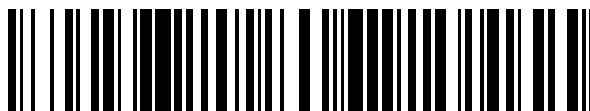


19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 669 598**

51 Int. Cl.:

**C08F 285/00** (2006.01)  
**C08F 2/38** (2006.01)  
**C09D 151/00** (2006.01)  
**C09D 5/02** (2006.01)  
**C09D 7/12** (2006.01)  
**C08L 51/00** (2006.01)  
**C08K 3/00** (2006.01)  
**B60R 13/08** (2006.01)  
**G10K 11/165** (2006.01)

12

### TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **25.07.2014 PCT/US2014/048147**
- 87 Fecha y número de publicación internacional: **29.01.2015 WO15013588**
- 96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **25.07.2014 E 14750883 (2)**
- 97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **04.04.2018 EP 3024884**

54 Título: **Composiciones acuosas de amortiguación de las vibraciones**

30 Prioridad:

**26.07.2013 US 201313951811**

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

**28.05.2018**

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**WANG, WEI;  
CHAO, TIEN-CHIEH;  
DESAI, UMESH C. y  
FENN, DAVID R.**

74 Agente/Representante:

**VALLEJO LÓPEZ, Juan Pedro**

ES 2 669 598 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

Composiciones acuosas de amortiguación de las vibraciones

5 **Campo de la invención**

La presente invención se refiere a composiciones acuosas de recubrimiento con propiedades de amortiguación de las vibraciones.

10 **Antecedentes de la invención**

Las composiciones de recubrimiento amortiguadoras de las vibraciones se aplican a recubrimientos de suelos, cubiertas y puertas de automóviles para amortiguar o reducir el ruido y la vibración de la carretera y del motor. Es deseable que el recubrimiento de amortiguación acústica sea eficaz en un amplio intervalo de temperaturas de -10 a 65 °C. La mayoría de las composiciones de amortiguación de las vibraciones son eficaces en un intervalo de temperaturas relativamente limitado, normalmente de 20 a 40 °C.

Por razones medioambientales, se han desarrollado composiciones acuosas de recubrimiento para dichas aplicaciones. Sin embargo, dado que se libera agua de la composición de recubrimiento tras el secado o el curado, el recubrimiento puede contraerse y dar lugar a superficies ásperas, desiguales y agrietadas. El ajuste del contenido de carga para mejorar el aspecto puede afectar negativamente a las propiedades de amortiguación acústica y/o la adhesión de la composición de recubrimiento al sustrato. Los plastificantes pueden mejorar el aspecto, pero el rendimiento en este aspecto no es constante. Por lo tanto, existe la necesidad en la técnica de una composición acuosa de recubrimiento que muestre propiedades de amortiguación acústica en un amplio intervalo de temperaturas y tenga un buen aspecto.

**Sumario de la invención**

La presente invención proporciona una dispersión acuosa polimérica para amortiguar la vibración que comprende un polímero filmógeno en forma de partículas dispersas que comprenden una fase polimérica P1 y diferentes fases poliméricas P2 y P3; siendo la dispersión polimérica obtenida mediante polimerización en emulsión de radicales libres que comprende las siguientes etapas:

- (a) la polimerización de una primera carga de monómero M1, dando una fase polimérica P1 seguida de
- (b) la polimerización de una segunda carga de monómero M2 en presencia de P1, dando una fase polimérica P2;
- (c) la polimerización de una tercera carga de monómero M3 en presencia de P1 y P2, dando una fase polimérica P3;

en la que se usa un agente de transferencia de cadena en la polimerización de las cargas de monómero M1, M2 y M3, y la diferencia en las temperaturas de transición vítrea entre P1 y P2 es de al menos 20 °C y la diferencia en las temperaturas de transición vítrea entre P2 y P3 es de al menos 5 °C.

El control de la diferencia en las temperaturas de transición vítrea y de los pesos moleculares de los polímeros mediante el uso de un agente de transferencia de cadena en las diversas fases poliméricas produce una amortiguación acústica eficaz determinada por un factor de pérdida de la amortiguación de al menos 0,1 en un intervalo de temperaturas de al menos 40 °C determinado a una frecuencia de 200 Hercios (Hz) en un intervalo de temperatura de -10 a 65 °C, y da lugar a un buen aspecto del recubrimiento de amortiguación de las vibraciones resultante.

50 **Descripción detallada**

Las fases poliméricas P1, P2 y P3 tienen diferentes temperaturas de transición vítrea. Por consiguiente, la temperatura de transición vítrea de P1 puede variar de -40 a 130 °C. La temperatura de transición vítrea de P2 puede variar de -40 a 130 °C y la temperatura de transición vítrea de P3 puede variar de -10 a 70 °C. La diferencia en las temperaturas de transición vítrea entre P1 y P2 es de al menos 20, tal como de 70 a 150 °C. Además, la diferencia en las temperaturas de transición vítrea entre P2 y P3 es de al menos 5, tal como de 5 a 70 °C. Si la temperatura de transición vítrea de P1 es superior a la de P2, entonces la temperatura de transición vítrea de P3 debería ser superior a la de P2. Por el contrario, si la temperatura de transición vítrea de P1 es inferior a la de P2, la temperatura de transición vítrea de P2 debería ser superior a la de P3. Normalmente, la temperatura de transición vítrea de P1 > P2 < P3, siendo la temperatura de transición vítrea de P1 de 20 a 150 °C, siendo la de P2 de -10 a +40 °C y siendo la de P3 de -10 a 70 °C.

La expresión "temperatura de transición vítrea" es un valor teórico, siendo la temperatura de transición vítrea calculada mediante el método de Fox basándose en la composición monomérica de las cargas de monómero M1, M2 y M3. De acuerdo con T. G. Fox, *Bull. Am. Phys. Soc.* (Ser. II) 1, 123 (1956) y J. Brandrup, E. H. Immergut, "Polymer Handbook" 3ª edición, John Wiley, Nueva York, 1989.

