasto, un poliisocianato, un isocianato bloqueado, un poliepóxido, un poliácido, un anhídrido, una amina, un poliol, un ácido carboxílico, un compuesto que contiene hidroxilo, un compuesto que contiene metilol, un compuesto que contiene éter de metilol, una beta-hidroxialquilamida y mezclas de cualquiera de los anteriores.

- En una realización, el agente de curado (II) incluye una resina de amiloplasto. Las resinas de amiloplastos, que pueden incluir fenoplastos, como agentes de curado para materiales que contienen grupos funcionales hidroxilo, ácido carboxílico y carbamato se conocen bien en la materia. Los aminoplastos pueden obtenerse a partir de la reacción de condensación de formaldehído con una amina o una amida. Los ejemplos no limitantes de aminas o amidas incluyen melanina, urea o benzoguanamina. Pueden usarse condensados con otras aminas o amidas; por ejemplo, condensados de aldehído de glicolurilo, que dan un producto cristalino de alto punto de ebullición útil en recubrimientos en polvo. Aunque el aldehído usado es más comúnmente formaldehído, pueden usarse otros aldehídos tales como acetaldehído, crotonaldehído y benzaldehído.
- La resina de aminoplasto puede contener grupos imino y metilol y en ciertos ejemplos al menos una porción de los grupos metilol se eterifica con un alcohol para modificar la respuesta al curado. Puede emplearse cualquier alcohol monohídrico para este fin incluyendo metanol, etanol, alcohol n-butílico, isobutanol y hexanol.
- Los ejemplos no limitantes de aminoplastos incluyen condensados de melamina-, urea- o benzoguanamina-formaldehído, que en ciertos ejemplos son monoméricos y al menos parcialmente eterificados con uno o más alcoholes que contienen de uno a cuatro átomos de carbono. Los ejemplos no limitantes de resinas de amiloplasto adecuadas están disponibles en el mercado, por ejemplo, de Cytec Industries, Inc. bajo la marca comercial CYMEL® y de Solutia, Inc. Bajo la marca comercial RESIMENE®.
- En otra realización de la presente invención, el agente de curado (II) incluye una resina de amiloplasto que, cuando se añade a otros componentes que forman la composición termoajustable, está generalmente presente en una cantidad que varía del 2 por ciento en peso al 65 por ciento en peso, puede estar presente en una cantidad que varía del 5 por ciento en peso al 50 por ciento en peso y está normalmente presente en una cantidad que varía del 5 por ciento en peso al 40 por ciento en peso basándose en el peso total de sólidos de resina presentes en la composición termoajustable.
- Todavía en otra realización de la presente invención, el agente de curado (II) incluye un agente de curado de poliisocianato. El poliisocianato puede ser un poliisocianato alifático o uno aromático, o una mezcla de los dos anteriores. Pueden usarse diisocianatos, aunque se usan normalmente poliisocianatos superiores tales como isocianuratos de diisocianatos. Los poliisocianatos superiores también pueden usarse en combinación con diisocianatos. Pueden usarse también prepolímeros de isocianato, por ejemplo, los productos de reacción de poliisocianatos con polioles. También pueden usarse mezclas de agentes de curado de poliisocianato.
- Si el poliisocianato se bloquea (o se tapa), puede usarse cualquier monoalcohol de alquilo alifático, cicloalifático o aromático adecuado conocido por los expertos en la materia como agente bloqueante para el poliisocianato. Otros agentes de bloqueo adecuados incluyen oximas y lactamos. Cuando se usa, el agente de curado (II) de poliisocianato está normalmente presente, cuando se añade a los otros componentes que forman la composición termoajustable de la presente invención, en una cantidad que varía del 5 al 65 por ciento en peso, que puede estar presente en una cantidad que varía del 10 al 45 por ciento en peso, y normalmente está presente en una cantidad que varía del 15 al 40 por ciento en peso basado en el peso total de sólidos de resina presentes en la composición termoajustable.
- Otros agentes de curado útiles pueden incluir compuestos de isocianato bloqueados tales como, por ejemplo, los compuestos de triazina de tricarbamoilo descritos con detalle en la Patente de EE.UU. n.º 5.084.541. Cuando se usa, tal agente de curado de isocianato bloqueado puede estar presente, cuando se añade a los otros componentes en la composición termoajustable, en una cantidad que varía hasta un 20 por ciento en peso, y puede estar presente en una cantidad que varía del 1 al 20 por ciento en peso, basado en el peso total de sólidos de resina presentes en la composición termoajustable.
- En una realización de la presente invención, el agente de curado (II) incluye tanto una resina de aminoplasto como un poliisocianato.
- Los anhídridos como agentes de curado para materiales que contienen grupos hidroxilo funcionales también se conocen bien en la técnica y pueden usarse en la presente invención. Los ejemplos de anhídridos adecuados para usar como agentes de curado en las composiciones de la invención incluyen aquellos que tienen al menos dos grupos anhídrido de ácido carboxílico por molécula que derivan de una mezcla de monómeros que comprenden un anhídrido ácido carboxílico etilénicamente insaturado y al menos un co-monómero de vinilo, por ejemplo, estireno, alfa-metilestireno, viniltolueno y similares. Los ejemplos no limitantes de anhídridos de ácido carboxílico etilénicamente insaturados adecuados incluyen anhídrido maleico, anhídrido citracónico y anhídrido itacónico. Alternativamente, el anhídrido puede ser un aducto anhídrido de un polímero de dieno tal como polibutadieno maleinizado o un copolímero maleinizado de butadieno, por ejemplo, un copolímero de butadieno/estireno. Estos y otros agentes de curado anhídridos adecuados se describen en la Patente de EE.UU. n.º 4.798.746 en la columna 10, líneas 16-50; y en la Patente de EE.UU. n.º 4.732.790 en la columna 3, líneas 41-57.
- Los poliepóxidos como agentes de curado para materiales que contienen grupos funcionales ácidos se conocen bien en la técnica. Los ejemplos no limitantes de poliepóxidos adecuados para usar en las composiciones

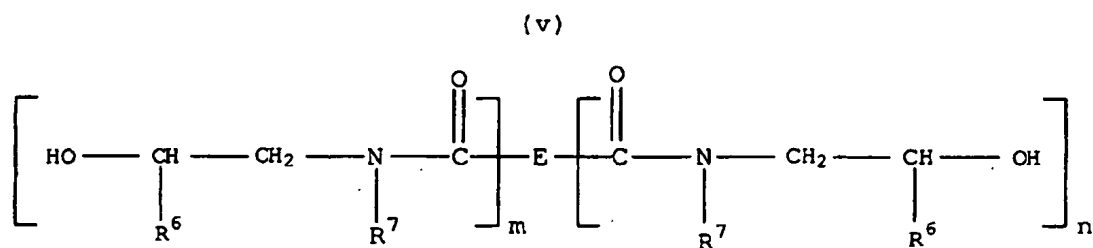
termoajustables de la presente invención comprenden ésteres (tales como acrílicos a partir de metacrilato de glicidilo) de poliglicidilo, éteres de poliglicidilo de fenoles polihídricos y de alcoholes alifáticos, que pueden prepararse por eterificación del fenol polihídrico o alcohol alifático con una epihalohidrina tal como epiclorohidrina en presencia de una base. Estos y otros poliepoóxidos adecuados se describen en la Patente de EE.UU. n.º 4.681.811 en la columna 5, líneas 33 a 58.

Los agentes de curado adecuados para los materiales que contienen grupos epoxi funcionales comprenden agentes de curado poliácidos, tales como los polímeros acrílicos que contienen grupo ácido preparados a partir de un monómero etilénicamente insaturado que contiene al menos un grupo ácido carboxílico y al menos un monómero etilénicamente insaturado que está libre de grupos ácido carboxílico. Tales polímeros acrílicos ácido funcionales pueden tener un número ácido que varía de 30 a 150. También pueden usarse poliésteres que contienen grupos ácido funcional. Los agentes de curado poliácidos anteriormente descritos se describen con detalle adicional en la Patente de EE.UU. n.º 4.681.811 en la columna 6, línea 45 a columna 9, línea 54.

