

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 606 722**

51 Int. Cl.:

C09D 5/00

(2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **30.09.2011 PCT/US2011/054260**

87 Fecha y número de publicación internacional: **05.04.2012 WO12044954**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **30.09.2011 E 11771333 (9)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **09.11.2016 EP 2622028**

54 Título: **Método para el uso de una capa de imprimación que comprende un microgel de poliéster auto-emulsionado**

30 Prioridad:

01.10.2010 US 896166

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

27.03.2017

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**VERARDI, CHRISTOPHER A.;
MELI, MICHELE L. y
LAMERS, PAUL**

74 Agente/Representante:

VALLEJO LÓPEZ, Juan Pedro

ES 2 606 722 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín Europeo de Patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre Concesión de Patentes Europeas).

DESCRIPCIÓN

Método para el uso de una capa de imprimación que comprende un microgel de poliéster auto-emulsionado

5 Campo de la invención

La presente invención se refiere a métodos para el recubrimiento de sustratos, y, en particular, a recubrimientos compuestos que incluyen una capa de imprimación, una capa base y, opcionalmente, una capa transparente, que se aplican en un proceso húmedo sobre húmedo sobre húmedo. La capa de imprimación comprende un microgel de poliéster auto-emulsionado que comprende un microgel de poliéster-melamina.

Antecedentes de la invención

En la industria del automóvil, un sistema de recubrimiento que proporciona un buen equilibrio entre economía, aspecto y propiedades físicas es un sistema que tiene cuatro capas de recubrimiento individuales. La primera capa es una capa resistente a la corrosión, que normalmente se aplica por electrodeposición y curado. La siguiente capa es una capa de imprimación/superficial, que se aplica por pulverización y a continuación se cura. La tercera capa es una capa base de color aplicada por pulverización. La capa base generalmente no se cura antes de la aplicación del recubrimiento final, la capa transparente, que está diseñada para proporcionar resistencia y alto brillo al sistema. El proceso de aplicar una capa de un recubrimiento antes de que la capa anterior se cure se denomina aplicación húmedo sobre húmedo ("WOW", por sus siglas en inglés).

La industria del automóvil obtendría una ventaja económica significativa de un proceso de recubrimiento de bajo coste que proporcionase un sustrato revestido que tuviese una buena adhesión, resistencia al desconchado, y/o suavidad, y que sin embargo se pudiese aplicar en húmedo sobre húmedo, o incluso en húmedo sobre húmedo sobre húmedo ("WOWOW", por sus siglas en inglés).

Sumario de la invención

La presente invención proporciona un método para recubrir un sustrato, que comprende: a) aplicar una composición de recubrimiento de imprimación sobre al menos una parte de un sustrato, en la que la composición de recubrimiento de imprimación comprende un microgel de poliéster auto-emulsionado que comprende un microgel de poliéster-melamina; b) aplicar una segunda composición de recubrimiento a al menos una parte del sustrato revestido con la composición de recubrimiento de imprimación del componente (a) sin primero curar sustancialmente la composición de recubrimiento de imprimación del componente (a); c) opcionalmente, aplicar una tercera composición de recubrimiento a al menos una parte del sustrato revestido con la composición de recubrimiento del componente (b) sin primero curar sustancialmente (a) y/o (b); y d) curar sustancialmente las composiciones de recubrimiento de los componentes (a), (b) y, si se usa, (c).

La presente invención también proporciona un sistema de recubrimiento multicapa que comprende: a) una composición de recubrimiento de imprimación aplicada a al menos una parte de un sustrato, en la que la composición de recubrimiento de imprimación comprende un microgel de poliéster auto-emulsionado que comprende un microgel de poliéster-melamina; b) una segunda composición de recubrimiento aplicada a al menos una parte del sustrato revestido con la composición de recubrimiento de imprimación del componente (a) sin primero curar sustancialmente la composición de recubrimiento de imprimación del componente (a); c) opcionalmente, una tercera composición de recubrimiento aplicada a al menos una parte del sustrato revestido con la composición de recubrimiento del componente (b) sin primero curar sustancialmente (a) y/o (b); d. curar sustancialmente las composiciones de recubrimiento de los componentes (a), (b) y, si se usa, (c).

50 Descripción detallada de la invención

La presente invención proporciona métodos para recubrir un sustrato usando procedimientos en húmedo sobre húmedo o en húmedo sobre húmedo sobre húmedo. Más específicamente, los métodos comprenden una primera etapa de aplicar una composición de recubrimiento de imprimación a al menos una parte de la superficie de un sustrato y, a continuación, sin curar sustancialmente la capa de imprimación, la aplicación de una segunda composición de recubrimiento. Opcionalmente, se aplica una tercera composición de recubrimiento en un tipo de proceso de aplicación de "húmedo sobre húmedo sobre húmedo" al sustrato revestido con la imprimación y la segunda capa. Las composiciones de recubrimiento aplicadas se curan simultáneamente para proporcionar un sistema de recubrimiento multicapa.

En ciertos métodos de la presente invención, se aplica un recubrimiento de imprimación a al menos una parte del sustrato. En ciertas realizaciones, el recubrimiento de imprimación es acuoso. El sustrato se puede tratar previamente y/o mediante electrodeposición catódica, como veremos a continuación, utilizando métodos convencionales en la técnica antes de la aplicación de la imprimación. La composición de recubrimiento de imprimación comprende un microgel de poliéster auto-emulsionado que comprende un microgel de poliéster-melamina. Tal como se utiliza en el presente documento, el término "auto-emulsionado" significa que el microgel

tiene suficiente carácter iónico y/o hidrófilo para permitir que se forme una dispersión estable en agua sin el uso de estabilizadores adicionales, tales como agentes tensioactivos. En una dispersión estable, la fase dispersada permanece dispersa, es decir, las partículas no coagulan o sedimentan, durante un periodo de tiempo prolongado, tal como al menos seis meses a temperatura ambiente. Tal como se utiliza en el presente documento, el término "microgel" se refiere a una dispersión acuosa de micropartículas poliméricas reticuladas internamente. En algunas realizaciones, el microgel de poliéster auto-emulsionado es insoluble en disolventes orgánicos tales como tetrahidrofurano, mientras que en otras realizaciones, puede ser al menos parcialmente soluble en dichos disolventes.