En general, las fases poliméricas P1, P2 y P3 se componen de al menos el 80, tal como de al menos el 90 % en peso de monómeros etilénicamente insaturados polimerizables. Son ejemplos de dichos monómeros los ésteres C<sub>1</sub> a C<sub>10</sub> de ácido acrílico y los ésteres C<sub>1</sub> a C<sub>4</sub> de ácido (met)acrílico. Por ejemplo, la carga de monómero M1 puede comprender del 5 al 25 % en peso de al menos un monómero M1a seleccionado entre ésteres C<sub>1</sub> a C<sub>10</sub> de ácido acrílico; del 75 al 95 % en peso de al menos un monómero M1b seleccionado entre ésteres de alquilo C<sub>1</sub> a C<sub>4</sub> de ácido metacrílico; y del 0 al 5 % en peso de uno o más monómeros etilénicamente insaturados diferentes de y polimerizables con los monómeros M1a y M1b.

La carga de monómero M2 puede comprender del 60 al 90 % en peso de al menos un monómero M2a seleccionado entre ésteres C<sub>1</sub> a C<sub>10</sub> de ácido acrílico; del 10 al 40 % en peso de al menos un monómero M2b seleccionado entre ésteres de alquilo C<sub>1</sub> a C<sub>4</sub> de ácido metacrílico; y del 0 al 5 % en peso de uno o más monómeros etilénicamente insaturados diferentes de y polimerizables con los monómeros M2a y M2b.

La carga de monómero M3 puede comprender del 30 al 50 % en peso de al menos un monómero M3a seleccionado entre ésteres C<sub>1</sub> a C<sub>10</sub> de ácido acrílico; del 50 al 70 % en peso de al menos un monómero M3b seleccionado entre ésteres de alquilo C<sub>1</sub> a C<sub>4</sub> de ácido metacrílico; y del 0 al 5 % en peso de uno o más monómeros etilénicamente insaturados diferentes de y polimerizables con los monómeros M3a y M3b.

En la dispersión acuosa polimérica de la invención, M1 normalmente comprende del 30 al 50 % en peso; M2 comprende del 30 al 50 % en peso; y M3 comprende del 10 al 30 % en peso; basándose los porcentajes en peso en el peso total de M1, M2 y M3.

Son ejemplos de ésteres de alquilo C<sub>1</sub> a C<sub>10</sub> de ácido acrílico el acrilato de metilo, acrilato de etilo, acrilato de *n*-butilo y acrilato de 2-etilhexilo. Son ejemplos de ésteres de alquilo C<sub>1</sub> a C<sub>4</sub> de ácido metacrílico el metacrilato de metilo, metacrilato de etilo y metacrilato de *n*-butilo. Son ejemplos de diferentes monómeros etilénicamente insaturados polimerizables los compuestos aromáticos de vinilo tales como estireno y alfa-metilestireno, ésteres hidroxialquílicos de ácido (met)acrílico tales como (met)acrilato de hidroxietilo y (met)acrilato de hidroxipropilo, y monómeros con funcionalidad ácida tales como ácido (met)acrílico y ácido maleico.

Las partículas poliméricas dispersas tienen normalmente un tamaño de partícula de 75 a 300, tal como de 170 a 250 nanómetros (volumen medio) según lo determinado mediante dispersión de luz dinámica.

Las dispersiones poliméricas acuosas de la invención se preparan mediante la polimerización en emulsión acuosa de radicales libres de las cargas de monómero M1, M2 y M3 en presencia de al menos un iniciador de la polimerización de radicales libres, un agente de transferencia de cadena y, si se desea, de una sustancia tensioactiva.

En este procedimiento, primero se prepara una dispersión acuosa polimérica del polímero P1 mediante polimerización en emulsión de radicales libres de la carga de monómero M1 en un medio de polimerización acuoso. A continuación, puede realizarse una polimerización en emulsión de la carga de monómero M2 en la dispersión resultante del polímero P1. Se realiza una polimerización en emulsión adicional de la carga de monómero M3 en la dispersión resultante de las fases poliméricas de P1 y P2. Esto forma una dispersión acuosa polimérica cuyas partículas de polímero contienen fases poliméricas P1, P2 y P3. El medio de polimerización acuoso, en general, contiene menos del 5 % en peso, normalmente, menos del 1 % en peso, de disolventes orgánicos miscibles en agua. Por lo general, la carga de monómero M1 se añade simultáneamente con el iniciador de radicales libres y el agente de transferencia de cadena a una mezcla calentada de agua y agente dispersante. Tras mantener a temperatura elevada, se añaden por orden las cargas de monómero M2 y M3 como se muestra, en general, en el Ejemplo A. Como alternativa, se prepara primero la dispersión acuosa de P1 como se ha descrito anteriormente, y la carga de monómero M2 se puede añadir para hinchar el núcleo, seguido de la polimerización de M2, y la posterior adición y polimerización de M3.

Los iniciadores de polimerización de radicales libres adecuados son todos aquellos capaces de desencadenar una polimerización en emulsión acuosa de radicales libres. Pueden incluir tanto peróxidos, por ejemplo, peroxodisulfatos de metales alcalinos, como compuestos azoicos. Como iniciadores de la polimerización es común usar lo que se conoce como iniciadores rédox, que se componen de al menos un agente reductor orgánico y al menos un peróxido e/o hidroperóxido, por ejemplo, hidroperóxido de *tert*-butilo con compuestos de azufre, por ejemplo, la sal de sodio de ácido hidroximetanesulfónico, sulfito de sodio y disulfito de sodio o peróxido de hidrógeno con ácido ascórbico. La cantidad de iniciador de radicales libres que se va a usar está en el intervalo del 0,1 al 0,5 % en peso, tal como del 0,2 al 0,4 % en peso, basado en el peso de M1, M2 y M3.

Se usa un agente de transferencia de cadena para ajustar los pesos moleculares de las diversas fases poliméricas P1, P2 y P3. El agente de transferencia de cadena de la polimerización no se limita a uno en particular. Son ejemplos específicos de los agentes de transferencia de cadena los mercaptanos de alquilo tales como mercaptano de hexilo, mercaptano de octilo, mercaptano de *n*-dodecilo, mercaptano de *t*-dodecilo, mercaptano de *n*-hexadecilo y mercaptano de *n*-tetradecilo. La cantidad de agente de transferencia de cadena de la polimerización que se va a usar está, en general, en el intervalo del 0,1 al 2 % en peso basado en el peso de M1, M2 y M3.

Las sustancias tensioactivas adecuadas para realizar la polimerización en emulsión son coloides protectores y emulsionantes que se usan normalmente para la polimerización en emulsión. Las sustancias tensioactivas se usan normalmente en cantidades de hasta el 5 %, tal como del 0,3 al 4 % en peso, basándose en el peso de M1, M2 y M3.