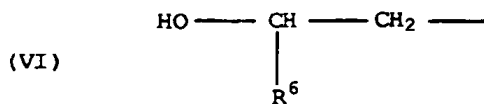
También se conocen bien en la técnica como agentes de curado para materiales que contienen grupos isocianato funcionales los polioles, esto es, materiales que tienen dos o más grupos hidroxilo por molécula. Los ejemplos no limitantes de tales materiales adecuados para usar en las composiciones de la invención incluyen polioles de éter de polialquileo, incluyendo tio éteres; polioles de poliéster, incluyendo poliesteramidas de polihidroxi; y policaprolactonas que contienen hidroxilo y copolímeros acrílicos que contienen hidroxilo. También son útiles los polioles de poliéter formados a partir de la oxialquilación de diversos polioles, por ejemplo, glicoles tales como etilenglicol, 1,6-hexanodiol, Bisfenol A y similares, o polioles superiores tales como trimetilopropano, pentaeritritol y similares. También pueden usarse polioles de poliéster. Estos y otros agentes de curado de poliol adecuados se describen en la Patente de EE.UU. n.º 4.046.729 en la columna 7, línea 52 a columna 8, línea 9; columna 8, línea 29 a columna 9, línea 66; y en la Patente de EE.UU. n.º 3.919.315 en la columna 2, línea 64 a la columna 3, línea 33.

Las poliaminas también pueden usarse como agentes de curado para materiales que contienen grupos funcionales isocianato. Los ejemplos no limitantes de agentes de curado de poliamina adecuados incluyen diaminas o poliaminas primarias o secundarias en las que los radicales unidos a los átomos de nitrógeno pueden ser saturados o insaturados, alifáticos, alicíclicos, aromáticos, alifáticos sustituidos aromáticos, aromáticos sustituidos alifáticos y heterocíclicos. Los ejemplos no limitantes de diaminas alifáticas y alicíclicas adecuadas incluyen 1,2-etilendiamina, 1,2-porfilendiamina, 1,8-octandiamina, isoforondiamina, propan-2,2-ciclohexilamina y similares. Los ejemplos no limitantes de diaminas aromáticas adecuadas incluyen fenilendiaminas y las toluendiaminas, por ejemplo, o-fenilendiamina y p-tolilendiamina. Estas y otras poliaminas adecuadas se describen en detalle en la Patente de EE.UU. n.º 4.046.729 en la columna 6, línea 61 a columna 7, línea 26.

Cuando se usa un agente de curado de beta-hidroxialquilamida, puede representarse por la siguiente estructura V:



donde R⁶ es H o alquilo C₁-C₅; R⁷ es H, alquilo C₁-C₅ de estructura VI:



para la que R⁶ es como se describe anteriormente, E es un enlace químico o un radical orgánico monovalente o polivalente derivado de radicales hidrocarburo saturados, insaturados o hidrocarburo incluyendo radicales hidrocarburo sustituidos que contienen de 2 a 20 átomos de carbono, m es 1 o 2, n es de 0 a 2 y m+n es al menos 2.

Cuando se desee, pueden usarse mezclas apropiadas de agentes de curado. Debe mencionarse que las composiciones termoajustables pueden formularse como una composición de un componente donde un agente de curado tal como una resina de amiloplasto y/o un compuesto de isocianato bloqueado tales como aquellos descritos anteriormente se mezcla con otros componentes de la composición. La composición de un componente puede ser estable en almacenamiento como se formula. Alternativamente, la composición termoajustable puede formularse como una composición de dos componentes donde un agente de curado de poliisocianato tal como aquellos descritos anteriormente puede añadirse a una mezcla pre-formada de los otros componentes de la composición justo antes de la aplicación. La mezcla pre-formada puede comprender agentes de curado tales como resinas de

aminoplasto y/o compuestos de isocianato bloqueados tales como aquellos descritos anteriormente.

En una realización adicional, la composición termoajustable comprende un primer reactivo (I) que incluye un polímero que contiene grupos hidroxilo funcionales y un agente de curado (II) que incluye uno o más materiales seleccionados de poliaminas, resinas de amiloplasto y poliisocianatos.

5 En una realización particular de la presente invención, la composición termoajustable comprende los siguientes componentes:

- 10 (I) un primer reactivo que comprende grupos funcionales reactivos;
 (II) un agente de curado que tiene al menos dos grupos funcionales reactivos con los grupos funcionales del primer reactivo en (a); y
 (III) la emulsión de látex de micropartículas poliméricas sembradas descrita anteriormente.

15 En otra realización de la presente invención, la composición de recubrimiento termoajustable es una composición de recubrimiento base que puede incluir uno o más pigmentos de efecto. Los ejemplos no limitantes de pigmentos de efecto adecuados incluyen, por ejemplo, pigmentos metálicos tales como un copo de aluminio y un copo de bronce de cobre y pigmentos micáceos, por ejemplo, mica recubierta de óxido metálico. Una ventaja particular de la composición de recubrimiento termoajustable de la presente invención es la orientación mejorada de copos de los pigmentos metálicos o micáceos, dando como resultado una apariencia del recubrimiento mejorada y calificaciones del Índice Flop potenciadas como se describe a continuación. El nivel de pigmentos de efecto presente en la composición termoajustable de la presente invención puede variar dependiendo de los otros componentes de la composición, el color deseado y/o el uso final del sustrato a recubrirse.

25 En una realización de la presente invención donde la composición termoajustable comprende uno o más pigmentos de efecto, la emulsión de látex (III) está presente en la composición en una cantidad suficiente para proporcionar una calificación del Índice Flop de 10 o mayor, normalmente 11 o mayor y normalmente 12 o mayor.

30 Por "calificación del Índice Flop" como se usa en el presente documento, es decir, en la memoria descriptiva y en las reivindicaciones, se entiende el valor calculado usando la siguiente ecuación:

$$\text{CALIFICACIÓN DEL ÍNDICE FLOP} = \frac{2,69 \times (L15 - L110)^{1,11}}{(L45)^{0,86}}$$

35 en la que L15 es una medición de la cantidad de luz visible reflejada 15 grados del especular (visualmente L15 corresponde al color del ángulo de cara);
 en la que L45 es una medición de la cantidad de luz reflejada 45 grados del especular (visualmente L45 corresponde al color del ángulo de destello); y
 en la que L110 es una medición de la cantidad de luz reflejada 110 grados del especular (visualmente L110 corresponde al color del ángulo de "flop");

40 Para los fines de la presente invención, las mediciones de la calificación del Índice Flop se realizaron usando un instrumento de índice de flopp Xrite MA68-11 disponible de Xrite Inc., Grandville, Michigan.

45 Junto a los pigmentos metálicos, las composiciones de recubrimiento base pueden contener colores no metálicos y/o pigmentos de carga usados convencionalmente en recubrimientos de superficie, tales como, por ejemplo, pigmentos inorgánicos tales como dióxido de titanio, óxido de hierro, óxido de cromo, cromato de plomo y negro carbón; y pigmentos orgánicos tales como azul de ftalocianina y verde de ftalocianina.

50 Los ingredientes opcionales en la composición de recubrimiento base pueden comprender aquellos que se conocen bien en la materia de formular recubrimientos de superficie, y pueden comprender agentes tensioactivos, agentes de control de flujo, agentes tixotrópicos, cargas, agentes anti-gasificación, co-disolventes orgánicos y otros adyuvantes adicionales. Los ejemplos no limitantes de estos materiales y las cantidades adecuadas se describen en las Patentes de EE.UU. n.º 4.220.679; n.º 4.403.003; n.º 4.147.769; y n.º 5.071.904.

55 En una realización particular de la composición termoajustable de la presente invención, comprende adicionalmente una dispersión de poliuretano acuosa además del componente (I), (II) y (III). La inclusión de dispersiones de poliuretano en composiciones de recubrimiento acuosas para mejorar la suavidad, el flujo y el nivelado de la película de recubrimiento se conocen bien en la técnica. Cualquier dispersión de poliuretano adecuada puede usarse en la presente composición termoajustable. Los ejemplos de dispersiones de poliuretano adecuadas incluyen, pero no se limitan a, aquellas desveladas en la Patente de EE.UU. n.º 5.071.904 de Martin et al. (columna 4, línea 40 a columna 9, línea 8); la Patente de EE.UU. n.º 6.291.564 de Faler et al. (columna 3, línea 32 a columna 4, línea 52); la Patente de EE.UU. n.º 6.281.272 de Baldy et al. (columna 15, líneas 52-66, Véase el pie de tabla 9 de la Tabla 1); la Patente de EE.UU. n.º 4.880.867 de Gob et al. (columna 7, línea 29 a columna 12, línea 68); la Patente de EE.UU. n.º 5.569.715 de Grandhee (en su totalidad); y La Patente de EE.UU. n.º 6.025.031 de Lettmann et al. (columna 6,

líneas 30 a 43).

La dispersión de poliuretano está presente en la composición de recubrimiento termoajustable de la presente invención en una cantidad suficiente para proporcionar un recubrimiento curado liso como se mide usando un instrumento de barrido de onda Byk Gardner.