De acuerdo con la presente invención, el microgel de poliéster auto-emulsionado comprende un microgel de poliéster-melamina auto-emulsionado. El microgel de poliéster-melamina auto-emulsionado comprende un poliéster, que tiene dos o más grupos hidroxilo y una pluralidad de grupos ácido carboxílico.

El poliéster del microgel de poliéster-melamina auto-emulsionado se puede preparar a partir de polioles y ácidos policarboxílicos y/o anhídridos utilizando métodos conocidos por los expertos en la técnica. Un poliol los expertos en la técnica entenderán como un compuesto que tiene dos o más grupos hidroxilo. Los polioles adecuados pueden incluir etilenglicol; 1,2- y 1,3-propanodiol; 2-metil-1,3-propanodiol; 1,3- y 1,4-butanodiol; 1,6-hexanodiol; 1,4-ciclohexanodimetanol; neopentilglicol; trimetilolpropano; glicerina; y pentaeritritol. Se puede utilizar cualquier ácido/anhídrido mono- o policarboxílico adecuado de acuerdo con la presente invención. Los expertos en la técnica entenderán que un ácido policarboxílico es aquel que tiene dos o más grupos funcionales de ácido, o de sus restos, tales como grupos anhídrido. Los ácidos monocarboxílicos adecuados incluyen ácido benzoico, ácido nonanoico, y ácidos grasos tales como los que proceden de fuentes naturales, por ejemplo ácido graso de aceite de coco, ácido graso de aceite de resina, ácido isomergínico, ácido graso de aceite de soja y ácido graso de aceite de ricino. Los ácidos/anhídridos policarboxílicos adecuados incluyen ácido/anhídrido ftálico, ácido/anhídrido adípico, ácido ciclohexanodicarboxílico, ácido isoftálico, ácido tereftálico, anhídrido trimelítico, ácidos grasos de dímeros C36, ácido/anhídrido maleico, y ácido/anhídrido fumárico.

Como se ha descrito anteriormente, el poliéster contiene una pluralidad de grupos ácido carboxílico. Los expertos en la técnica entenderán que debe estar presente un número suficiente de grupos ácido carboxílico dentro de la estructura de poliéster para permitir que el microgel de poliéster-melamina formado a partir del poliéster sea estable como dispersión en agua cuando se neutralizan al menos parcialmente por una base. El número deseado de grupos ácido carboxílico, y la cantidad deseada de neutralización de esos grupos ácido, se puede determinar por métodos convencionales conocidos por los profesionales en el campo. En ciertas realizaciones, un índice de acidez adecuado para el poliéster puede ser de 22 a 42, tal como de 28 a 36, en el que el número se refiere al número de miligramos de hidróxido de potasio necesarios para neutralizar un gramo de poliéster, tal como se determina mediante valoración. En ciertas realizaciones, el poliéster también contiene otro grupo o grupos funcionales reactivos, tales como grupos hidroxilo, para permitir que el microgel de poliéster-melamina reaccione con agentes de reticulación que pueden añadirse a la composición de recubrimiento de imprimación cuando se formula.

El poliéster del microgel de poliéster-melamina opcionalmente se puede disolver en un disolvente orgánico antes de la formación del microgel. Los disolventes orgánicos adecuados incluyen acetona, butanona y 4-metil-2-pentanona. En algunas realizaciones, el disolvente es un disolvente volátil o una mezcla de disolventes que se puede destilar del microgel después de que se haya formado.

La melamina del microgel de poliéster-melamina puede ser cualquier tipo de resina aminoplástica de reticulación, tales como las resinas de melamina que están disponibles en el mercado bajo el nombre comercial CYMEL de Cytec Industries Inc. Versiones adecuadas de agentes de reticulación de melamina pueden ser, por ejemplo, los clasificados como derivados de melamina metilados de alto contenido de imino tales como los que se venden bajo el nombre comercial CYMEL 327.

El microgel de poliéster-melamina se puede formar a partir del poliéster anterior y resina de melamina utilizando métodos convencionales en la técnica. En ciertas realizaciones, la melamina se disuelve en el poliéster y el disolvente orgánico opcional y se mezcla hasta que se incorpore. La relación del poliéster a la melamina puede variar de 50:50 a 90:10, tal como de 60:40 a 80:20. La mezcla se invierte en la fase acuosa mediante la neutralización de al menos una parte de los grupos ácidos del poliéster y la adición de agua. El agente neutralizante puede ser una base soluble en agua tal como una amina. Las aminas adecuadas son bien conocidas para los expertos en la técnica e incluyen trietilamina, dimetiletanolamina, N,N-dimetildodecilamina, diisopropilamina, trietanolamina, y dietiletanolamina. El grado de neutralización puede ser del 40 % al 100 %, tal como del 60 % al 100 %. La amina neutralizante se puede añadir antes o durante la adición del agua, y se puede añadir en porciones. La amina y el agua (en combinación o secuencialmente) se pueden añadir a la solución de las resinas de poliéster y melamina, o la solución de resina se pueden añadir a la amina y agua. En este último caso, la amina se puede añadir a la solución de resina antes de que se añada al agua, o la solución de resina se puede añadir a una solución de la amina en agua. En ciertas realizaciones, el microgel se forma sin el uso de un emulsionante de choque de alta presión MICROFLUIDIZER (disponible en Microfluidics Corporation en Newton, Massachusetts) o cualquier otra técnica de alta tensión.