5

Son ejemplos de coloides protectores los copolímeros de alcohol polivinílico y vinilpirrolidona.

El emulsionante no se limita a uno en particular. Se pueden usar emulsionantes tales como emulsionantes aniónicos, emulsionantes no iónicos y emulsionantes no aniónicos. Son ejemplos de emulsionantes aniónicos los jabones de ácidos grasos, jabones de ácidos de resina, jabones de ácido alquilsulfónico, sulfonatos de dialquilarilo, sulfosuccinatos de alquilo y sulfatos de polioxietilentalquilo. Son ejemplos de emulsionantes no iónicos los polioxietilentalquíleres, polioxietilentalquilariléteres, ésteres de ácidos grasos de polioxietilensorbitán y copolímeros de bloques de oxietileno y oxipropileno. Estos agentes tensioactivos se pueden usar solos o en combinación.

10

15

La preparación de la fase polimérica P1 se puede llevar a cabo bien como un proceso por lotes o en un procedimiento continuo. En procedimientos continuos, la cantidad principal, es decir, al menos el 70 %, tal como al menos el 90 %, de los monómeros que se van a polimerizar (en este caso, de los monómeros M1) se suministra al lote de polimerización de forma continua, incluso mediante un procedimiento por etapas o de gradiente, en condiciones de polimerización. En este contexto, ha demostrado ser ventajoso suministrar los monómeros M1 en forma de una emulsión acuosa de monómero. En paralelo con la adición de los monómeros M1, se suministran el iniciador de la polimerización y el agente de transferencia de cadena. Un posible procedimiento es incluir una pequeña porción, es decir, preferentemente no más del 10 % en peso, de los monómeros M1 que se van a polimerizar en la carga inicial al reactor de polimerización y calentar esta carga inicial hasta la temperatura de polimerización. Al mismo tiempo, se añade una porción del iniciador de polimerización y el agente de transferencia de cadena, en general, del 0,5 al 20 % en peso a la carga inicial aún fría, a la carga inicial durante el calentamiento o a la carga inicial que está a la polimerización temperatura. Posteriormente, se añaden de manera continua las cantidades restantes de iniciador y agente de transferencia de cadena a la velocidad a la que se consumen.

20

25

La carga de monómero M2 se añade después de la carga de monómero M1; incluso es posible comenzar la adición de M2 cuando al menos el 80 %, normalmente al menos el 90 %, de la carga de monómero M1 ya se ha suministrado al reactor de polimerización. En paralelo con la adición de la carga de monómero M2, se añaden iniciador de la polimerización y agente de transferencia de cadena a la velocidad a la que se consumen. Luego se añade de una manera similar la carga de monómero M3. La carga de monómero M3 se añade después de la carga de monómero M2 de una manera similar a la adición de la carga de monómero M2.

30

La adición del agente de transferencia de cadena se puede realizar en paralelo con la adición de las respectivas cargas de monómero. El agente de transferencia de cadena normalmente se dispersa en la respectiva carga de monómero, por ejemplo, disolviéndose en la fase de monómero.

40

Además del proceso descrito anteriormente, la polimerización de la fase monomérica M1 también puede realizarse en presencia de un látex de siembra preparado por separado. Para la polimerización de la carga de monómero M1, el látex de siembra se incluye en la carga inicial fría y, durante o después del calentamiento hasta la temperatura de polimerización, se añade una cierta cantidad del iniciador de la polimerización y agente de transferencia de cadena, en general, del 1 al 20 % de cada uno, para luego suministrar la carga de monómero M1 de la manera descrita anteriormente. La cantidad de látex de siembra usada, en general, está en el intervalo del 0,01 al 10 % en peso, basada en la cantidad total de los monómeros M1, M2 y M3 que se van a polimerizar.

45

Se conocen retículos de siembra adecuados de la técnica anterior ("Encyclopedia of Polymer Science and Technology", Vol. 5, John Wiley and Sons Inc., Nueva York 1966). Por lo general, se usará una semilla de poliestireno, ya que se puede adquirir fácilmente.

50

La presión y la temperatura de la polimerización son de menor importancia. En general, la polimerización se realiza a temperaturas de entre la temperatura ambiente y 120 °C, en general, a temperaturas de 40 a 95 °C.

55

Tras la reacción de polimerización, puede ser necesario liberar las dispersiones poliméricas acuosas de la invención de los monómeros residuales y otros constituyentes orgánicos volátiles. Esto se puede realizar de una manera conocida en sí físicamente, mediante eliminación por destilación tal como destilación con vapor de agua o mediante extracción con un gas inerte.

60

Las emulsiones poliméricas acuosas normalmente tienen un contenido de sólidos de resina del 50 al 65 % en peso basado en el peso total de la emulsión. Para aumentar el contenido de sólidos, se puede incluir una cuarta base polimérica P4 diferente a la dispersión acuosa polimérica. La temperatura de transición vítrea de P4 es de al menos -10, tal como de -10 a 40 °C. La diferencia en las temperaturas de transición vítrea entre P3 y P4 es de al menos 1 °C, tal como de 1 a 20 °C.

65

La carga de monómero M4 comprende del 30 al 50 % en peso de al menos un monómero M4a seleccionado entre

ésteres C<sub>1</sub> a C<sub>10</sub> de ácido acrílico; del 50 al 70 % en peso de al menos un monómero M4b seleccionado entre ésteres de alquilo C<sub>1</sub> a C<sub>4</sub> de ácido metacrílico; y del 0 al 2 % en peso de uno o más monómeros etilénicamente insaturados diferentes de y polimerizables con los monómeros M4a y M4b. La carga de monómero M4 se añade después de la carga de monómero M3 de una manera similar a la adición de la carga de monómero M3. La polimerización de la carga de monómero M4 es en presencia de la dispersión de P1, P2 y P3 mediante técnicas de polimerización en emulsión como se ha descrito anteriormente, pero habitualmente sin un agente de transferencia de cadena.

En la dispersión acuosa polimérica de la invención, M1 comprende del 30 al 50 % en peso; M2 comprende del 30 al 50 % en peso; M3 comprende del 10 al 30 % en peso; y M4, cuando se usa, comprende del 10 al 30 % en peso; estando los porcentajes en peso basados en el peso total de M1, M2, M3 y M4.