Generalmente, el instrumento de barrido de onda es una medición de la topografía de la superficie de recubrimiento. El barrido de onda usa una fuente de punto (es decir, láser) para iluminar la superficie de recubrimiento sobre una distancia predeterminada, por ejemplo 10 centímetros, a 60 °C. La luz reflejada se mide en el mismo ángulo pero opuesto. Conforme el haz de luz incide en un "pico" o un "valle" de la superficie, se detecta una señal máxima; cuando el haz golpea una "pendiente" de un pico/valle se registra una señal mínima. De esta manera, la frecuencia de señal medida es igual a la frecuencia espacial doble de la topografía de la superficie de recubrimiento. Esto es, el instrumento de barrido de onda mide el perfil óptico de la superficie de recubrimiento curada.

La "ondulación" de la superficie se diferencia en ondulación a largo plazo y a corto plazo para estimular la evaluación visual por el ojo humano. Los datos se dividen en señales de onda larga (tamaño de estructura >0,6 mm) y de onda corta (tamaño de estructura <0,6 mm) usando una función de filtro matemático. La ondulación a largo plazo representa la varianza de la amplitud de la señal de onda larga, mientras que la ondulación a corto plazo representa la varianza de la amplitud de la señal de onda corta. La ondulación a largo y a corto plazo de una superficie de recubrimiento puede dar una medición indirecta de los factores que influyen en la topografía tales como la rugosidad del sustrato, y las propiedades de flujo y nivelación de los recubrimientos. Véase https://byk-gardnerusa.com/html/Byk/referencias/Applications/Application4/application_4.h. Para los fines de la presente invención, los valores de onda corta se correlacionan con la suavidad de la superficie de un recubrimiento base en un sistema de recubrimiento base/recubrimiento transparente.

Un "recubrimiento liso" es uno donde el sistema de recubrimiento base/recubrimiento transparente curado proporciona valores de onda corta de no más de 14, normalmente no más de 12 y normalmente no más de 10 como se mide usando el instrumento de barrido de onda Byk Gardner como se describe anteriormente.

En una realización adicional de la presente invención, la dispersión de poliuretano, si se emplea, está presente en una cantidad de al menos un 1 por ciento en peso, en algunos casos al menos un 2 por ciento en peso, en otros casos al menos un 3 por ciento en peso, algunas veces al menos un 5 por ciento en peso y en otros ejemplos al menos un 10 por ciento en peso, basándose en el peso de sólidos de resina totales presentes en la composición termoajustable. Además, cuando está presente, la dispersión de poliuretano está presente en la composición termoajustable en una cantidad de hasta el 50 por ciento en peso, en algunos casos hasta el 40 por ciento en peso, en otros casos hasta el 30 por ciento en peso, en algunos casos hasta el 25 por ciento en peso y en otros casos hasta el 20 por ciento en peso basándose en el peso de sólidos de resina totales presentes en la composición termoajustable. El nivel de dispersión de poliuretano presente en la composición termoajustable de la presente invención puede variar entre cualquier combinación de estos valores incluyendo los valores recitados.

En una realización adicional, la presente invención se dirige a un método de recubrir un sustrato. El método incluye:

- (A) aplicar la composición de recubrimiento termoajustable descrita anteriormente sobre al menos una porción del sustrato;
- (B) incorporar la composición de recubrimiento termoajustable para formar una película sustancialmente continua en el sustrato; y
- (C) curar la composición de recubrimiento termoajustable.

La presente invención se dirige todavía adicionalmente a un sustrato recubierto por el método anteriormente descrito.

Una realización adicional de la presente invención se dirige a un método de recubrir un sustrato que incluye:

- (1) aplicar la composición de recubrimiento termoajustable descrita anteriormente sobre al menos una porción del sustrato;
- (2) incorporar la composición de recubrimiento termoajustable para formar una película sustancialmente continua en el sustrato; y
- (3) curar la composición de recubrimiento termoajustable, donde la composición de recubrimiento termoajustable incluye la emulsión de látex de micropartículas poliméricas sembradas descrita anteriormente.

Las composiciones de recubrimiento termoajustables pueden aplicarse al sustrato por cualquier técnica de recubrimiento convencional tal como cepillado, pulverizado, inmersión o fluidizado. Pueden usarse técnicas de pulverizado y el equipo para el pulverizado por aire, el pulverizado sin aire y el pulverizado electrostático en métodos manuales o bien automáticos conocidos en la técnica.

Durante la aplicación de la composición de recubrimiento termoajustable al sustrato, el grosor de la película del recubrimiento formado en el sustrato puede variar de 0,1 a 5 milésimas de pulgada (2,54 a 127 micrómetros). En otra realización, el grosor de la película del recubrimiento formado en el sustrato puede variar de 0,1 a 1 milésimas de pulgada (2,54 a 25,4 micrómetros) y puede ser de 0,4 a 0,6 milésimas de pulgada (10,2 a 15,2 micrómetros). El sustrato recubierto puede calentarse a una temperatura y durante un tiempo suficientes para efectuar el curado de la composición termoajustable aplicada al mismo.

En otra realización de la presente invención, la composición termoajustable se cura en condiciones ambientales.

Una realización adicional de la presente invención se dirige a un compuesto de recubrimiento multi-capa que comprende:

(A) una capa de recubrimiento base depositada desde una composición de recubrimiento base formadora de película que contiene pigmentos de efecto, donde la composición de recubrimiento base incluye la composición termoajustable anteriormente descrita; y

(B) una capa de recubrimiento superior sustancialmente libre de pigmento depositada sobre al menos una porción de dicha capa de recubrimiento base a partir de una composición de recubrimiento superior sustancialmente libre de pigmento. En una realización particular, la composición termoajustable incluye la emulsión de látex de micropartículas poliméricas sembradas descritas anteriormente.

Otra realización de la presente invención se dirige a un sustrato recubierto que incluye:

(A) un sustrato, y

(B) la composición de recubrimiento de compuesto multi-capa descrita anteriormente sobre al menos una porción del sustrato. El sustrato puede comprender un sustrato metálico, un sustrato elastomérico y combinaciones de los mismos.

Después de formar una capa de recubrimiento base en al menos una porción del sustrato de la composición de recubrimiento termoajustable, el recubrimiento base puede curarse o alternativamente darse una etapa de secado en la que el disolvente se dirige desde la película de recubrimiento base calentando o en un periodo de secado al aire antes de la aplicación del recubrimiento transparente. Las condiciones de secado adecuadas pueden depender de la composición de recubrimiento termoajustable particular, y de la humedad ambiental, pero puede ser adecuado un tiempo de secado de 1 a 15 minutos a una temperatura de 70 ° a 200 °F (21 ° a 93 °C).

La composición de recubrimiento superior (o transparente) sustancialmente libre de pigmento puede aplicarse a la capa de recubrimiento base por cualquier técnica de recubrimiento convencional, incluyendo, pero no limitado a, pulverización por aire comprimido, pulverización electrostática y métodos manuales o bien automáticos. El recubrimiento superior transparente puede aplicarse a un recubrimiento base curado o a uno secado antes de que el recubrimiento base se haya curado. En el último caso, los dos recubrimientos pueden calentarse después para curar ambas capas de recubrimiento simultáneamente. Las condiciones de curado típicas pueden variar de 50 °F a 475 °F (10 °C a 246 °C) de 1 a 30 minutos. El grosor del recubrimiento superior transparente (grosor de la película seca) puede variar de 1 a 6 milésimas (25 a 150 micrómetros).

Una segunda composición de recubrimiento superior sustancialmente libre de pigmento puede aplicarse al primer recubrimiento superior para formar un recubrimiento superior "transparente sobre transparente". La primera composición de recubrimiento de recubrimiento superior puede aplicarse sobre el recubrimiento base como se ha descrito anteriormente. La segunda composición de recubrimiento de recubrimiento superior que puede ser la misma o diferente de la primera composición de recubrimiento superior puede aplicarse a un primer recubrimiento superior curado o a uno secado antes de que el recubrimiento base y el primer recubrimiento superior se hayan curado. El recubrimiento base, el primer recubrimiento superior y el segundo recubrimiento superior pueden calentarse después para curar los tres recubrimientos simultáneamente.

En una realización de la presente invención, la composición de recubrimiento base usada para formar la capa de recubrimiento base, contiene pigmentos metálicos o reflectantes es el recubrimiento de color en un sistema de recubrimiento color más transparente. Estos son los denominados "acabados de glamur" por los que se logra un efecto de reflejo de la luz diferencial, dependiendo del ángulo de visión. Este efecto "flip-flop" puede atribuirse a la orientación adecuada (es decir, alineamiento paralelo a la superficie del sustrato) del pigmento metálico y/u otro reflectante en el recubrimiento base. Las propiedades de apariencia tales como el brillo y la claridad de imagen, y la suavidad, de la mayor parte, puede atribuirse al recubrimiento superior sin pigmentar (es decir, el recubrimiento transparente). La composición de recubrimiento base, que contiene pigmentos metálicos y/u otros reflectantes, se formula para maximizar el efecto "flip-flop"; y la composición de recubrimiento superior, que está sustancialmente libre de pigmento, se formula para maximizar las propiedades de apariencia tales como el brillo.