La dispersión acuosa obtenida de este modo se mantiene a temperaturas elevadas para permitir que tenga lugar la reacción de reticulación entre la resina de melamina y la resina de poliéster. Una temperatura de reacción adecuada normalmente es de 50 °C a 100 °C, tal como de 70 °C a 100 °C. El progreso de la reacción se puede controlar por mediciones de la viscosidad y/o por mediciones de la turbidez. Un aumento de la viscosidad y/o turbidez indica un aumento en el peso molecular de la mezcla de polímero, que es el resultado de la reacción de reticulación interna y la formación de las partículas de microgel. Un punto final de la reacción puede estar indicado cuando no haya más cambio en la medición de la viscosidad y/o turbidez de las muestras de la mezcla de reacción con el tiempo. El disolvente(s) orgánico(s) opcional(es) se puede(n) destilar a partir de la mezcla de reacción, utilizando vacío, si es necesario, después de la formación del microgel. Una vez completada la reacción, el polímero se puede neutralizar adicionalmente con amina adicional, tal como hasta el 100 % si el grado de neutralización previo era de menos del 100 %.

Si bien los inventores no desean estar limitados por ninguna teoría particular, puede ser que la presencia del microgel de poliéster auto-emulsionado en la composición de recubrimiento de imprimación mejore la "retención" de la composición de recubrimiento (b) aplicada posteriormente. Tal como se utiliza en el presente documento, el término retención se refiere a la prevención o minimización de una mezcla significativa entre una composición de recubrimiento no curada aplicada primero y la(s) composición(es) de recubrimiento no curada(s) aplicada(s) posteriormente, es decir, las capas siguen estando en gran parte separadas y distintas. Por lo tanto, la presente invención permite el mantenimiento de capas separadas y distintas en una aplicación en húmedo sobre húmedo, o en húmedo sobre húmedo sobre húmedo. Un sistema de recubrimiento que no tenga una buena retención entre las capas puede tener un aspecto pobre, como "barro cuarteado", que se pone en evidencia por pequeñas grietas o fisuras sobre la superficie del recubrimiento, o por la consistencia de la apariencia de onda corta en un intervalo de condiciones de procesamiento.

El microgel de poliéster auto-emulsionado que comprende un microgel de poliéster-melamina se puede utilizar en la composición de recubrimiento de imprimación en cualquier cantidad deseada por el usuario. En ciertas realizaciones, puede variar del 20 % al 80 % en peso sobre la base de sólidos de resina totales de la composición de recubrimiento de imprimación, por ejemplo del 40 % al 60 %.

La composición de recubrimiento de imprimación que comprende el microgel de poliéster auto-emulsionado que comprende un microgel de poliéster-melamina además puede comprender una resina polimérica acuosa adicional, tal como una resina de poliuretano, una resina de poliéster-poliuretano, una dispersión termoendurecible, o sus combinaciones. Por ejemplo, la resina polimérica acuosa adicional puede ser una dispersión de poliuretano tal como la descrito en el Ejemplo 1 de la patente de Estados Unidos n.º 7.709.093. Un ejemplo de una dispersión termoendurecible se describe en la patente de Estados Unidos n.º 6.180.181 (Columna 3, línea 26 a la columna 13, línea 8). La dispersión termoendurecible puede comprender micropartículas que comprenden (a) un producto de reacción ácido funcional de monómeros etilénicamente insaturados, y (b) un polímero hidrófobo que tiene un peso molecular promedio en número de al menos 500. En ciertas realizaciones, el polímero hidrófobo tiene un índice de acidez de menos de 20. La cantidad total de resinas poliméricas acuosas adicionales puede ser, por ejemplo, del 5 % al 60 % en peso basado en los sólidos de resina totales de la composición de recubrimiento primario, por ejemplo del 12 % al 40 %, aunque también podrían utilizarse cantidades mayores o menores.

Además del microgel de poliéster auto-emulsionado que comprende un microgel de poliéster-melamina, la composición de recubrimiento de imprimación también puede comprender uno o más materiales de reticulación capaces de reaccionar con los grupos funcionales del microgel de poliéster auto-emulsionado para formar una película curada. Se puede utilizar cualquier material de reticulación adecuado. Los materiales de reticulación adecuados incluyen aminoplastos y poliisocianatos, y sus mezclas. Las resinas aminoplásticas útiles pueden estar basadas en los productos de adición de formaldehído con una sustancia que lleva amino o amido. En una realización, el agente de reticulación es un derivado de melamina metilada con un alto contenido de imino tal como el que se vende bajo el nombre comercial de CYMEL 325.

Si bien el aldehído empleado puede ser formaldehído, se pueden preparar otros productos de condensación similares a partir de otros aldehídos, tales como acetaldehído, crotonaldehído, acroleína, benzaldehído, furfural, glioxal y similares.

También se pueden utilizar los productos de condensación de otras aminas y amidas, por ejemplo, condensados de aldehído de triazinas, diazinas, triazoles, guanadinas, guanaminas y derivados alquil- y aril-sustituidos de dichos compuestos, incluyendo ureas alquil- y aril-sustituidas y melaminas alquil- y aril-sustituidas. Ejemplos de dichos compuestos incluyen N,N'-dimetil urea, benzourea, diciandiamida, formaguanamina, acetoguanamina, glicourilo, amelina, 3,5-diaminotriazol, triaminopirimidina, 2-mercapto-4,6-diaminopirimidina y carbamoil triazinas de la fórmula $C_3N_3(NHCOXR)_3$ en la que X es nitrógeno, oxígeno o carbono y R es un grupo alquilo inferior que tiene de uno a doce átomos de carbono o mezclas de grupos alquilo inferior, tales como metilo, etilo, propilo, butilo, n-octilo, y 2-etilhexilo. Dichos compuestos y su preparación se describen en detalle en la patente de Estados Unidos n.º 5.084.541 (Columna 2, línea 50 hasta la columna 7, línea 63) incorporada por referencia en la parte pertinente en el presente documento.

