

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 734 424**

51 Int. Cl.:

C08F 293/00 (2006.01)

B82Y 30/00 (2006.01)

C08F 4/10 (2006.01)

C08F 4/12 (2006.01)

C08F 4/16 (2006.01)

C08F 4/26 (2006.01)

C09D 175/04 (2006.01)

C08J 5/18 (2006.01)

C08K 9/10 (2006.01)

C09D 7/62 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **13.04.2016 E 16723558 (9)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **12.06.2019 EP 3283539**

54 Título: **Composiciones filmógenas endurecibles que contienen componentes catalizadores encapsulados**

30 Prioridad:

15.04.2015 US 201514686825

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

05.12.2019

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**MORAVEK, SCOTT J.;
BOWLES, STEVEN E.;
SCHWARTZMILLER, DAVINA J.;
WANG, WEI;
FENN, DAVID R. y
POWELL, ADAM B.**

74 Agente/Representante:

VALLEJO LÓPEZ, Juan Pedro

ES 2 734 424 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 filmógenas endurecibles que contienen componentes catalizadores encapsulados

5 Campo de la invención

La presente invención se refiere a composiciones filmógenas endurecibles que comprenden una resina filmógena y un componente catalizador de liberación controlada en forma de micelas.

10 Antecedentes de la invención

La catálisis es un inicio o un cambio en la velocidad de una reacción química debido a la participación de un material denominado catalizador. Los catalizadores que aceleran la reacción se llaman catalizadores positivos. Los catalizadores que ralentizan la reacción se llaman catalizadores negativos o inhibidores. A diferencia de los reactivos, la propia reacción no consume un catalizador.

Un catalizador funciona proporcionando una vía de reacción alternativa al producto de reacción. La velocidad de la reacción aumenta cuando esta ruta alternativa tiene una energía de activación menor que la ruta de reacción no mediada por el catalizador. Los catalizadores también pueden permitir reacciones que, de otra manera, serían bloqueadas o ralentizadas por una barrera cinética. El catalizador puede aumentar la velocidad de reacción o la selectividad o permitir que la reacción proceda a temperaturas más bajas de lo que sería posible de otra manera. Así pues, los catalizadores pueden ser herramientas muy valiosas en procesos industriales. Puede haber inconvenientes en el uso de catalizadores. Por ejemplo, los compuestos de estaño se utilizan ampliamente en productos industriales, tales como recubrimientos, como catalizadores para reacciones de isocianato/hidroxilo. Desafortunadamente, a menudo, los niveles de catalizador requeridos para proporcionar velocidades de curado aceptablemente rápidas y las propiedades del producto final suelen dar como resultado una breve ventana de tiempo de aplicación después de mezclar los componentes.

Es necesario trabajar de manera oportuna para que los componentes mezclados mantengan una viscosidad suficientemente baja para la pulverización. El lapso de tiempo durante el cual el recubrimiento está listo para aplicarse y sigue teniendo una viscosidad lo suficientemente baja para aplicarse se denomina habitualmente "vida útil".

Normalmente, la vida útil se debe equilibrar con la velocidad de endurecimiento del recubrimiento aplicado. Por ejemplo, en un sistema de recubrimiento multicomponente que utiliza un catalizador, la vida útil y la velocidad de endurecimiento se controlan en primer lugar por la cantidad de catalizador presente. Por consiguiente, si se requiere una velocidad de endurecimiento rápida, se puede usar más catalizador pero esto provocará también una vida útil más corta. Por el contrario, si se necesita una vida útil más larga, se podría utilizar menos catalizador pero la velocidad de endurecimiento se retrasaría también.