Las composiciones formadoras de película pigmentadas anteriormente descritas son composiciones estables en almacenamiento que proporcionan composiciones de recubrimiento de compuesto multi-componente adecuadas para aplicaciones de automoción color más transparente. Los recubrimientos base que contienen pigmentos

reflectantes muestran un efecto “flip-flop” excelente y propiedades de resistencia a humedad y de apariencia excelentes.

5 Una ventaja particular de la composición de recubrimiento termoajustable de la presente invención, es que cuando se usa como un recubrimiento base en un sistema de recubrimiento multicapa, el recubrimiento base puede resistir la penetración del recubrimiento superior en el recubrimiento base curado (denominado “empapado” o “ataque”). Las composiciones termoajustables de la presente invención proporcionan un sistema de recubrimiento con durabilidad excelente y propiedades de apariencia global mejoradas (por ejemplo flujo, suavidad y brillo mejorados).

10 La composición de recubrimiento termoajustable, cuando se usa como una composición de recubrimiento base metálica, proporciona excelente orientación de copos metálicos como se mide por el Índice de Flop e incluyen disolventes compatibles principalmente HAPS. Además, los recubrimientos derivados de la presente composición de recubrimiento base pueden usarse con una amplia diversidad de químicas de recubrimiento transparente y son capaces de mantener buena apariencia metálica minimizando el empapado o el ataque.

15 Como se menciona anteriormente, los recubrimientos de compuesto multicapa de la presente invención pueden comprender dos o más recubrimientos superiores transparentes aplicados sobre la capa de recubrimiento base. Debe entenderse que cuando se emplean, las composiciones de segundo recubrimiento transparente superior y el primer recubrimiento transparente superior pueden ser la misma o diferente con la condición de que, cuando se aplica húmedo en húmedo, un recubrimiento superior no interfiere sustancialmente con el curado del otro por ejemplo inhibiendo la evaporación de disolvente/agua de una capa inferior. Además, el primer recubrimiento superior, el segundo recubrimiento superior o ambos pueden ser la composición de recubrimiento termoajustable de la presente invención. Alternativamente, solo uno del primer recubrimiento superior y del segundo recubrimiento superior se forma a partir de la composición de recubrimiento curable de la presente invención.

20 En este caso, el recubrimiento superior que no comprende la composición de recubrimiento termoajustable de la presente invención puede incluir cualquiera de las composiciones de recubrimiento reticulables que comprende al menos un material de recubrimiento termoajustable y al menos un agente de curado. Los recubrimientos transparentes a base de agua adecuados para este fin se desvelan en la Patente de EE.UU. n.º 5.098.947 y se basan en resinas acrílicas solubles en agua. Los recubrimientos transparentes a base de disolvente útiles se desvelan en la Patente de EE.UU. n.º 5.196.485 y n.º 5.814.410 e incluyen poliepóxidos y agentes de curado de poliácida. Los recubrimientos transparentes en polvo adecuados para este fin se describen en la Patente de EE.UU. n.º 5.663.240 e incluyen copolímeros acrílicos epoxi funcionales y agentes de curado de ácido policarboxílico.

25 Normalmente, después de formar el primer recubrimiento superior sobre el recubrimiento base, se da al primer recubrimiento transparente una etapa de secado en la que el disolvente se seca de la película calentando o, alternativamente, un periodo de secado al aire o una etapa de curado antes de la aplicación del segundo recubrimiento base. Las condiciones de curado adecuadas dependerán de la composición de primer recubrimiento superior particular y de la humedad ambiental si la composición es a base de agua, pero en general, será adecuado un tiempo de secado de 1 a 15 minutos a una temperatura de 75 °F a 200 °F (21 °C a 93 °C).

30 Debe mencionarse que las composiciones termoajustables de la presente invención pueden formularse ventajosamente como un “monorecubrimiento”, esto es, un recubrimiento que forma esencialmente una capa de recubrimiento cuando se aplica a un sustrato. La composición de recubrimiento monorecubrimiento puede pigmentarse. Los ejemplos no limitantes de los pigmentos adecuados incluyen aquellos mencionados anteriormente. Cuando se emplean como un monorecubrimiento, las composiciones de recubrimiento de la presente invención pueden aplicarse (por cualquiera de las técnicas de aplicación convencionales analizadas anteriormente) en dos o más recubrimientos sucesivos y, en ciertos casos pueden aplicarse con solamente un periodo de destello ambiental entre recubrimientos. Los multi-recubrimientos cuando se curan pueden formar esencialmente una capa de recubrimiento.

35 En una realización de la presente invención, el sustrato puede comprender un sustrato metálico. Los ejemplos de sustratos metálicos adecuados pueden incluir metales ferrosos y no ferrosos. Los metales ferrosos adecuados incluyen hierro, acero y aleaciones de los mismos. Los ejemplos no limitantes de materiales de acero útiles incluyen acero laminado en frío, acero galvanizado (recubierto de cinc), acero electrogalvanizado, acero inoxidable, acero decapado, aleaciones de cinc y aluminio GALVANNEAL®, GALVALUME® y GALVAN® recubiertas sobre acero y combinaciones de los mismos. Los materiales no ferrosos útiles incluyen aluminio, cinc, magnesio y aleaciones de los mismos. Las combinaciones de compuestos de metales ferrosos y no ferrosos también pueden usarse.

40 En otra realización de la presente invención, el sustrato puede comprender un sustrato elastomérico. Los sustratos elastoméricos pueden incluir cualquiera de los materiales sintéticos termoplásticos o termoajustables. Los sustratos elastoméricos adecuados pueden incluir cualquiera de los materiales sintéticos termoplásticos o termoajustables bien conocidos en la técnica. Los ejemplos no limitantes de materiales de sustrato elastomérico flexible adecuados incluyen polietileno, polipropileno, poliolefina termoplástica (“TPO”), poliuretano moldeado de reacción inyectada (“RIM”) y poliuretano termoplástico (“TPU”).

Los ejemplos no limitantes de materiales termoajustables útiles como sustratos junto con la presente invención incluyen poliésteres, epóxidos, fenólicos, poliuretanos tales como materiales moldeados por reacción de inyección o termoajustables "RIM" y mezclas de cualquiera de los anteriores. Los ejemplos no limitantes de materiales termoplásticos adecuados incluyen poliolefinas termoplásticas tales como polietileno, polipropileno, poliamidas tales como nailon, poliuretanos termoplásticos, poliésteres termoplásticos, polímeros acrílicos, polímeros vinílicos, policarbonatos, copolímeros acrilonitrilo-butadieno-estireno ("ABS"), goma de terpolímero de etilenpropilendieno ("EPDM"), copolímeros y mezclas de cualquiera de los anteriores.

En una realización adicional de la presente invención, la composición termoajustable descrita anteriormente puede estar presente como una fase resinosa dispersada en una fase acuosa. En esta forma, la composición termoajustable puede usarse en un método de electrorecubrimiento de un sustrato conductor. En este método de electrorecubrimiento un sustrato conductor sirve como un electrodo en un circuito eléctrico que comprende un electrodo y un contra electrodo, sumergiéndose el sustrato en la composición termoajustable. El método incluye pasar una corriente eléctrica entre el cátodo y el ánodo para provocar la deposición de la composición de electrorecubrimiento sobre el sustrato como una película sustancialmente continua. La presente invención también se dirige a un sustrato recubierto usando el método anteriormente descrito.

Cuando la presente composición termoajustable se usa en un funcionamiento de electrorecubrimiento, el primer reactivo que tiene grupos funcionales reactivos y/o el agente de curado pueden incluir adicionalmente un grupo iónico o salino. El grupo iónico puede ser catiónico o aniónico. Cuando el grupo iónico es catiónico, puede ser, por ejemplo, uno o más de sales de amina, grupos amonio cuaternario y sulfonio cuaternario. El grupo salino catiónico puede derivar de un monómero que contiene grupos epoxi que después de la polimerización ha post-reaccionado con una sal de amina o una amina y un ácido.

La presente invención se describirá adicionalmente por referencia a los siguientes ejemplos. Los siguientes ejemplos son meramente ilustrativos de la invención y no pretenden ser limitantes. Salvo que se indique de otra manera, todos los porcentajes son en peso.