Las resinas aminoplásticas pueden contener metilol o grupos alquilol similares, y al menos una parte de estos grupos alquilol se pueden eterificar por reacción con un alcohol. Se puede emplear cualquier alcohol monohídrico para este fin, incluyendo metanol, etanol, pentanol, hexanol, heptanol, así como alcohol bencílico y otros alcoholes aromáticos, alcoholes cíclicos tales como ciclohexanol, monoéteres de glicoles, y alcoholes sustituidos con halógeno u otros alcoholes sustituidos tales como 3-cloropropanol y butoxietanol.

Se puede utilizar cualquier poliisocianato adecuado como agente de reticulación. El poliisocianato se puede preparar a partir de varios materiales que contienen isocianato y puede ser un poliisocianato bloqueado. Ejemplos de poliisocianatos adecuados incluyen trímeros preparados a partir de los siguientes diisocianatos: diisocianato de tolueno, 4,4'-metilen-bis (ciclohexil isocianato), diisocianato de isoforona, una mezcla isomérica de diisocianato de 2,2,4- y 2,4,4-trimetil hexametileno, diisocianato de 1,6-hexametileno, diisocianato de tetrametil xilileno y diisocianato de 4,4'-difenilmetileno diisocianato. Además, se pueden utilizar poliisocianatos bloqueados. Ejemplos de agentes bloqueantes adecuados incluyen los materiales que se desbloquean a temperaturas elevadas, tales como alcoholes alifáticos inferiores que incluyen metanol, oximas tales como metil etil cetoxima, lactamas tales como caprolactama y pirazoles tales como dimetilpirazol.

La cantidad del material de reticulación usado puede variar. En ciertas realizaciones, puede variar del 5 % al 50 % en peso basado en los sólidos de resina totales de la composición de recubrimiento de imprimación, por ejemplo del 10 % al 25 %.

En ciertas realizaciones, la composición de recubrimiento de imprimación puede contener catalizadores para acelerar la reacción de reticulación. Los catalizadores adecuados para el curado de aminoplásticos se pueden seleccionar entre los conocidos en la técnica y pueden incluir ácidos tales como fosfatos ácidos y ácido sulfónico o un ácido sulfónico sustituido. Los ejemplos incluyen ácido dodecibenceno sulfónico, ácido paratoluensulfónico, y similares. Los catalizadores adecuados para la curación de isocianato incluyen compuestos de organoestaño tales como óxido de dibutilestaño, óxido de dioctilestaño, dilaurato de dibutilestaño y similares. El catalizador puede estar presente en cantidades variables. En ciertas realizaciones, el catalizador puede estar presente en la cantidad del 0,05 % al 5,0 % en peso basado en los sólidos de resina totales de la composición de recubrimiento de imprimación, por ejemplo del 0,08 % al 2,0 %.

En ciertas realizaciones, en la composición de recubrimiento de imprimación pueden estar presentes ingredientes adicionales tales como pigmentos y cargas. Cualquier se puede utilizar pigmento y carga adecuados. Los pigmentos útiles incluyen pigmentos ocultos tales como dióxido de titanio, óxido de zinc, óxido de antimonio, etc., y pigmentos opacificantes UV orgánicos o inorgánicos tales como óxido de hierro, óxido de hierro rojo o amarillo transparente, negro de carbono, azul de ftalocianina, y similares. Las cargas útiles incluyen sulfato de bario, silicato de magnesio, carbonato de calcio y sílice. La cantidad de cargas y pigmentos puede variar. En ciertas realizaciones, las cargas y pigmentos pueden estar presentes en la cantidad del 20 % al 80 % en peso basado en los sólidos totales de la composición de recubrimiento de imprimación, por ejemplo del 30 % al 60 %.

La composición de recubrimiento de imprimación puede contener, además de los componentes descritos anteriormente, otros varios materiales opcionales. Dichos materiales pueden incluir antioxidantes, absorbentes de UV y estabilizadores de luz de amina impedida, tales como fenoles impedidos, benzofenonas, benzotriazoles, triazoles, triazinas, benzoatos, compuestos de piperidinilo y sus mezclas. Estos materiales se pueden añadir en cualquier cantidad adecuada. En ciertas formas de realización, estos materiales se pueden añadir en cantidades del 4 % o menos en peso basado en los sólidos totales de la composición de recubrimiento de imprimación. Otros materiales opcionales pueden incluir codisolventes, agentes de coalescencia, aminas neutralizantes, antiespumantes, plastificantes, espesantes asociativos, bactericidas y similares.

En ciertas realizaciones, la composición de imprimación exhibe un cierto nivel de durabilidad UV, que se puede conseguir a través de cualquier medio conocido en la técnica, tales como el uso de aditivos apropiados, el uso de formadores de película resistentes a la luz UV, y/o la selección de monómeros para utilizar en el microgel de poliéster que son conocidos por conferir durabilidad frente a la luz UV, tales como monómeros alifáticos, en lugar de aromáticos. En algunas realizaciones, el microgel de poliéster comprende más del 40 % en peso, tal como más del 60 % en peso, de monómeros alifáticos.