También es importante que la composición de recubrimiento aplicada se seque y endurezca rápidamente de manera que la captación de impurezas se minimice y el valioso espacio del taller no esté ocupado por el sustrato recubierto, tal como un automóvil, mientras que se está secando. La extensión de tiempo entre cuando se aplica un recubrimiento a un sustrato y cuando el recubrimiento se ha secado o endurecido lo suficiente como para que el polvo que se deposite sobre el sustrato recubierto no se adhiera al sustrato recubierto se denomina "tiempo libre de polvo" y es un indicador de la velocidad de endurecimiento. Una manera de acelerar el secado y el endurecimiento de la composición es añadir un catalizador adicional, pero esto acorta el tiempo disponible para la pulverización ya que los niveles más altos de catalizador también hacen que la viscosidad de la composición aumente más rápidamente a medida que aumentan las velocidades de reacción.

Sería deseable catalizar las reacciones químicas utilizando catalizadores que superen estos inconvenientes de la técnica anterior al alargar la vida útil de la composición o al acelerar la velocidad de reacción después de la aplicación sin afectar adversamente a la vida útil.

55 Sumario de la invención

De acuerdo con la presente invención, se proporciona una composición filmógena endurecible, que comprende:

- (a) un agente de curado que comprende grupos funcionales reactivos;
- (b) un compuesto filmógeno que comprende grupos funcionales reactivos con los grupos funcionales reactivos en (a); y
- (c) un componente catalizador añadido a la composición filmógena endurecible como una dispersión de micelas no reticuladas en una fase continua, en el que el componente catalizador comprende un compuesto catalizador contenido dentro o encapsulado por un vehículo y el compuesto catalizador y el vehículo forman juntos las micelas en la fase continua y en el que el vehículo comprende copolímeros de bloque que comprenden al menos un bloque hidrofóbico derivado de monómeros hidrofóbicos y al menos un bloque hidrofílico derivado de (1)

monómeros hidrofílicos y/o (2) monómeros que contienen grupos que pueden hacerse hidrofílicos después de la polimerización.

También se proporciona una composición filmógena endurecible que comprende:

- 5 (a) un agente de curado que comprende grupos funcionales reactivos;
 (b) un compuesto filmógeno que comprende grupos funcionales reactivos con los grupos funcionales reactivos en (a); y
 10 (c) un componente catalizador añadido a la composición filmógena endurecible como una dispersión de micelas en una fase continua, en el que el componente catalizador comprende un compuesto catalizador contenido dentro de o encapsulado por un vehículo y el compuesto catalizador y el vehículo forman juntos las micelas en la fase continua, y en el que el vehículo comprende copolímeros de bloque que se preparan a través de un proceso de polimerización ATRP y que comprenden al menos un bloque hidrofóbico derivado de monómeros hidrofóbicos y al menos un bloque hidrofílico derivado de monómeros hidrofílicos y/o monómeros que contienen grupos que pueden hacerse hidrofílicos después de la polimerización.
 15

Descripción detallada de la invención

20 Excepto en los ejemplos operativos, o donde se indique lo contrario, se comprende que todos los números que expresan cantidades de ingredientes, condiciones de reacción y otros que se usan en la memoria descriptiva y las reivindicaciones están previstos como modificados en todos los casos por el término "aproximadamente". Incluso si el término no aparece de forma expresa. Por consiguiente, a menos que se indique lo contrario, los parámetros numéricos expuestos en la siguiente memoria descriptiva y reivindicaciones adjuntas son aproximaciones que pueden variar dependiendo de las propiedades deseadas que se busca obtener mediante la presente invención.
 25 Como mínimo, y no en un intento de limitar la aplicación de la doctrina de los equivalentes al alcance de las reivindicaciones, cada parámetro numérico debe interpretarse al menos a la luz del número de dígitos significativos indicados y mediante la aplicación de técnicas de redondeo habituales.

30 A pesar de que los intervalos numéricos y parámetros que establecen el amplio alcance de la invención sean aproximaciones, los valores numéricos establecidos en los ejemplos específicos se presentan de la forma más precisa posible. Cualquier valor numérico, sin embargo, contiene de forma inherente algunos errores que son necesariamente el resultado de la desviación típica que se encuentra en sus respectivas mediciones de ensayo.