Ejemplos 1-8

Los siguientes Ejemplos 1 a 8 describen la preparación de dispersiones acuosas altamente reticuladas. Los ejemplos 2, 3, 4, 7 y 8 son ejemplos comparativos que tienen menores niveles de monómeros de reticulado y/o monómeros hidrófilos. Las dispersiones acuosas se prepararon como se describe a continuación a partir de los siguientes ingredientes. Las cantidades listadas a continuación indican partes en peso (gramos) salvo que se indique de otra manera.

	Ej. 1	Ej. 2	Ej. 3	Ej. 4	Ej. 5	Ej. 6	Ej. 7
<u>Carga 1</u>							
Agua desionizada	991,8	592,5	592,5	592,5	596,9	596,9	596,9
Sulfosuccinato de dioctilo ¹	1,5	0,9	0,9	0,9	0,9	0,9	0,9
<u>Suministro A</u>							
Metacrilato de metilo	15,6	9,3	9,3	9,3	9,3	9,3	9,3
Acrilato de butilo	8,2	4,9	4,9	4,9	4,9	4,9	4,9
Dimetacrilato de Etilenglicol	12,0	7,2	7,2	7,2	7,2	7,2	7,2
<u>Suministro B</u>							
Agua desionizada	39,2	29,5	29,5	29,5	29,5	29,5	29,5
4,4'-Azobis(ácido 4-cianopentanoico)	4,0	2,4	2,4	2,4	2,4	2,4	2,4
Dimetiletanolamina	3,6	2,2	2,2	2,2	2,2	2,2	2,2
<u>Suministro C</u>							
Metacrilato de metilo	296,4	194,7	211,4	228,1	186,2	194,6	203,0
Acrilato de butilo	279,9	183,7	200,4	217,0	175,1	183,5	191,9
Dimetacrilato de Etilenglicol	222,4	100,0	66,6	33,3	133,8	133,8	133,8
Acrilamida (50 % en agua)	155,6	93,0	93,0	93,0	67,1	33,6	
Agua desionizada	668,6	419,0	419,0	419,0	419,0	419,0	419
Nonilfenolamonio de sulfato etoxilado ²	8,1	4,8	4,8	4,8	4,8	4,8	4,8
<u>Suministro D</u>							
Agua desionizada	247,6	148,0	148,0	148,0	148,0	148,0	148,0
4,4'-Azobis(ácido 4-cianopentanoico)	4,0	2,4	2,4	2,4	2,4	2,4	2,4

Dimetiletanolamina	3,6	2,2	2,2	2,2	2,2	2,2	2,2
<u>Suministro E</u>							
Biocida ³	3,3	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0
Agua desionizada		1,5	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5
<u>Propiedades físicas</u>							
Sólidos ⁴ (% en peso)	30,0	30,0	30,0	30,0	30,0	30,0	30,0
Tamaño de partículas (micrómetros)	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1

¹ Tensioactivo aniónico, disponible como AOT-75 de Cytec Industries, Inc.

² Tensioactivo aniónico, disponible como Alipal CO-436 de GAF.

³ Proxel GXL de Avecia Chemicals.

⁴ Según se mide a 110 °C durante 1 hora

⁵ Según se mide usando un Analizador de Distribución del Tamaño de Partícula por Dispersión Láser Horiba LA-900, disponible de Horiba Instruments, Irvine, California

La carga n.º 1 se añadió a un reactor ajustado con un termopar, un agitador y un condensador a reflujo. Los contenidos del reactor se calentaron a una temperatura de 83 °C en cuyo tiempo se añadió el Suministro A durante un periodo de 1 minuto, seguido de un periodo de espera de 2 minutos. Después se añadió el Suministro B durante un periodo de 1 minuto y los contenidos de los matraces se mantuvieron a una temperatura de 83 °C durante un periodo de 10 minutos. Después se añadió el Suministro C durante un periodo de 120 minutos. Aproximadamente diez minutos después del inicio de la adición del Suministro C, se añadió el Suministro D durante un periodo de 120 minutos. Tras completarse la adición del Suministro D, la mezcla de reacción se mantuvo a una temperatura de 83 °C durante 60 minutos, seguido de enfriar el producto de reacción a una temperatura ambiente. A temperatura ambiente después se añadió el Suministro E.

Ejemplo Comparativo 8

La Patente de EE.UU. n.º 5.102.925 de Suzuki et al. indica que el metacrilato de 2-etilhexilo y la acrilamida son monómeros funcionales equivalentes para usar en polimerizaciones en emulsión de látex. Este ejemplo comparativo reemplaza la acrilamida por metacrilato de 2-etilhexilo. La dispersión acuosa se preparó como en el Ejemplo 1 anterior, con la excepción de que 77,8 g de metacrilato de 2-etilhexilo y 77,8 g de agua desionizada reemplazaron los 155,6 g de acrilamida acuosa al 50 % del Suministro C.

La adición de Suministro C no pudo completarse debido a la separación de la solución de reacción en dos capas distintas en 15 minutos.

Este ejemplo demuestra que aunque la técnica anterior sugiere que la acrilamida puede usarse en sistemas de polimerización en emulsión de látex y que es un monómero funcional equivalente al metacrilato de 2-etilhexilo, los dos monómeros no pueden usarse intercambiabilmente y, por lo tanto, no son equivalentes funcionales.

Ejemplo 9

Este ejemplo describe la preparación de un polímero de poliéster usado como un componente en las composiciones termoajustables acuosas de la presente invención. El poliéster se preparó a partir de los siguientes ingredientes como se describe a continuación.

INGREDIENTES	PARTES EN PESO (GRAMOS)
EMPOL 1008 ⁶	4206,3
Ciclohexildimetanol	1100,5
Ácido dimetanolpropiónico	301,5
Anhídrido trimelítico	150,0
Éter butílico de propilenglicol	2241,7

⁶ Una dimerdiácida disponible de Cognis.

El polímero de poliéster se preparó en un matraz de fondo redondo de cuatro bocas equipado con un termómetro, un agitador mecánico, un condensador, burbujeo de nitrógeno seco y una manta calentadora. Los primeros cuatro ingredientes se calentaron a una temperatura de 180 °C y se agitaron en el matraz hasta que se recogieron 257 gramos de destilado y el valor ácido cayó al intervalo de 22-25. El material se enfrió después a una temperatura de 130 °C y el éter butílico de propilenglicol se añadió. El producto final fue un líquido que tenía una viscosidad de Gardner-Holdt de Z5-Z6, un contenido no volátil del 71,1 % (como se mide a 110 °C durante una hora) y un peso molecular promedio en peso de 23.125 como se mide por cromatografía de permeación en gel usando patrones de

poliestireno.

Ejemplos 10-16

- 5 Los siguientes Ejemplos 10-16 describen la preparación de composiciones de recubrimiento base metálico plateado acuosas que contienen las dispersiones acuosas de los Ejemplos 1-7, respectivamente. Para cada una de las composiciones de recubrimiento base de los Ejemplos 10-16, se preparó primero una suspensión de pigmento de aluminio, "Premezcla A", como se describe a continuación. Los componentes de la Premezcla A se mezclaron en agitación y la mezcla se dejó agitar durante 20 minutos hasta que se dispersó bien.

10

Premezcla A	
COMPONENTE	PARTES EN PESO (gramos)
Éter monobutílico de propilenglicol	4,5
Pasta de aluminio ⁷	6,5
Tinuvin 1130 ⁸	0,3
CYMEL [®] 303 ⁹	4,5
Pasivador de aluminio ¹⁰	1,9
DIPA ¹¹	0,5
⁷ Pasta de pigmento de una relación 4:1 p/p de Sparkle Silver 5271-AR y Sparkle Silver E-1745-AR disponible de Silberline Manufacturing Company. ⁸ Absorbante de luz UV sustituido con benzotriazol disponible de Ciba Additives. ⁹ Resina de formaldehído de melamina tipo HMMM totalmente alquilada disponible de Cytec Industries, Inc. ¹⁰ Una solución 60/36/4 p/p de LUBRIZOL 2062/diisopropanolamina/éter butílico de propilenglicol LUBRIZOL 2062 está disponible de la Lubrizol Co. ¹¹ Diisopropanolamina.	

Composiciones de recubrimiento base acuosas

- 15 Las composiciones de recubrimiento base acuosas de los Ejemplos 10-16 se prepararon como se describe a continuación a partir de los siguientes ingredientes. Las cantidades listadas a continuación son en partes por peso (gramos) salvo que se indique de otra manera.