La composición de recubrimiento de imprimación que comprende el microgel de poliéster auto-emulsionado se puede aplicar sobre la superficie del sustrato, por cualquier proceso de recubrimiento adecuado conocido por los expertos en la técnica. Por ejemplo, la composición de recubrimiento de imprimación se puede aplicar mediante recubrimiento por inmersión, recubrimiento con rodillo directo, recubrimiento con rodillo inverso, recubrimiento de cortina, recubrimiento por pulverización, recubrimiento con brocha, recubrimiento por pulverización electrostática, y sus combinaciones. El método y aparato para aplicar la composición de recubrimiento al sustrato se determina en parte por la configuración y el tipo de material de sustrato.

Después de la aplicación de la composición de recubrimiento de imprimación al sustrato, la composición puede ser secada al menos parcialmente mediante la evaporación de agua y disolvente (si está presente) de la superficie de la película por secado por aire a temperatura ambiente (25 °C) o una temperatura elevada durante un período de

tiempo suficiente para secar la película pero no reticular significativamente los componentes de la composición.

Después de que la composición de recubrimiento de imprimación se haya aplicado al sustrato y, opcionalmente, se haya secado (pero no curado), se aplica una segunda composición de recubrimiento a al menos una parte del sustrato revestido con la composición de recubrimiento de imprimación. En ciertas realizaciones, la segunda composición de recubrimiento es una capa base. La segunda composición de recubrimiento puede ser una composición de recubrimiento de capa base convencional como se describe, por ejemplo, en las patentes de Estados Unidos n.º 7.709.093 (Columna 19, líneas 56-60 y columna 20, líneas 22-43) y 6.180.181 (Columna 16, líneas 18-33). Otras composiciones adecuadas pueden incluir aquellas formulaciones disponibles en el mercado en PPG Industries, Inc. como HWB y DWB. La segunda composición de recubrimiento puede incluir materiales de reticulación, pigmentos, e ingredientes adicionales, tales como los descritos anteriormente para la composición de recubrimiento de imprimación, o como se describe adicionalmente en la patente de Estados Unidos n.º 7.776.959 (Columna 4, línea 38 hasta la columna 5, línea 59). En ciertas realizaciones, la capa base puede ser transparente o semi-transparente y/o puede contener colorantes, tales como pigmentos de efecto. Tal como se utiliza en el presente documento, la expresión "transparente o semi-transparente" se refiere a capas de recubrimiento y/o colorantes utilizadas en las mismas, tales como pigmentos, con una turbidez de al menos el 5 %. En ciertas realizaciones de la presente invención, los recubrimientos/pigmentos transparentes o semi-transparentes tienen una turbidez del 5 hasta el 55 %, o, en otras formas de realización, del 10 hasta el 55 %. La turbidez es una medida de la transparencia de un material y se define por la norma ASTM D1003. En dichas realizaciones, en la capa de imprimación se puede desear un cierto nivel de durabilidad UV.

Después de la aplicación de la segunda capa, se puede secar al menos parcialmente mediante la evaporación de agua y disolvente (si está presente) de la superficie de la película por secado por aire a temperatura ambiente (25 °C) o una temperatura elevada durante un período de tiempo suficiente para secar la película pero no para reticular significativamente los componentes de la composición.

En una realización del método de la presente invención, después de que la segunda composición de recubrimiento se haya aplicado al sustrato revestido con la composición de recubrimiento de imprimación y, opcionalmente, se haya secado (pero no curado), se puede aplicar una tercera composición de recubrimiento a al menos una parte del sustrato revestido con la segunda composición de recubrimiento. En ciertas realizaciones, la tercera composición de recubrimiento es una capa transparente. Ejemplos de composiciones de capa transparente adecuadas incluyen las descritas en las patentes de Estados Unidos 5.098.947 (Columna 3, línea 9 hasta la columna 8, línea 59), 5.196.485 (columna 2, línea 13 hasta la columna 10, línea 47), 5.814.410 (columna 4, línea 51 hasta la columna 9, línea 57), y 5.663.240 (columna 2, línea 10 hasta la columna 5, línea 7). La tercera composición de recubrimiento puede incluir materiales de reticulación, partículas resistentes a la abrasión, tales como las descritas en la patente de Estados Unidos n.º 7.053.149 (Columna 19, línea 50 hasta la columna 24, línea 29), e ingredientes adicionales, tales como los descritos anteriormente para la composición de recubrimiento de imprimación, pero normalmente no colorantes, que volvería opaco el recubrimiento.

En esas realizaciones en las que una tercera composición de recubrimiento se ha aplicado al sustrato en al menos una parte de la segunda composición de recubrimiento, el sustrato revestido con la imprimación y composiciones de recubrimiento subsiguientes se calienta para curar las composiciones de recubrimiento. En la operación de curado, el agua y/o disolventes se evaporan de la superficie del recubrimiento y se lleva a cabo la reacción de reticulación. En ciertas realizaciones, la operación de calentamiento o de curado se puede llevar a cabo a una temperatura en el intervalo de 71 °C a 177 °C durante 20 a 40 minutos. Se pueden usar temperaturas más bajas o más altas según sea necesario para activar los mecanismos de reticulación. El espesor del sistema de recubrimiento seco y reticulado puede variar. En ciertas realizaciones, el espesor del sistema de recubrimiento seco y reticulado puede ser de 0,2 a 5 milésimas de pulgada (5 a 125 micrómetros), o de 0,4 a 10 milésimas de pulgada (10 a 250 micrómetros).

En otras realizaciones, la segunda composición de recubrimiento es una monocapa. La composición de recubrimiento monocapa puede ser una composición de recubrimiento convencional tal como la descrita anteriormente para la capa base, pero en la cual normalmente no se utiliza una capa transparente posterior. Después de la aplicación del segundo recubrimiento, el sustrato revestido con la imprimación y segunda composición de recubrimiento se calienta para curar las composiciones de recubrimiento. La operación de curado puede tener lugar como se ha descrito anteriormente para el caso en el que el segundo recubrimiento es una capa base. El espesor del sistema de recubrimiento seco y reticulado puede variar. En ciertas realizaciones, el espesor del sistema de recubrimiento seco y reticulado puede ser de 0,2 a 5 milésimas de pulgada (5 a 125 micrómetros), o de 0,4 a 10 milésimas de pulgada (10 a 250 micrómetros).