Las cargas de monómero M1, M2, M3 y M4, cuando se usan, están preferentemente libres de monómeros polietilénicamente insaturados tales como dimetacrilato de etilenglicol, de manera que todas las cargas de monómero se componen de monómeros monoetilénicamente insaturados.

Las dispersiones poliméricas acuosas se formulan con un material de carga para formar una composición de recubrimiento de amortiguación acústica. Las cargas adecuadas incluyen, sin limitación, mica, talco, óxido de hierro, minerales de arcilla, fibras de celulosa, ferrita, carbonato de calcio, carbonato de calcio y magnesio, baritina, caucho natural o sintético molido, sílice, hidróxido de aluminio, polvo de alúmina, dióxido de titanio y mezclas de los mismos.

Basándose en los sólidos, la dispersión acuosa polimérica proporciona del 10 al 30, tal como del 20 al 25 % de sólidos a la composición de recubrimiento, y la carga comprende del 50 al 80, tal como del 65 al 75 % en peso de sólidos a la composición de recubrimiento. Los porcentajes son en peso, y se basan en el peso total de sólidos de la composición de recubrimiento. En general, la composición de recubrimiento tiene un contenido de sólidos del 75 al 90, tal como del 80 al 85, basado en el peso total de la composición de recubrimiento, siendo el resto sustancias volátiles tales como agua y disolvente orgánico.

En ciertas realizaciones, la composición de recubrimiento de la presente invención comprende además uno o más materiales poliméricos químicamente diferentes de las partículas poliméricas analizadas anteriormente. Los materiales poliméricos útiles incluyen poliepóxidos, poliuretanos, poliamidas, poliésteres, poliacrilatos, cloruros de polivinilo o mezclas de los mismos. En ciertas realizaciones, estos materiales poliméricos comprenden un grupo funcional reactivo seleccionado del grupo que comprende hidroxilo, carboxilo, carbamato, epoxi, isocianato, acetoacetato, sal de amina, mercaptano y combinaciones de los mismos. Un ejemplo específico es un diol de poliuretano tal como se describe en la patente de los Estados Unidos n.º 7.288.595. Estos materiales poliméricos adicionales se pueden usar en cantidades de hasta el 10 %, tal como del 2 al 5 % en peso basado en el peso total de sólidos de la composición de recubrimiento. Si un material polimérico comprende un grupo funcional reactivo, entonces la composición de recubrimiento también puede comprender un agente de curado o un agente de reticulación que sea reactivo con el grupo funcional reactivo del material polimérico. Los agentes de reticulación adecuados que se pueden usar incluyen, sin limitación, aminoplastos, poliisocianatos (incluyendo isocianatos bloqueados), poliepóxidos, beta-hidroxialquilamidas, poliácidos, anhídridos, materiales organometálicos con funcionalidad ácida, poliaminas, poliamidas, carbonatos cíclicos, siloxanos o combinaciones de los mismos. La selección del tipo apropiado de agente de reticulación dependerá de los grupos funcionales reactivos del material polimérico. El agente de curado puede estar presente en cantidades de hasta el 5 %, tal como del 1 al 3 % en peso basado en el peso total de sólidos de la composición de recubrimiento.

En algunas realizaciones, se incluye en la composición de recubrimiento un modificador de la reología de poliacrilato tal como una emulsión de copolímero de poliacrilato ACRONAL ASE 60, preparada a partir de acrilato de metilo, acrilato de butilo, metacrilato de metilo y ácido metacrílico. El modificador de la reología puede estar presente en la composición de recubrimiento en una cantidad de hasta aproximadamente el 5 por ciento en peso, tal como del 0,5 al 2 % en peso basado en el peso total de sólidos de la composición de recubrimiento.

Además, se pueden incluir uno o más plastificantes en la composición de recubrimiento. Los plastificantes adecuados que se pueden usar incluyen, sin limitación, isobutiratos, adipatos, benzoatos, glutaratos, isoftalatos, fosfatos, (poli)ésteres, sebacatos, melitatos (por ejemplo, trimelitato), azelato, citrato, sulfonamidas, tereftalatos, glicol, bencilftalato, o combinaciones de los mismos. La cantidad de plastificante puede estar presente en cantidades de hasta el 20 %, tal como del 1 al 5 % en peso, basada en el peso total de sólidos de la composición de recubrimiento.

La composición de recubrimiento de la presente invención también puede incluir otros varios ingredientes opcionales que, en cierta medida, dependan de la aplicación particular de la composición. Estos otros ingredientes opcionales incluyen, sin limitación, tintes o pigmentos, tales como negro de carbón o grafito, sílice, tixótropos, refuerzos de fibra de vidrio, tensioactivos, antiespumantes, inhibidores de la corrosión, diluyentes, agentes de expansión, antioxidantes, microesferas poliméricas expansibles, perlas de vidrio o combinaciones de los mismos. Estos otros ingredientes opcionales están, en general, presentes en una cantidad de hasta aproximadamente el 5 % en peso basada en el peso total de sólidos de la composición de recubrimiento.

La viscosidad de la composición de recubrimiento desvelada en el presente documento es específica de la aplicación. Por consiguiente, el usuario tendrá en cuenta el tipo de equipo que se usará para aplicar la composición de recubrimiento, el espesor de la película requerido, así como la resistencia al combamiento deseada. En algunas realizaciones, la composición de recubrimiento tiene una viscosidad que varía de 60.000 mPa.s a 160.000 mPa.s (de 60.000 cps a 160.000 cps), tal como de 70.000 mPa.s a 120.000 mPa.s (de 70.000 cps a 120.000 cps) o de 80.000 mPa.s a 110.000 mPa.s (de 80.000 cps a 110.000 cps), a 20 rpm de lectura en el viscosímetro Brookfield a temperatura ambiente (25 °C).

La composición de recubrimiento descrita anteriormente se puede preparar mezclando componentes en un mezclador de vacío de alta energía, tal como el dispersador doble Modelo HHL-2-1000 (disponible en el mercado en Hockmeyer). Los componentes se mezclan hasta que son esencialmente homogéneos, lo que, en general, ocurre en el transcurso de dos a seis horas. Durante este tiempo, el material se mantiene por debajo de 32,2 °C. Esto se puede lograr rodeando el mezclador con una camisa de refrigeración que es conocida en la técnica. En ciertas realizaciones, el vacío se aplica hacia el final de la operación de mezclado para obtener una mezcla esencialmente libre de aire.