COMPONENTE	Ej 10	Ej 11*	Ej 12*	Ej 13*	Ej 14	Ej 15	Ej 16*
Solución EDBSA/DIPA ¹²	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2
Dispersión de poliuretano ¹³	16,1	16,1	16,1	16,1	16,1	16,1	16,1
DIPA acuosa al 50 %	0,4	0,4	0,4	0,4	0,4	0,4	0,4
Dispersión del EJEMPLO 1	22,0						
Dispersión del EJEMPLO 2		22,0					
Dispersión del EJEMPLO 3			22,0				
Dispersión del EJEMPLO 4				22,0			
Dispersión del EJEMPLO 5					22,0		
Dispersión del EJEMPLO 6						22,0	
Dispersión del EJEMPLO 7							22,0
Espíritus minerales ¹⁴	1,8	1,8	1,8	1,8	1,8	1,8	1,8
Éter de monobutilo de propilenglicol	4,5	4,5	4,5	4,5	4,5	4,5	4,5
Premezcla A	18,2	18,2	18,2	18,2	18,2	18,2	18,2
Agua desionizada	5,6	5,6	5,6	5,6	5,6	5,6	5,6
Poliéster del Ejemplo 9	6,4	6,4	6,4	6,4	6,4	6,4	6,4
Agua desionizada	23,8	23,8	23,8	23,8	23,8	23,8	23,8
DIPA acuosa al 50 %	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0
¹² Solución acuosa que contiene ácido dodecilbencensulfónico al 40 % p/p, neutralizado con diisopropanolamina ("DIPA"). * ejemplo comparativo ¹³ Preparada como sigue: primero se preparó un prepolímero hidrófobo de poliuretano. Se preparó un prepolímero hidrófobo de poliuretano añadiendo 1.000 g de poli(neopentilglicol adipato) con un peso molecular (Mw) de 1.000 disponible como Fomrez 55-112 de Crompton Corporation, Greenwich, CT, 116 g de metacrilato de hidroxietilo, 1,4 g de hidroxitolueno butilado y 1,4 g de dilaurato de dibutilestaño en un matraz de fondo redondo de cuatro bocas equipado con un termopar, un agitador mecánico y un							

condensador y se calentó a 70-76 °C para obtener una solución homogénea. Después se añadieron 244 g de diisocianato de tetrametilxileno (TMXDI) durante un periodo de una hora. Se añadió acrilato de butilo (90 g) y la mezcla se mantuvo a 70 °C durante dos horas. Se añadieron 250 g adicionales de acrilato de butilo y la mezcla se enfrió a temperatura ambiente. La mezcla era un 80 % sólidos con una viscosidad de Gardner-Holdt de X+, un valor hidroxilo de 29 y un valor ácido de 0,8. Se preparó después una dispersión acuosa de poliuretano como se describe a continuación a partir de los siguientes ingredientes para una pre-emulsión:

INGREDIENTES	CANTIDAD (gramos)
Agua destilada	1,760
Rhodapex CO-436 ⁹	66,6
Nonilfenol de poliglicidilo ¹⁰	59,8
Ácido dodecilbencensulfónico (70 % en isopropanol)	28,4
Dimetiletanolamina	7
Sulfato amónico ferroso (1 % en agua)	0,24
Desespumante ¹¹	50
Ácido acrílico	1.500
Prepolímero de poliuretano del Ejemplo 9A	120
Dimetacrilato de etilenglicol	210
Metacrilato de metilo	100
Butilacrilato	41,6
N-metilolacrilamida (48 % en agua)	

⁹ Tensioactivo no iónico disponible de RHODIA; 70 % en agua.

¹⁰ Aducir un mol de nonilfenol y 15 moles de glicidol, solución acuosa al 70 %.

¹¹ Foamkill 649 disponible de Rohm and Haas Company, Filadelfia, PA. La pre-emulsión se pasó una vez a través de un Microfluidizador[®] M110T (división Microfluidics[™] de la MFIC Corporation, Newton, MA) a 55,16 MPa (8000 Psi) y se transfirió a un matraz de fondo redondo de cuatro bocas equipado con un agitador superior, un condensador, un termómetro y en atmósfera de nitrógeno. La polimerización se inició añadiendo 3,0 g de ácido isoascórbico disuelto en 340 g de agua seguido de una adición de una hora de 4,2 g de peróxido de hidrógeno al 35 % disueltos en 500 g de agua. La temperatura de la reacción aumentó de 24 °C a 59 °C. La temperatura se redujo a 28 °C y se añadieron 122,9 g de diisopropanolamina acuosa al 50 % seguido de 3,8 g de Proxel GXL en 26,0 g de agua. El pH final del látex fue 7,5, el contenido no volátil fue el 42,9 %, la viscosidad de Brookfield fue 92 cps (eje n.º 2, 50 rpm) y el tamaño de partícula fue 260 nanómetros como se determina por dispersión de luz usando un Analizador de Tamaño de Partícula Coulter N4 Submicron disponible de Beckman Coulter, Inc., Miami, FL

¹⁴ Espíritus Minerales disponibles de Shell Chemical Co.

5 Cada una de las composiciones de recubrimiento base acuosas de los Ejemplos 10-16 se preparó mezclando los ingredientes anteriormente listados en agitación. El pH de cada composición se ajustó a 8,4-8,6 usando una cantidad apropiada de una solución acuosa del 50 % de DIPA. La viscosidad de cada una de las composiciones de recubrimiento base acuosas se redujo después de 33 a 37 segundos de viscosidad en pulverizado (copa DIN n.º 4) usando agua desionizada.

10 PREPARACIÓN DE PANEL DE ENSAYO

15 Cada recubrimiento base acuoso se aplicó en una cabina de pintura de pulverizado a humedad y temperatura controladas a humedad relativa ("HR") del 60 % y 21 °C (70 °F) sobre sustratos de acero laminado en frío que se había electrorrecubierto previamente con ED5000 e imprimado con imprimador gris 1177225A (ambos productos disponibles en el mercado de Industrias PPG, Inc.), habiéndose preparado los paneles imprimados por ACT Laboratories Inc., de Hillsdale MI. Cada composición de recubrimiento base acuosa se aplicó por pulverizado usando la pistola SATA LP90 con una boquilla MSB y una tapa de aire 135.

20 Se prepararon dos conjuntos de paneles de ensayo como sigue. Para un conjunto, se aplicaron los recubrimientos base acuosos de tal manera que el grosor de la película seca o curada de cada recubrimiento estuviera en el intervalo de grosor de 10,2 a 15,2 µm (0,4 a 0,6 milésimas de pulgada). Los paneles de ensayo con recubrimiento base se dejaron en un periodo de destello de aire ambiental de 3 minutos a 21 °C (70 °F)/60 % HR, seguido de calentamiento durante 3 minutos a 80 °C (176 °F) para deshidratar adicionalmente el recubrimiento. Después de la

deshidratación, los paneles con recubrimiento base se curaron completamente por calentamiento durante 30 minutos a una temperatura de 135 °C (275 °C) (en lo sucesivo en el presente documento denominado paneles “solamente con recubrimiento base” o “BC”). Se preparó un segundo conjunto de paneles de ensayo aplicando cada una de las composiciones de recubrimiento base descritas anteriormente, deshidratando los recubrimientos base como se describe anteriormente y aplicar por pulverizado posteriormente un recubrimiento transparente (TKU1050, un recubrimiento transparente que contiene isocianato de dos componentes disponible de Industrias PPG, Inc.) sobre los recubrimientos base deshidratados. Después de cada aplicación de recubrimiento base, a los paneles recubiertos se les dio un periodo de destello de aire a temperatura ambiente de 10 minutos seguido de curar a 135 °C (275 °C) durante 30 minutos. El recubrimiento transparente se aplicó de tal manera que se logró un grosor de la película de recubrimiento transparente seco entre 35,6 y 40,6 µm (1,4 y 1,6 milésimas de pulgada) (en lo sucesivo en el presente documento denominado “recubrimiento base/recubrimiento transparente” o “BC/CC”).

EVALUACIÓN DEL PANEL DE ENSAYO

Los paneles de ensayo preparados como se describe anteriormente se evaluaron para la calificación del “Índice de Flop” usando un instrumento de índice de Flop Xrite MA68-II disponible de Xrite Inc., Grandville, MI. El índice de flop es una medida del cambio del brillo como una función del ángulo de visión. Cuanto mayor es el número mayor es el cambio de color con el ángulo. Un índice de Flop mayor es más deseable para recubrimientos base metálicos plateado. Las calificaciones de “Bajo” y “Muy bajo” indican valores de Índice de Flop de menos de 10 y menos de 8, respectivamente.