El uso del microgel de poliéster auto-emulsionado de acuerdo con el método de la presente invención puede proporcionar sistemas de recubrimiento que, cuando se curan, tienen una o más propiedades deseables tales como una buena apariencia (suavidad) y/o control de color, una buena adhesión al sustrato, y/o resistencia al desconchado.

Por consiguiente, la presente invención también se refiere a un sistema de recubrimiento multicapa que comprende

la capa de imprimación, el segundo recubrimiento y el tercer recubrimiento opcional como se describe en el presente documento.

5 De acuerdo con el método de la presente invención se puede recubrir cualquier sustrato. Los sustratos adecuados se pueden formar a partir de materiales inorgánicos o metálicos, materiales termoendurecibles, materiales termoplásticos y sus combinaciones. Los sustratos metálicos recubiertos por los métodos de la presente invención pueden incluir metales ferrosos tales como hierro, acero, y sus aleaciones, metales no ferrosos tales como aluminio, zinc, y sus aleaciones, y sus combinaciones.

10 Antes de depositar los recubrimientos sobre la superficie del sustrato metálico de acuerdo con la presente invención, puede ser deseable eliminar la materia extraña de la superficie metálica por limpieza y desengrasado a fondo de la superficie por medios físicos o químicos tales como conocen bien los expertos en la materia. Un recubrimiento de pretratamiento, tal como el pretratamiento rico en zinc BONAZINC (disponible en el mercado en PPG Industries, Inc.), se puede depositar sobre al menos una parte de la superficie del sustrato metálico.

15 Normalmente se aplica un recubrimiento electrodepositado a la superficie de un sustrato electroconductor tal como un sustrato metálico antes de aplicar la composición de recubrimiento de imprimación que se ha descrito anteriormente. Las composiciones de recubrimiento electrodepositables útiles incluyen composiciones de recubrimiento electrodepositables aniónicas o catiónicas convencionales. Los métodos para la electrodeposición de recubrimientos son bien conocidos para los expertos en la técnica. Composiciones y métodos útiles se describen, por ejemplo, en la patente de Estados Unidos n.º 5.530.043 (que se refiere a electrodeposición aniónica) y las patentes de Estados Unidos n.º 5.760.107; 5.820.987 y 4.933.056 (que se refieren a electrodeposición catiónica).

20 Los materiales termoendurecibles útiles incluyen poliésteres, epóxidos, fenólicos, poliuretanos y sus mezclas. Los materiales termoplásticos útiles incluyen poliolefinas, poliamidas, poliuretanos termoplásticos, poliésteres termoplásticos, polímeros acrílicos, polímeros de vinilo, copolímeros y sus mezclas.

25 Los sustratos revestidos de acuerdo con la presente invención pueden ser, por ejemplo, partes de automóviles. El espesor del sustrato puede variar según se desee. Muchos de los componentes de soporte de carga de la carrocería de automóviles se forman a partir de sustratos metálicos, y éstos pueden incluir paneles de la carrocería, puertas, guardabarros, capós, o parachoques. Las partes de automóviles normalmente formadas a partir de materiales termoplásticos y termoendurecibles incluyen parachoques y molduras. Es deseable tener un sistema de recubrimiento que se pueda aplicar a las partes tanto metálicas como no metálicas.

30 Tal como se usa en este documento, a menos que se especifique expresamente lo contrario, todos los números tales como los que expresan valores, intervalos, cantidades o porcentajes se pueden leer como si estuvieran precedidos por la palabra "aproximadamente", aunque el término no aparezca expresamente. Plural abarca singular y viceversa. Por ejemplo, aunque la invención se ha descrito en términos de "un" microgel de poliéster auto-emulsionado, "un" microgel de poliéster-melamina, "un" microgel de poliéster-acrílico, y similares, se pueden utilizar mezclas de estos y otros componentes, incluidas las mezclas de micropartículas. También, como se usa en el presente documento, el término "polímero" pretende referirse a prepolímeros, oligómeros y tanto homopolímeros como copolímeros; el prefijo "poli" se refiere a dos o más. Cuando se dan intervalos, se puede combinar cualquier punto final de esos intervalos y/o el número de subintervalos dentro de esos intervalos en cualquier combinación dentro del alcance de la presente invención. "Que incluye", "tal como", "por ejemplo" y términos similares significa
45 "que incluye/tal como/por ejemplo, pero no limitado a".

Ejemplos

50 La presente invención se describirá en profundidad por referencia a los siguientes ejemplos que son meramente ilustrativos de la invención y no están destinados a limitar la invención a los detalles específicos de los ejemplos. A menos que se indique lo contrario, todas las partes son en peso.

Ejemplo A

55 Se preparó un poliéster a partir de los siguientes ingredientes:

	Materia prima	Cantidad (g)
Var 1	Ácido isomergínico SF ¹	658
	Trimetilolpropano	333,4
	1,6-hexanodiol	153
	El anhídrido ftálico	278,4
Var 2	Anhídrido trimelítico	182,6
Var 3	Metilisobutilcetona	394

¹ El ácido isomergínico SF está disponible en Harburger Fettchemie y es una mezcla de ácidos grasos que contienen aproximadamente el 60 % de ácido graso C₁₈ sustituido con dieno conjugado.