35 Cualquier intervalo numérico citado en el presente documento pretende incluir todos los subintervalos subincluidos en el mismo. Por ejemplo, un intervalo de "1 a 10" pretende incluir todos los subintervalos entre, y que incluyen, el valor mínimo citado de 1 y el valor máximo citado de 10, es decir, que tiene un valor mínimo igual a o mayor que 1 y un valor máximo igual a o menor que 10.

40 El plural abarca el singular y al contrario; por ejemplo, las formas singulares "un", "uno", "una", y "el", "la" incluyen referencias en plural, a menos que se limite de forma expresa e inequívoca a una referencia. Por ejemplo, donde la invención se ha descrito en términos de "un" poliisocianato, se puede usar una pluralidad, incluyendo una mezcla de tales compuestos.

45 Como se usa en el presente documento, se entiende que el término "polímero" se refiere a prepolímeros, oligómeros y tanto homopolímeros como copolímeros; el prefijo "poli" se refiere a dos o más.

Los términos "filmógeno/a" y "recubrimiento" con respecto a las composiciones se usan de manera intercambiable.

50 Las composiciones filmógenas endurecibles de la presente invención pueden ser a base de disolventes o a base de agua. Las composiciones endurecibles comprenden normalmente una mezcla de reacción y un componente catalizador. La mezcla de reacción comprende (a) un curado o reticulación, comprendiendo el agente grupos funcionales reactivos; y (b) un compuesto filmógeno que comprende grupos funcionales reactivos con los grupos funcionales reactivos en (a).

55 La naturaleza única de las composiciones de recubrimiento de la presente invención, que comprende una mezcla de reacción filmógena (es decir, un agente de curado y un compuesto filmógeno) y un catalizador asociado con un vehículo, puede permitir que se proporcionen y almacenen las mismas como composiciones en un solo envase antes de usar porque parte o todo el catalizador se puede aislar de reaccionar hasta que se desee. Se entenderá que una composición de un solo envase se refiere a una composición en la que todos los componentes de recubrimiento se mantienen en el mismo recipiente después de su producción, durante el almacenamiento, etc. Un recubrimiento de un solo envase típico se puede aplicar a un sustrato y endurecer mediante cualquier medio convencional, tal como calentamiento, aire forzado, endurecimiento por radiación y similares. Para algunos recubrimientos, tales como recubrimientos de endurecimiento a temperatura ambiente, no es práctico almacenarlos como un envase, sino que es mejor que se almacenen como recubrimientos multienvase para prevenir que los componentes se endurezcan antes de usar. La expresión "recubrimientos multienvase" significa recubrimientos en los que varios componentes se mantienen por separado hasta justo antes de la aplicación. Los recubrimientos
 60
 65

actuales también pueden ser recubrimientos multienvase, tal como un recubrimiento de dos envases.

Por tanto, los componentes (a) y (b) pueden proporcionarse como un envase (1K) o múltiples envases, tal como un sistema de dos envases (2K). Los componentes de la mezcla de reacción a menudo se proporcionan en envases separados y se mezclan juntos inmediatamente antes de la reacción. Cuando la mezcla de reacción es un sistema de envases múltiples, el componente catalizador (c) puede estar presente en uno o ambos componentes separados (a) y (b) y/o como un envase adicional de componentes separados.

Los agentes de curado adecuados (a) para su uso en las composiciones filmógenas endurecibles de la presente invención incluyen aminoplastos, poliisocianatos, incluidos isocianatos bloqueados, poliepóxidos, beta-hidroxiálquilamidas, poliácidos, materiales funcionalizados con ácidos organometálicos, poliaminas, poliamidas, polisulfuros, politioles, polienos tales como poliacrilatos, polioles, polisilanos y mezclas de cualquiera de los anteriores, e incluyen los conocidos en la técnica para cualquiera de estos materiales.

Se pueden obtener aminoplastos útiles a partir de la reacción de condensación de formaldehído con una amina o amida. Los ejemplos no limitantes de aminas o amidas incluyen melamina, urea y benzoguanamina.