TABLA 1

RECUBRIMIENTO BASE	Índice de Flop (solo BC)	Índice de Flop (BC/CC)
EJEMPLO 10	14,9	10,8
EJEMPLO 11*	13,9	9,9
EJEMPLO 12*	Bajo	Muy Bajo
EJEMPLO 13*	Bajo	Muy Bajo
EJEMPLO 14	15,2	10,3
EJEMPLO 15	14,8	9,3
EJEMPLO 16*	Bajo	Muy Bajo
* indica ejemplos comparativos.		

Los datos del Índice de Flop presentados en la Tabla 1 anterior ilustran que las composiciones de recubrimiento base metálicas acuosas que contienen las dispersiones acuosas altamente reticuladas de la presente invención (es decir las composiciones de los Ejemplos 10, 14 y 15) proporcionan una orientación mejorada de los copos de aluminio (y de esta manera resultados mejorados del Índice de Flop) en comparación con composiciones análogas que contienen dispersiones acuosas con menores niveles tanto de monómero de reticulado de dimetacrilato de etilenglicol y/o bien monómero hidrófilo de acrilamida (es decir, las composiciones de los Ejemplos 11, 12, 13 y 16).

Ejemplos 17 y 18

Los siguientes Ejemplo 17 y Ejemplo Comparativo 18 describen la preparación de una composición de recubrimiento base metálico acuoso plateado de acuerdo con la presente invención y una composición de recubrimiento base que comprende un microgel convencional, respectivamente. Para cada composición, se preparó una suspensión de pigmento de aluminio, “Premezcla A” como se describe a continuación. Los componentes se mezclaron en agitación y la mezcla se dejó agitar durante 20 minutos hasta que se dispersó bien.

Premezcla A

COMPONENTE	Partes en peso (gramos)
Éter monobutílico de propilenglicol	7,4
Pasta de aluminio ¹⁵	5,1
Tinuvin 1130	1,6
CYMEL® 303	3,7
Pasivador de aluminio	1,6
¹⁵ Pasta de pigmento de aluminio 7670NS disponible de Toyal America, Inc.	

Composiciones de recubrimiento base acuosas

Los siguientes ejemplos describen la preparación de dos composiciones acuosas de recubrimiento base. El ejemplo

17 describe la preparación de un recubrimiento base acuoso que incluye la dispersión acuosa altamente reticulada del Ejemplo 1 anterior, y el Ejemplo Comparativo 18 describe la preparación de una composición de recubrimiento base acuoso que contiene un microgel convencional. Las composiciones de recubrimiento base se prepararon como se describe a continuación a partir de una mezcla de los siguientes componentes.

5

COMPONENTE	Ejemplo 17	Ejemplo 18 (comparativo)
Dispersión de poliuretano ¹⁶	13,1	13,1
DIPA acuosa al 50 %	0,7	0,7
Dispersión del Ejemplo 1	18,5	
Microgel ¹⁷		25,7
Espíritus Minerales	1,5	1,5
Agua desionizada	7,2	
Premezcla A	19,4	19,4
Poliéster del Ejemplo 9	5,3	5,3
Solución Aglutinante Acuosa ¹⁸	33,7	33,7
DIPA acuosa al 50 %	0,6	0,6
Índice de Flop - BC	15,8	14,1
Índice de Flop - BC/CC	14,3	11,5
¹⁶ Dispersión de poliuretano acuosa preparada como se describe a continuación a partir de los siguientes ingredientes:		

INGREDIENTES	CANTIDAD (gramos)
<u>CARGA 1</u>	
Agua DESTILADA	13320
Igepal CO-897 EP ¹	171,4
Diisopropanolamina	360
Poliuretano ²	8000
Dimetacrilato de Etilenglicol	360
Metacrilato de metilo	2280
Acrilato de butilo	2000
<u>SUMINISTRO 1</u>	
Agua destilada	480
t-butilhidroperóxido	12,0
<u>SUMINISTRO 2</u>	
Agua destilada	480
Sulfato amónico ferroso	0,24
Metabisulfito sódico	12,0
<u>SUMINISTRO 3</u>	
Agua destilada	48,0
Proxel GXL	24,0

¹ Tensioactivo no iónico disponible de RHODIA; 70 % en agua.

² El poliuretano se sintetizó como sigue; 313,3 g de N-metilpirrolidina, 234,4 g de metacrilato de hidroxietilo, 241,5 g de ácido dimetilolpropiónico, 2,3 g de 2,6-di-terc-butil-4-metilfenol, 2,3 g de trifenilfosfito y 2,3 g de dilaurato de dibutilestano se calentaron a 100 °C en un matraz de fondo redondo de cuatro bocas equipado con un termopar, un agitador mecánico y un condensador para obtener una solución homogénea. Después se añadieron 1200,0 g de politetrahidrofurano de peso molecular 1000. A esta mezcla de 90 a 100 °C se añadieron 666,9 g de diisocianato de isoforona durante 90 minutos. El recipiente del isocianato se enjuagó con 153,0 g de acrilato de butilo. La mezcla de reacción se agitó a 90 °C hasta que los grupos isocianato se hicieron reaccionar. Después se añadieron 1100,0 g de acrilato de butilo y se enfrió a temperatura ambiente. La carga 1 se mezcló en un vaso de precipitados de acero inoxidable hasta que fue homogéneo y la mezcla se microfluidizó, como se describe en la Patente de EE.UU. n.º 5.071.904 a 55,16 MPa (8000 psi) en un vaso de precipitados de acero inoxidable y se aclaró con 600 g de agua. La mezcla microfluidizada se transfirió a un matraz de fondo redondo equipado con un termómetro, un agitador mecánico y un condensador, se burbujeó con gas nitrógeno. El suministro 1 se añadió al matraz y se agitó durante un minuto. Después, se añadió el Suministro 2 al matraz durante 30 minutos, se observó una reacción exotérmica. El polímero se enfrió a 30 °C y se añadió el Suministro 3.

¹⁷ Preparado de acuerdo con la Patente de EE.UU. n.º 5.071.904, Ejemplo 1.

¹⁸ Solución al 1 % de LAPONITE RD en agua desionizada. LAPONITE RD es una arcilla sintética disponible de

Southern Clay Products, Inc.

5 Cada una de las composiciones de recubrimiento base acuosas de los Ejemplos 17 y 18 se preparó mezclando los respectivos ingredientes en agitación. El pH de cada composición se ajustó a 8,4-8,6 usando una cantidad apropiada de una solución acuosa del 50 % de DIPA. La viscosidad de cada composición de recubrimiento base acuosa se redujo a una viscosidad en pulverizado de 33 a 37 segundos (copa DIN n.º 4) con agua desionizada. Los paneles de ensayo se prepararon como se describe anteriormente con respecto a los Ejemplos 10-16. Los resultados de Índice de Flop listados anteriormente ilustran que las composiciones de recubrimiento base que contienen las dispersiones acuosas altamente reticuladas de la presente invención proporcionan una orientación mejorada de los copos de aluminio en comparación con una composición de recubrimiento base análoga que contiene un microgel
10 convencional.

15 Se apreciará por aquellos expertos en la materia que podrían realizarse cambios en las realizaciones descritas anteriormente sin salir del amplio concepto inventivo de las mismas. Se entiende, por lo tanto, que la presente invención no se limita a las realizaciones particulares desveladas, sino que pretende cubrir modificaciones que están dentro del espíritu y del alcance de la invención.

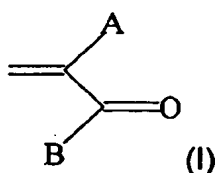
REIVINDICACIONES

1. Una composición termoajustable estando presente como una fase resinosa dispersada en una fase acuosa, comprendiendo la composición termoajustable:

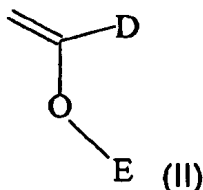
- (I) un primer reactivo que comprende grupos funcionales reactivos;
 (II) un agente de curado que tiene al menos dos grupos funcionales reactivos con los grupos funcionales del primer reactivo en (I); y
 (III) una emulsión de látex que comprende micropartículas poliméricas reticuladas y dispersadas en una fase continua acuosa, preparándose las micropartículas poliméricas a partir de una mezcla de monómeros comprendida por:

(a) al menos el 22,5 y no más del 35 por ciento en peso de un monómero de reticulado que tiene dos o más sitios de insaturación reactiva y/o monómeros que tienen uno o más grupos funcionales capaces de reaccionar para formar reticulados después de la polimerización;

(b) al menos el 2 por ciento en peso de un monómero etilénicamente insaturado polimerizable que tiene grupos funcionales hidrófilos que tiene la siguiente estructura (I):



y opcionalmente un monómero etilénicamente insaturado polimerizable que tiene grupos funcionales hidrófilos que tiene la siguiente estructura (II):



en la que A se selecciona de H y alquilo C₁-C₃; B se selecciona de -NR¹R², -OR³ y -SR⁴, donde R¹ y R² se seleccionan independientemente de H, alquilo C₁-C₁₈, alquilol C₁-C₁₈ y alquilamino C₁-C₁₈, R³ y R⁴ se seleccionan independientemente de alquilol C₁-C₁₈, alquilamino C₁-C₁₈, -CH₂CH₂-(OCH₂CH₂)_n-OH donde n es de 0 a 30 y -CH₂CH₂-(OC(CH₃)HCH₂)_m-OH donde m es de 0 a 30, D se selecciona de H y alquilo C₁-C₃; y E se selecciona de -CH₂CHOHCH₂OH, alquilol C₁-C₁₈, -CH₂CH₂-(OCH₂CH₂)_n-OH donde n es de 0 a 30 y -CH₂CH₂-(OC(CH₃)HCH₂)_m-OH donde m es de 0 a 30; y

(c) el equilibrio comprendido por uno o más monómeros etilénicamente insaturados polimerizables, en donde (a), (b) y (c) son diferentes entre sí.