- 5 A un matraz de reacción de cuatro bocas, de 2 litros equipado con un agitador, entrada de gas, termómetro y condensador se le añadió el contenido de Chg 1. La mezcla de reacción se calentó por etapas a 230 °C y se mantuvo hasta que el índice de acidez estuvo por debajo de 5. Una corriente lenta de nitrógeno ayudó a retirar el agua de condensación. Tan pronto como se alcanzó un índice de acidez <5, la reacción se enfrió a <150 °C. Entonces se añadió la Chg 2 y la mezcla de reacción se calentó a 190 °C, y se midió el índice de acidez cada 30 minutos. Al llegar a un índice de acidez de 32, la mezcla de reacción se enfrió a 110 °C y a continuación se diluyó con la Chg 3. La resina resultante tenía un contenido de sólidos del 80 %.

10 **Ejemplo B**

Se preparó un microgel de poliéster-melamina de acuerdo con la invención a partir de los siguientes ingredientes:

	Materia prima	Cantidad (g)
Var 1	Poliéster del Ejemplo A	219,8
Var 2	CYMEL 327 ²	83,6
Var 3	Dimetiletanolmina (DMEA)	5,6
	Agua desionizada (DI)	106
Var 4	Agua DI	355
CHG 5	DMEA	1,82
	Agua DI	122
Var 6	Agua DI	57

² CYMEL 327 es un derivado de melamina metilada de alto contenido de imino disponible en Cytec Industries, Inc.

- 15 A un recipiente de reacción con camisa de 1 litro equipado con un agitador, entrada de gas, termómetro y condensador se le añadió el contenido de la Chg 1. Se añadió la Chg 2 con agitación para asegurar la homogeneidad. La cantidad de DMEA en la Chg 3 se calculó al 80 % de neutralización total basado en el índice de acidez del poliéster de partida. Después, se añadió la Chg 3 y se agitó durante 5 minutos seguido de la adición de la Chg 4. La mezcla de reacción se calentó a 88 °C. Al alcanzar 88 °C, se retiró una muestra y la viscosidad se midió con un viscosímetro rotacional. La viscosidad medida aumentaba a medida que se producía la reacción.

20 Cuando se alcanzó una viscosidad de 4000 mPas, la temperatura se redujo a 55 °C y la metilisobutilcetona se retiró al vacío. Se añadieron las Chg 5 y 6 después de neutralizar completamente la resina y reducir los sólidos al 25 %.

25 **Ejemplo 1**

Composición de recubrimiento de imprimación usando microgel de poliéster-melamina

- 30 Se preparó una composición de recubrimiento de imprimación de acuerdo con la invención a partir de los siguientes ingredientes. Las dispersiones de pigmentos disponibles en el mercado de PPG Industries Inc. se mezclaron primero en un recipiente adecuado para el material a base de agua.

Material	Cantidad (g)
Pasta de tinción 86T62-9166 TiO ₂ disponible en PPG Ind. Inc.	175,43
Pasta de tinción de negro de humo 86B2792 disponible en PPG Ind. Inc.	43,85

35 Estos ingredientes se mezclaron durante 15 minutos, y se añadieron los siguientes ingredientes con agitación:

Material	Cantidad (g)
CYMEL 325 ⁶	21,25
Propilenglicol	5,00
Éter de monohexil etilenglicol	3,30
ISOPAR K MINERAL SPIRIT ⁷	3,80
Éter monobutílico de dietilenglicol	4,90

⁶ CYMEL 325 es un derivado de melamina metilada con un alto contenido de imino, disponible en Cytec Industries, Inc.
⁷ ISOPAR K MINERAL SPIRIT, disponible en ExxonMobil Chemical Company.

Esta mezcla se agitó durante 15 minutos y se añadieron los siguientes aglutinantes resinosos:

Material	Cantidad (g)
Microgel de poliéster-melamina del Ejemplo B	157,92
Dispersión de poliuretano (preparado como se describe en la patente de Estados Unidos n.º 7.709.092, Ejemplo 1)	51,68
Agua desionizada	12,67
Dimetil etanol amina (solución al 50 % en agua desionizada)	1,33

- 5 La viscosidad de la muestra fue de 21 segundos n.º 4 Ford con una relación de pigmento a aglutinante de 1,09/1 y el 43,42 % de sólidos. El pH de la muestra fue de 8,57.

Las composiciones de recubrimiento de imprimación del ejemplo se analizaron en un sistema húmedo sobre húmedo sobre húmedo (WOWOW) frente a un control a base de agua. La capa de imprimación de control a base de agua era JWPW8110, que está disponible en el mercado en PPG Kansai Automotive Finishes. Los sustratos de ensayo eran paneles de acero ACT laminados en frío, de 10,16 cm por 30,48 cm (4 pulgadas por 12 pulgadas), electrorrecubiertos con un recubrimiento electrodepositable catiónicamente disponible en el mercado en PPG Industries, Inc., como ED6060. La composición de recubrimiento de imprimación del ejemplo y el control a base de agua se aplicaron por pulverización (1 capa de spray automático a 0,8 milésimas de pulgada -20 micrómetros-) a los paneles con una humedad relativa del 60 % y a 21 °C. Un juego de paneles se mantuvo a temperatura ambiente (25 °C) durante 5 minutos antes de aplicar las capas de base ("Destilación ambiente" en la Tabla 1). Un segundo juego de paneles se deshidrató parcialmente por destilación calentada a 80 °C durante 5 minutos antes de la aplicación de las capas de base ("Destilación calentada" en la Tabla 1).

20 Todos los paneles se revistieron después (2 capas de pulverización automatizadas a 14 micrómetros (0,55 milésimas de pulgada)) con una capa base de azul metálico claro conocida como JWBW8R3 (disponible en el mercado en PPG Kansai Automotive Finishes). Los paneles se cocieron con destilación durante 5 minutos a 80 °C y a continuación se recubrieron (2 capas de pulverización automatizadas a 48 µm (1,9 milésimas de pulgada)) con una capa transparente, Kino JCC1200 (disponible en el mercado en PPG Kansai Automotive Finishes). Los paneles se cocieron durante 10 minutos a 110 °C y a continuación durante 20 minutos a 140 °C.