La composición de recubrimiento descrita anteriormente se puede aplicar sola o como parte de un sistema de recubrimiento que se puede depositar en varios sustratos diferentes. El sistema de recubrimiento normalmente comprende varias capas de recubrimiento. Por lo general, se forma una capa de recubrimiento cuando una composición de recubrimiento que se deposita sobre el sustrato se cura esencialmente mediante métodos conocidos en la técnica (por ejemplo, mediante calentamiento térmico). Cabe señalar que la composición de recubrimiento descrita anteriormente puede usarse en una o más de las capas de recubrimiento descritas en los párrafos siguientes.

Los sustratos adecuados que pueden recubrirse con la composición de recubrimiento que comprende el polímero incluyen, sin limitación, sustratos metálicos, sustratos de aleación metálica, sustratos que han sido metalizados, tales como plástico niquelado y/o sustratos de plástico. En algunas realizaciones, el metal o la aleación de metal pueden ser de aluminio y/o acero. Por ejemplo, el sustrato de acero podría ser acero laminado en frío, acero electrolgalvanizado y/o acero galvanizado por inmersión en caliente. Además, en algunas realizaciones, el sustrato puede comprender una pieza de un vehículo tal como la carrocería de un vehículo (por ejemplo, sin limitación, puerta, suelo, cortafuegos, rueda, puente de mando, panel de carrocería, tapa de maletero, panel de techo, capó y/o techo) y/o un marco de vehículo. Como se usa en el presente documento, "vehículo" o las variaciones del mismo incluyen, pero sin limitación, vehículos terrestres civiles, comerciales y militares, tales como automóviles, motocicletas y camiones. También se entenderá que, en algunas realizaciones, el sustrato puede tratarse previamente con una solución de pretratamiento, tal como una solución de fosfato de cinc como se describe en las patentes de EE.UU. n.º 4.793.867 y 5.588.989, o no tratarse previamente con una solución de pretratamiento.

En un sistema de recubrimiento convencional usado en la industria del automóvil, se recubre un sustrato previamente tratado con una composición de recubrimiento electrodepositable. La composición de recubrimiento electrodepositable se cura después antes de la aplicación de composiciones de recubrimiento posteriores. En ciertas realizaciones, la composición de recubrimiento descrita anteriormente se puede aplicar sobre al menos una parte de la composición de recubrimiento electrodepositable curada. En otras realizaciones, sin embargo, la composición de recubrimiento de la presente invención se puede aplicar a un sustrato que carezca de una capa de recubrimiento electrodepositable. Es decir, la composición de recubrimiento se puede aplicar sobre la superficie del sustrato independientemente de si el sustrato se ha sometido a una etapa de pretratamiento o no. En caso de que el sustrato no se haya tratado previamente, la composición de recubrimiento de la presente invención se aplica directamente a la superficie del sustrato sin ninguna capa de recubrimiento intermedia colocada intencionalmente entre la capa de recubrimiento y el sustrato.

Los métodos mediante los que se puede aplicar la composición de recubrimiento sobre el sustrato son conocidos en la técnica. Por ejemplo, la composición de recubrimiento descrita anteriormente puede depositarse sobre el sustrato por pulverización, extrusión o a mano con una cuchilla. En ciertas realizaciones, la composición de recubrimiento se aplica sobre un sustrato a un espesor de película húmeda que varía de 1 mm a 6 mm dependiendo de las necesidades de amortiguación del usuario. Por lo general, una película da mayor espesor dará lugar a mayores propiedades de amortiguación. Tras la aplicación al sustrato, la composición de recubrimiento se puede secar al aire o se puede someter a una etapa de cocción, que puede producirse entre una temperatura que varía desde 121 °C a 193 °C durante un período de tiempo que varía de 5 minutos a 1 hora. En algunas realizaciones, podrían ser necesarias etapas de cocción adicionales para permitir configuraciones de sistema de pintura específicas. El espesor de la película seca de la capa de recubrimiento puede aumentar del 0 % al 300 % el espesor de la película húmeda aplicada dependiendo de la velocidad de secado y del calor aplicado a la composición de recubrimiento. Tras el curado, la capa de recubrimiento demuestra un factor de pérdida de la amortiguación del material compuesto de al menos 0,1 en un intervalo de temperaturas de al menos 40 °C, determinado a una frecuencia de 200 Hz y en un intervalo de temperatura de -10 a 65 °C. Además, tras curar la composición de recubrimiento, esta queda esencialmente exenta de defectos.

En otras realizaciones, se pueden aplicar otras composiciones de recubrimiento (capas de acabado) conocidas en la

técnica (por ejemplo, composiciones de recubrimiento de capa base y/o composiciones de recubrimiento de capa transparente) sobre al menos una parte de la composición de recubrimiento descrita anteriormente. Dado que estas capas de acabado son conocidas en la técnica, las técnicas de aplicación de dichas composiciones de recubrimiento y los métodos mediante los que se curan no se tratarán con mayor detalle, ya que estas variables dependerán de la capa de acabado que se use en particular.

Aunque se han descrito en detalle realizaciones específicas de la invención, los expertos en la materia apreciarán que podrían desarrollarse diversas modificaciones y alternativas a esos detalles a la luz de las enseñanzas generales de la divulgación. Por consiguiente, las disposiciones particulares desveladas pretenden ser meramente ilustrativas y no limitantes en cuanto al alcance de la invención, a la que se ha de dar la amplitud completa de las reivindicaciones adjuntas y todos y cada uno de los equivalentes de las mismas.

**Ejemplos**

Se preparó una serie de dispersiones poliméricas acuosas con diversas cantidades de agentes de transferencia de cadena que se usaron en la preparación de las diversas fases poliméricas, y con fines comparativos, sin el uso de los agentes de transferencia de cadena.

**Ejemplo A**

Se preparó una dispersión acuosa polimérica de la siguiente manera. La dispersión consistió en las fases poliméricas P1, P2, P3 y P4, y se preparó usando el 0,25 % en peso de agente de transferencia de cadena de monómero en la polimerización de las cargas de monómero M1, M2 y M3. No se usó agente de transferencia de cadena en la carga de monómero M4.