2. La composición termoajustable de la reivindicación 1, en la que el monómero (a) de reticulado tiene dos sitios de insaturación reactiva.

3. La composición termoajustable de la reivindicación 1, en la que el monómero (a) de reticulado es uno o más seleccionados del grupo que consiste en di(met)acrilato de etilenglicol, di(met)acrilato de trietilenglicol, di(met)acrilato de tetraetilenglicol, di(met)acrilato de 1,3-butilenglicol, tri(met)acrilato de trimetilolpropano, di(met)acrilato de 1,4-butanodiol, di(met)acrilato de neopentilglicol, di(met)acrilato de 1,6-hexanodiol, di(met)acrilato de pentaeritritol, tri(met)acrilato de pentaeritritol, tetra(met)acrilato de pentaeritritol, di(met)acrilato de glicerol, di(met)acrilato de glicerol aliloxi, di(met)acrilato de 1,1,1-tris(hidroximetil)etano, tri(met)acrilato de 1,1,1-tris(hidroximetil)etano, di(met)acrilato de 1,1,1-tris(hidroximetil)propano, tri(met)acrilato de 1,1,1-tris(hidroximetil)propano, cianurato de trialilo, isocianurato de trialilo, trimetilato de trialilo, ftalato de dialilo, tereftalato de dialilo, benceno divinílico, (met)acrilamida de metilol, trialilamina y metilenbis (met) acrilamida.

4. La composición termoajustable de la reivindicación 1, en la que los monómeros que tienen uno o más grupos funcionales capaces de reaccionar para formar reticulados después de la polimerización se seleccionan del grupo que consiste en N-alcoximetil(met)acrilamidas, γ-(met)acriloxitriacoxisilano, N-metilol(met)acrilamida, N-butoximetil(met)acrilamida, lactonas (met)acrílicas, lactonas de (met)acrilamida N-sustituidas, lactamos (met)acrílicos y lactamos de (met)acrilamida N-sustituidos y (met)acrilato de glicidilo.

5. La composición termoajustable de la reivindicación 1, en la que el monómero (c) etilénicamente insaturado polimerizable comprende uno o más monómeros seleccionados del grupo que consiste en metil(met)acrilato,

etil(met)acrilato, propil(met)acrilato, N-butil(met)acrilato, t-butil(met)acrilato, 2-etilhexil(met)acrilato, (met)acrilato de isobornilo, (met)acrilato de dimetilaminoetil, estireno, (met)acrilonitrilo, (met)acrilato de laurilo, (met)acrilato de ciclohexilo y (met)acrilato de 3,3,5-trimetilciclohexilo.

- 5 6. La composición termoajustable de la reivindicación 1, en la que el monómero (b) etilénicamente insaturado polimerizable comprende uno o más monómeros de estructura 1.
7. La composición termoajustable de la reivindicación 1, en la que el monómero (b) etilénicamente insaturado polimerizable que tiene grupos funcionales hidrófilos comprende uno o más monómeros seleccionados del grupo
10 que consiste en (met)acrilamida, hidroxietil(met)acrilato, hidroxipropil(met)acrilato y (met)acrilato de dimetilaminoetil.
8. La composición termoajustable de la reivindicación 1, en la que la fase continua acuosa incluye del 0,01 al 5 por
15 ciento en peso de un agente tensioactivo.
9. La composición termoajustable de la reivindicación 1, en la que el monómero (a) de reticulado comprende un monómero seleccionado de di(met)acrilatos de glicol y tri(met)acrilatos de glicol; el monómero (b) etilénicamente insaturado polimerizable que tiene grupos funcionales hidrófilos comprende (met)acrilamida; y el monómero (c) etilénicamente insaturado polimerizable comprende uno o más alquil(met)acrilatos.
20
10. La composición termoajustable de la reivindicación 1, en la que el tamaño de partícula medio de las micropartículas poliméricas varía de 0,01 a 1 micrómetros.
11. La composición termoajustable de la reivindicación 1, en la que la emulsión de látex está sustancialmente libre de emulsionantes poliméricos y/o coloides protectores.
25
12. La composición termoajustable de la reivindicación 1, en la que las micropartículas poliméricas se preparan:
- (I) polimerizando una porción de la mezcla global de monómeros, comprendiendo dicha porción del 0,1 al 20 por
30 ciento en peso de (a) y del 0,1 al 20 por ciento en peso de (c) para formar semillas poliméricas dispersadas en la fase continua; y
(II) polimerizando el resto de monómeros (a), (b) y (c) en presencia de las semillas poliméricas dispersadas preparadas en la etapa (I) para formar una emulsión de látex de micropartículas poliméricas sembradas.
13. La composición termoajustable de la reivindicación 1, en la que dicha composición termoajustable es una composición de recubrimiento.
35
14. La composición termoajustable de la reivindicación 1, en la que los grupos funcionales del primer reactivo (I) se seleccionan del grupo que consiste en epoxi, ácido carboxílico, hidroxil, amida, oxazolona, acetoacetato, isocianato, metilol, amino, éter de metilol, carbamato y mezclas de los mismos.
40
15. La composición termoajustable de la reivindicación 1, en la que los grupos funcionales del agente de curado (II) se seleccionan del grupo que consiste en epoxi, ácido carboxílico, hidroxil, isocianato, isocianato bloqueado, amina, metilol, éter de metilol, beta-hidroxiálquilamida y mezclas de los mismos.
45
16. La composición termoajustable de la reivindicación 1, en la que los grupos funcionales del agente de reticulado (II) son distintos de y reactivos con los del primer reactivo (I).
17. La composición termoajustable de la reivindicación 1, en la que el primer reactivo (I) es un polímero que contiene grupos hidroxilo funcionales y el agente de curado (II) comprende uno o más materiales seleccionados de poliaminas, resinas de amiloplasto y poliisocianatos.
50
18. La composición termoajustable de la reivindicación 1, que comprende adicionalmente una o más dispersiones acuosas de poliuretano.
55
19. La composición termoajustable de la reivindicación 1, que comprende adicionalmente uno o más pigmentos de efecto.
20. La composición termoajustable de la reivindicación 1, en la que la emulsión de látex (III) está presente en una cantidad suficiente para proporcionar una calificación del Índice de Flop de 10 o mayor.
60
21. Un método para recubrir un sustrato que comprende:
- (A) aplicar la composición termoajustable de cualquiera de las reivindicaciones 1-20 sobre al menos una porción del sustrato;
65 (B) incorporar dicha composición termoajustable para formar una película sustancialmente continua en el

sustrato; y

(C) curar la composición termoajustable.

22. Un recubrimiento de compuesto multi-capa que comprende:

- 5 (A) una capa de recubrimiento base depositada desde una composición de recubrimiento base formadora de película que contiene pigmentos de efecto, en donde dicha composición de recubrimiento base está definida como en cualquiera de las reivindicaciones 1-20 y
- 10 (B) una capa de recubrimiento superior sustancialmente libre de pigmento depositada sobre al menos una porción de dicha capa de recubrimiento base a partir de una composición de recubrimiento superior sustancialmente libre de pigmento.

23. Un sustrato recubierto que comprende:

- 15 (A) un sustrato, y
(B) la composición de compuesto multi-capa de la reivindicación 22 sobre al menos una porción del sustrato.

24. El sustrato recubierto de la reivindicación 23, en el que el sustrato se selecciona de un sustrato metálico, un sustrato elastomérico y combinaciones de los mismos.