El panel de control a base de disolvente se revistió con un recubrimiento de imprimación, FCP6519, disponible en PPG Kansai Automotive Finishes y a continuación se cuece durante 30 minutos a 140 °C para curar completamente el recubrimiento. Entonces se aplicaron la capa base y la capa transparente como se describe anteriormente para el control a base de agua y las composiciones de ejemplo.

La suavidad de las capas transparentes se midió usando un Byk Wavescan en el que los resultados se presentan como números de onda corta y onda larga en donde los valores inferiores significan películas más lisas. La siguiente Tabla 1 proporciona las propiedades medidas.

35

TABLA 1

Ejemplo	Sólidos en lata ¹⁴ , %	Sólidos de pulverización ¹⁵ , %	Tipo de destilación	Onda larga	Onda corta
Control de SB	60,0	65,7	Completamente curada	4	26
Control de WB	44,8	47,1	Ambiente ¹⁶	6	34
			Calentado ¹⁷	5	30
Ejemplo 1	43,4	50,5	Ambiente	5	28
			Calentado	5	28

¹⁴ Los sólidos en lata se miden en la fórmula de recubrimiento líquido. La muestra pesada previamente se calienta en una olla de aluminio a 110 °C durante 60 minutos y se calcula el % de material no volátil.

¹⁵ Los sólidos de pulverización se miden en una muestra de recubrimiento que se ha pulverizado sobre una lámina cuadrada de 4" x 4" y se destila a temperatura ambiente (25 °C) durante 5 minutos. Los sustratos recubiertos se calentaron a 140 °C durante 30 minutos y se calcula el % de material no volátil.

¹⁶ Los paneles de destilación ambientales se mantuvieron a temperatura ambiente (25 °C) durante 5 minutos antes de la aplicación de las capas de base.

¹⁷ Los paneles de destilación calentados se calentaron a 80 °C durante 5 minutos antes de la aplicación de las capas de base

Como se muestra en la Tabla 1, cada uno de los ejemplos 1-3 tiene una suavidad comparable a la del control a base

ES 2 606 722 T3

de disolvente y mejor que la del control a base de agua, ya sea con destilación ambiente o destilación en caliente. Los sólidos de los Ejemplos 1-3 son todos superiores al control a base de agua, con el del Ejemplo 3 comparable al del control a base de disolvente.

REIVINDICACIONES

1. Un método para recubrir un sustrato, que comprende:
 - 5 a. aplicar una composición de recubrimiento de imprimación sobre al menos una parte de un sustrato, en donde la composición de recubrimiento de imprimación comprende un microgel de poliéster auto-emulsionado que comprende un microgel de poliéster-melamina;
 - 10 b. aplicar una segunda composición de recubrimiento a al menos una parte del sustrato revestido con la composición de recubrimiento de imprimación del componente (a) sin primero curar sustancialmente la composición de recubrimiento de imprimación del componente (a);
 - c. opcionalmente, aplicar una tercera composición de recubrimiento a al menos una parte del sustrato revestido con la composición de recubrimiento del componente (b) sin primero curar sustancialmente (a) y/o (b);
 - d. curar sustancialmente las composiciones de recubrimiento de los componentes (a), (b) y, si se usa, (c).
- 15 2. El método de la reivindicación 1, en el que una o más de las composiciones de recubrimiento de (a), (b) y (c), si se utiliza, son a base de agua.
3. El método de la reivindicación 1, en el que
 - 20 a) el poliéster del microgel de poliéster-melamina comprende un producto de reacción que comprende ácido isomergínico, trimetilolpropano, 1,6-hexanodiol, anhídrido ftálico y/o anhídrido trimelítico; o
 - b) el poliéster comprende funcionalidad de ácido, o
 - c) la melamina del microgel de poliéster-melamina comprende un derivado de melamina metilada con un alto contenido de imino.
- 25 4. El método de la reivindicación 1, en el que la composición de recubrimiento del componente (a) comprende además una dispersión termoendurecible.
5. El método de la reivindicación 4, en el que la dispersión termoendurecible comprende además un microgel adicional que es diferente del microgel de poliéster auto-emulsionado de (a).
- 30 6. El método de la reivindicación 5, en el que el microgel adicional comprende micropartículas poliméricas que comprenden un producto de reacción que comprende:
 - 35 i. al menos un producto de reacción funcional ácido de monómeros etilénicamente insaturados; y
 - ii. al menos un polímero hidrófobo que tiene un peso molecular promedio en número de al menos 500.
7. El método de la reivindicación 1, en la que la composición de recubrimiento de imprimación comprende un vehículo de molienda de pigmento que comprende el microgel de poliéster auto-emulsionado.
- 40 8. Un sistema de recubrimiento multicapa que comprende
 - 45 a. una composición de recubrimiento de imprimación aplicada a al menos una parte de un sustrato, en donde la composición de recubrimiento de imprimación comprende un microgel de poliéster auto-emulsionado que comprende un microgel de poliéster-melamina;
 - b. una segunda composición de recubrimiento aplicada a al menos una parte del sustrato revestido con la composición de recubrimiento de imprimación del componente (a) sin primero curar sustancialmente la composición de recubrimiento de imprimación del componente (a);
 - 50 c. opcionalmente, una tercera composición de recubrimiento aplicada a al menos una parte del sustrato revestido con la composición de recubrimiento del componente (b) sin primero curar sustancialmente (a) y/o (b);
 por el que se curan sustancialmente las composiciones de recubrimiento de los componentes (a), (b) y, si se usa, (c).
- 55 9. El sistema de recubrimiento multicapa de la reivindicación 8, en el que la segunda capa es transparente o semi-transparente.