**Tabla 1**

	<b>Materiales</b>	<b>Peso (gramos)</b>			<b>Materiales</b>	<b>Peso (gramos)</b>
n.º 1	Agua desionizada	796,50	n.º 8	Persulfato de amonio	1,98	
	Disponil AFX 4030 <sup>1</sup>	5,40		Agua desionizada	48,00	
n.º 2	Per-mix n.º 5 al 9 %	75,81	n.º 9	Metacrilato de metilo	193,82	
	Agua desionizada	53,00		Ácido metacrílico	6,57	
n.º 3	Persulfato de amonio	0,50		Acrilato de 2-etilhexilo	128,12	
	Agua desionizada	5,00		Mercaptano de N-octilo	0,82	
n.º 4	Disponil FES 993 <sup>2</sup>	30,00		Agua desionizada	90,00	
	Agua desionizada	7,50	Disponil FES 993	60,00		
n.º 5	Metacrilato de metilo	555,90	n.º 10	Persulfato de amonio	1,01	
	Ácido metacrílico	13,08		Agua desionizada	32,00	
	Acrilato de 2-etilhexilo	85,02	n.º 11	Metacrilato de metilo	173,25	
	Mercaptano de N-octilo	1,64		Ácido metacrílico	6,30	
	Agua desionizada	127,50		Acrilato de 2-etilhexilo	135,45	
	Disponil FES 993	15,00		Disponil FES 993	30,00	
	Disponil AFX 4030	15,00		Agua desionizada	45,00	
n.º 6	Persulfato de amonio	1,98	n.º 12	Persulfato de amonio	1,44	
	Agua desionizada	64,00		Agua desionizada	32,00	
n.º 7	Metacrilato de metilo	196,20	n.º 13	Dimetiletilamina	15,00	
	Ácido metacrílico	13,08		Agua desionizada	15,00	
	Acrilato de 2-etilhexilo	444,72				
	Mercaptano de N-octilo	1,64				
	Agua desionizada	90,00				
	Disponil FES 993	45,00				

<sup>1</sup>El Disponil AFX 4030 es un tensioactivo de tipo poliol etoxilado no iónico activo al 30 %, disponible en BASF Corporation.

<sup>2</sup>El Disponil FES 993 es un tensioactivo de sal de sodio de sulfato de éter de alquilo C<sub>12</sub>-C<sub>14</sub> iónico activo al 30 %, disponible en BASF Corporation.

Primero se cargó el n.º 1 de la Tabla 1 en un matraz de 5 l de fondo redondo y de cuatro bocas dotado de un termopar, agitador mecánico y condensador, y luego se calentó hasta 85 °C debajo de la manta de N<sub>2</sub>. Una vez que la temperatura alcanzó los 85 °C, se cargó el n.º 2 en el matraz; tras mezclar durante 5 minutos, se cargó el n.º 3 y luego se mantuvo la mezcla a 85 °C por 30 minutos. Tras 30 minutos de espera, se cargó el n.º 4 en el matraz y luego se mezcló durante 5 minutos. Tras ello, se suministraron el n.º 5 y n.º 6 al matraz durante 2 horas, y luego se mantuvo la mezcla durante 30 minutos. Tras esperar, se suministraron el n.º 7 y n.º 8 al matraz durante 1 hora, y luego se mantuvo la mezcla durante 1 hora a 85 °C. Tras 1 hora de espera, se suministraron el n.º 9 y n.º 10 al matraz durante 1 hora, y luego se mantuvo la mezcla durante 1 hora a 85 °C. Tras ello, se suministraron el n.º 11 y n.º 12 al matraz durante 1 hora, y luego se mantuvo la mezcla durante 1 hora a 85 °C. Tras 1 hora de espera, se enfrió la mezcla hasta 70 °C y se cargó el n.º 13 en el matraz, y luego se mezcló la mezcla durante 15 minutos antes de enfriar hasta la temperatura ambiente.

**Ejemplo B (Comparativo)**

15 Se preparó una dispersión acuosa polimérica similar a la del Ejemplo A, pero sin usar agente de transferencia de cadena en la carga de monómero M1.

**Ejemplo C (Comparativo)**

20 Se preparó una dispersión acuosa polimérica similar a la del Ejemplo A, pero sin usar agente de transferencia de cadena en las cargas de monómero M2 y M3.

**Ejemplo D**

25 Se preparó una dispersión acuosa polimérica similar a la del Ejemplo A, pero usando el 1,0 % en peso del agente de transferencia de cadena en la carga de monómero M1 y el 0,25 % en peso del agente de transferencia de cadena en las cargas de monómero M2 y M3.

**Ejemplo E**

30 Se preparó una dispersión acuosa polimérica similar a la del Ejemplo A, pero usando el 1,0 % en peso del agente de transferencia de cadena en la carga de monómero M1 y el 0,25 % en peso del agente de transferencia de cadena en las cargas de monómero M2, y sin agente de transferencia de cadena en la carga de monómero M3.

35 **Ejemplos 1-4**

Se combinaron las dispersiones poliméricas acuosas de los Ejemplos A-D con diversos ingredientes como se muestra en la siguiente Tabla 2 para formar composiciones amortiguadoras de las vibraciones. Los pesos moleculares medios en peso de los polímeros dispersados y las temperaturas de transición vítrea de las fases del polímero P1, P2, P3 y P4 se informan en la Tabla 3 que se presenta a continuación.

**Tabla 2**

Ingrediente	Ejemplo n.º				
	1	2	3	4	5
Ejemplo A	63				
Ejemplo B		68,3			
Ejemplo C			63		
Ejemplo D				63	
Ejemplo E					63
Propilenglicol	2	2	2	2	2
Monoisobutirato de 2,2,4-trimetilpentanodiol	1	1	1	1	1
Diol de uretano <sup>1</sup>	4	4	4	4	4
Idropon Logic 30 <sup>2</sup>	0,32	0,32	0,32	0,32	0,32



## ES 2 669 598 T3

BYK 32 <sup>3</sup>	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2
Raven 410 <sup>4</sup>	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2
Dolocron 4512 <sup>5</sup>	123,9	123,9	123,9	123,9	123,9
Expansel 551 DU40 <sup>6</sup>	1,2	1,2	1,2	1,2	1,2
HiSil T-8007	1,8	1,8	1,8	1,8	1,8
Acrysol ASE 60 <sup>8</sup>	1,5	1,3	1,3	1,3	1,3

<sup>1</sup>Producto de reacción de carbonato de propileno y JEFFAMINE 400, preparado como en el Ejemplo A del documento US 7.288.595.

<sup>2</sup>Sal de sodio de un ácido policarboxílico.

<sup>3</sup>Desespumante de BYK Chemie.

<sup>4</sup>Negro de humo de Phelps Dodge-Columbian Chemical.

<sup>5</sup>Carga, carbonato de magnesio y calcio de Specialty Minerals.

<sup>6</sup>Perlas huecas orgánicas expansibles de Expansel Inc.

<sup>7</sup>Sílice precipitada de PPG Industries.

<sup>8</sup>Modificador de la reología acrílica acuosa de Rohm & Haas Corp.

Los pesos moleculares medios en peso de los polímeros dispersados y las temperaturas de transición vítrea de las fases del polímero P1, P2, P3 y P4 se informan en la Tabla 3 que se presenta a continuación.

- 5 Se mezclaron los ingredientes de cada una de las composiciones mostradas en la Tabla 2 anterior con baja agitación en un recipiente, usando un motor accionado por aire. Se añadieron los ingredientes al recipiente en el orden que se muestra en la Tabla 2, y se aumentó la velocidad de mezclado para mantener un vórtice durante toda la adición. Se dispusieron muestras de 2 mm de espesor en una cámara de vacío dotada de un agitador y un vacío de al menos 93,32 kPa (700 mm de Hg) a la muestra agitada. La muestra se retiró cuando disminuyó la formación de espuma (35 minutos).

10 Se prepararon tiras de muestras de 7,6-10,2 cm (3-4 pulgadas) de longitud usando una plantilla de recubrimiento de 7,62 cm (3 pulgadas) de ancho y 3,05 mm (120 milésimas de pulgada) de espesor sobre paneles de ensayo de acero con recubrimiento electrodepositado. Se calentó cada tira en las siguientes condiciones.

15 Se deja secarse el panel de tiras al aire a temperatura ambiente durante 10 minutos y luego se dispone en un horno que ha sido precalentado hasta 155 °C. Tras 23 minutos, se retira el panel y se deja enfriar a temperatura ambiente durante 10 minutos. Se coloca luego el panel en un horno que ha sido precalentado hasta 150 °C. Se retira el panel tras 18 minutos y se deja enfriar hasta la temperatura ambiente durante 10 minutos. Finalmente, se dispone el panel en un horno que ha sido precalentado hasta 140 °C. Se retira el panel tras 30 minutos para completar el proceso de horneado.

20 Se midió el espesor del recubrimiento usando un calibre y el % de expansión desde el tope húmedo inicial de 2 mm. Se evaluaron el aspecto y la amortiguación de las vibraciones de las muestras. Los resultados se presentan en la siguiente Tabla 3.

25 La amortiguación de las vibraciones de cada recubrimiento se midió usando el Método de ensayo ASTM E756-93 de Oberst ("Método de ensayo convencional de medición de las propiedades de amortiguación de las vibraciones de los materiales"), Apartados 3 y 10. La medida principal de amortiguación acústica de dicho ensayo es el factor de pérdida, la proporción entre el módulo de pérdida y el módulo de almacenamiento del material. Los valores de Oberst normalmente varían de 0,001 para el acero no recubierto (espesor de 1 milímetro) (si el panel de acero se golpea, se escucharía un "sonido metálico") a 0,01 ("talán") a 0,1 ("bank") a 0,5 ("golpe seco") para recubrimientos cada vez más eficaces. El ensayo de Oberst mide el factor de pérdida de sonido del material compuesto de sustrato con recubrimiento.

35 Se aplicó cada muestra de ensayo a una barra de Oberst, que es una barra metálica formada por material plano triturado endurecido por aceite especial, AISI/SAE GRD 0-1, 1 mm de espesor, 10 mm de ancho de McMaster-Carr, y curado como se ha descrito anteriormente. El peso de cada recubrimiento curado sobre una capa de 210 mm de longitud era de 6,72 ± 0,12 gramos. Los valores del factor de pérdida de Oberst se normalizaron a 6,72 gramos para la comparación. Los factores de pérdida de amortiguación del material compuesto se midieron en un intervalo de temperaturas de -10 a 65 °C y a una frecuencia de 200 Hz. La temperatura en el intervalo de -10 a 65 °C en el que el factor de pérdida de la amortiguación del material compuesto fue de al menos 0,1 se presenta en la siguiente Tabla 3.

**Tabla 3**

Propiedad	Ejemplo n.º				
	1	2	3	4	5
<b>PM</b>	106.404	168,675	89,736	75,535	122663
<b>Tg de P1</b>	75,2	75,2	75,2	75,2	75,2
<b>Tg de P2</b>	-15,5	-15,5	-15,5	-15,5	-15,5
<b>Tg de P3</b>	23,9	23,9	23,9	23,9	23,9
<b>Tg de P4</b>	19,1	19,1	19,1	19,1	19,1
<b>Aspecto</b>	Pequeñas grietas, sin ampollas	Deslaminado	Deslaminado	Sin grietas ni ampollas	Grandes burbujas
<b>Expansión</b>	68			76	94
<b>Intervalo de temperaturas (°C) para un valor de Oberst de al menos 0,1</b>	40,6	-	-	40	50,6

Los resultados resumidos en la Tabla 3 muestran las composiciones de la invención. Los Ejemplos 1 y 4 tienen mejor aspecto y mejor amortiguación de las vibraciones que los Ejemplos comparativos 2 y 3.

## REIVINDICACIONES

1. Una dispersión acuosa polimérica para amortiguar las vibraciones, que comprende un polímero filmógeno en forma de partículas dispersadas que comprenden una fase polimérica P1 y diferentes fases poliméricas P2 y P3; la dispersión polimérica obtenida mediante polimerización en emulsión de radicales libres que comprende las siguientes etapas:
- la polimerización de una primera carga de monómero M1, dando una fase polimérica P1, seguida de
  - la polimerización de una segunda carga de monómero M2 en presencia de P1, dando una fase polimérica P2;
  - la polimerización de una tercera carga de monómero M3 en presencia de P1 y P2, dando una fase polimérica P3;
- en la que la diferencia en las temperaturas de transición vítrea entre P1 y P2 es de al menos 20 °C; la diferencia en las temperaturas de transición vítrea entre P2 y P3 es de al menos 5 °C, y se usa un agente de transferencia de cadena en la polimerización de las cargas de monómero M1, M2 y M3.
2. La dispersión acuosa polimérica de la reivindicación 1, en la que P1 tiene una temperatura de transición vítrea de -40 a 130 °C y P2 tiene una temperatura de transición vítrea de -40 a 130 °C, y la diferencia en las temperaturas de transición vítrea entre P1 y P2 es de 70 a 150 °C.
3. La dispersión acuosa polimérica de la reivindicación 2, en la que P3 tiene una temperatura de transición vítrea de -10 a 70 °C, y la diferencia en las temperaturas de transición vítrea entre P2 y P3 es de 5 a 50 °C.
4. La dispersión acuosa polimérica de la reivindicación 1 en la que:
- la carga de monómero M1 comprende del 5 al 25 por ciento en peso de al menos un monómero M1a seleccionado entre ésteres C<sub>1</sub> a C<sub>10</sub> de ácido acrílico; del 75 al 95 por ciento en peso de al menos un monómero M1b seleccionado entre ésteres de alquilo C<sub>1</sub> a C<sub>4</sub> de ácido metacrílico; y del 0 al 5 por ciento en peso de uno o más monómeros etilénicamente insaturados diferentes de y polimerizables con los monómeros M1a y M1b; o
  - la carga de monómero M2 comprende del 60 al 90 por ciento en peso de al menos un monómero M2a seleccionado entre ésteres C<sub>1</sub> a C<sub>10</sub> de ácido acrílico; del 10 al 40 por ciento en peso de al menos un monómero M2b seleccionado entre ésteres de alquilo C<sub>1</sub> a C<sub>4</sub> de ácido metacrílico; y del 0 al 5 por ciento en peso de uno o más monómeros etilénicamente insaturados diferentes de y polimerizables con los monómeros M2a y M2b; o
  - la carga de monómero M3 comprende del 30 al 50 por ciento en peso de al menos un monómero M3a seleccionado entre ésteres C<sub>1</sub> a C<sub>10</sub> de ácido acrílico; del 50 al 70 por ciento en peso de al menos un monómero M3b seleccionado entre ésteres de alquilo C<sub>1</sub> a C<sub>4</sub> de ácido metacrílico; y del 0 al 5 por ciento en peso de uno o más monómeros etilénicamente insaturados diferentes de y polimerizables con los monómeros M3a y M3b.
5. La dispersión acuosa polimérica de la reivindicación 1, en la que M1 comprende del 30 al 50 por ciento en peso; M2 comprende del 30 al 50 por ciento en peso; y M3 comprende del 10 al 30 por ciento en peso; basados los porcentajes en peso en el peso total de M1, M2 y M3.
6. La dispersión acuosa polimérica de la reivindicación 1, en la que el agente de transferencia de cadena es un compuesto de mercapto o el agente de transferencia de cadena está presente en cantidades del 0,1 al 3 por ciento en peso, basadas en el peso de los monómeros contenidos en la respectiva carga de monómero.
7. La dispersión acuosa polimérica de la reivindicación 1 que tiene una cuarta fase polimérica P4, que tras la polimerización de la tercera carga de monómero se polimeriza una cuarta carga de monómero M4, dando la fase polimérica P4.
8. La dispersión acuosa polimérica de la reivindicación 7, en la que la polimerización de la carga de monómero M4 se realiza en ausencia de un agente de transferencia de cadena.
9. La dispersión acuosa polimérica de la reivindicación 7, en la que la carga de monómero M4 comprende del 30 al 50 por ciento en peso de al menos un monómero M4a seleccionado entre ésteres C<sub>1</sub> a C<sub>10</sub> de ácido acrílico; del 50 al 70 por ciento en peso de al menos un monómero M4b seleccionado entre ésteres de alquilo C<sub>1</sub> a C<sub>4</sub> de ácido metacrílico; y del 0 al 2 por ciento en peso de uno o más monómeros etilénicamente insaturados diferentes de y polimerizables con los monómeros M4a y M4b.
10. La dispersión acuosa polimérica de la reivindicación 7, en la que M1 comprende del 30 al 50 por ciento en peso; M2 comprende del 30 al 50 por ciento en peso; M3 comprende del 10 al 30 por ciento en peso; y M4 comprende del 10 al 30 por ciento en peso; basados los porcentajes en peso en el peso total de M1, M2, M3 y M4.
11. Una composición de recubrimiento amortiguadora de vibraciones exenta de defectos, que comprende:
- una dispersión acuosa de partículas poliméricas de la reivindicación 1;

(b) una carga,

5 en la que, tras la aplicación a un sustrato y tras el curado, la composición de recubrimiento curada muestra un factor de pérdida de amortiguación del material compuesto de al menos 0,1 en un intervalo de temperaturas de al menos 40 °C determinado a una frecuencia de 200 Hz y a una temperatura que varía de -10 a 65 °C.

12. La composición de recubrimiento de la reivindicación 11 en la que:

- 10 a) la carga se selecciona del grupo que consiste en cargas minerales tales como carbonato de calcio y magnesio, silicato de magnesio y aluminio, sílice tal como sílice pirógena y precipitada, perlas huecas, almidón, grafeno y grafito; o
- 15 b) la dispersión acuosa de partículas poliméricas está presente en cantidades del 10 al 30 por ciento en peso de sólidos, basadas en el peso total de sólidos de la composición de recubrimiento; o
- c) la carga está presente en cantidades del 50 al 80 por ciento en peso, basadas en el peso total de sólidos de la composición de recubrimiento.

13. La composición de recubrimiento de la reivindicación 11 que tiene ingredientes opcionales seleccionados de la clase que consiste en plastificantes, perlas expansibles y dioles de poliuretano.

20 14. La composición de recubrimiento de la reivindicación 13, en la que

- a) los plastificantes están presentes en cantidades de hasta el 20 por ciento en peso, basadas en el peso total de sólidos de la composición de recubrimiento; o
- 25 b) las perlas expansibles están presentes en la composición de recubrimiento en cantidades de hasta el 2 por ciento en peso, basadas en el peso total de sólidos de la composición de recubrimiento; o
- c) el diol de poliuretano está presente en cantidades de hasta el 10 por ciento en peso, basadas en el peso total de sólidos de la composición de recubrimiento.