Aunque los productos de condensación obtenidos de la reacción de alcoholes y formaldehído con melamina, la urea o la benzoguanamina son las más frecuentes, se pueden usar condensados con otras aminas o amidas. El formaldehído es el aldehído más utilizado, pero también se pueden usar otros aldehídos, tales como acetaldehído, crotonaldehído y benzaldehído.

El aminoplasto puede contener grupos imino y metilol. En ciertos casos, al menos una porción de los grupos metilol puede eterificarse con un alcohol para modificar la respuesta de curado. Cualquier alcohol monohídrico como metanol, etanol, alcohol n-butílico, isobutanol y hexanol se puede usar para este propósito. Ejemplos no limitantes de resinas aminoplásticas adecuadas están disponibles comercialmente en Cytec Industries, Inc. bajo la marca comercial CYMEL® y en Solutia, Inc. bajo la marca comercial RESIMENE®.

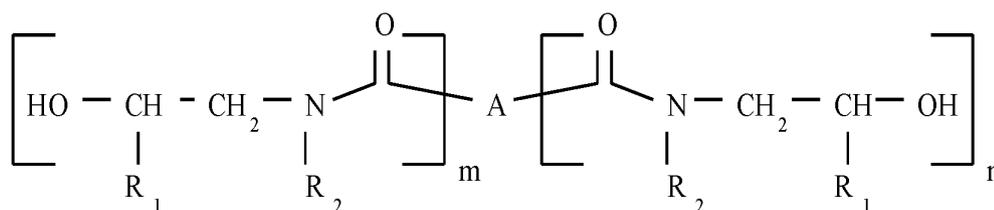
Otros agentes de reticulación adecuados para su uso incluyen agentes de reticulación de poliisocianato. Como se usa en el presente documento, el término "poliisocianato" pretende incluir poliisocianatos bloqueados (o protegidos), así como también poliisocianatos no bloqueados. El poliisocianato puede ser alifático, aromático o una mezcla de los mismos. Aunque a menudo se utilizan poliisocianatos más altos, tales como los isocianuratos de diisocianatos, también se pueden usar diisocianatos. También se pueden usar prepolímeros de isocianato, por ejemplo, productos de reacción de poliisocianatos con polioles. Se pueden usar mezclas de agentes de reticulación de poliisocianato.

El poliisocianato se puede preparar a partir de diversos materiales que contienen isocianato. Los ejemplos de poliisocianatos apropiados incluyen trímeros preparados a partir de los siguientes diisocianatos: diisocianato de tolueno, 4,4'-metileno-bis(ciclohexil isocianato), diisocianato de isoforona, una mezcla isomérica de 2,2,4- y 2,4,4-trimetil hexametileno diisocianato, isocianato de 1,6-hexametileno, diisocianato de tetrametilxilileno y diisocianato de 4,4'-difenilmetileno. Además, los prepolímeros de poliisocianato en forma de bloques de diversos polioles y poli(polioles de éster) también se pueden usar.

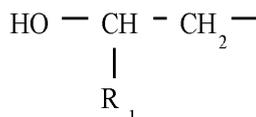
Los grupos isocianato se pueden proteger o desproteger según se desee. Si el poliisocianato se va a bloquear o proteger, se puede usar cualquier compuesto monoalcohol alquilo o fenólico alifático, cicloalifático o aromático adecuado conocido por los expertos en la técnica como agente de protección para el poliisocianato. Los ejemplos de agentes apropiados de formación de bloques incluyen aquellos materiales que podrían desbloquear a temperaturas elevadas, tales como alcoholes alifáticos inferiores incluyendo metanol, etanol y n-butanol; alcoholes cicloalifáticos, tales como ciclohexanol; alquil-alcoholes aromáticos, tales como fenilcarbinol y metilfenilcarbinol; y compuestos fenólicos, tales como el propio fenol y fenoles sustituidos en los que los sustituyentes no afectan a las operaciones de recubrimiento, tales como cresol y nitrofenol. Los éteres de glicol también se pueden usar como agentes de protección. Los éteres de glicol adecuados incluyen éter butílico de etilenglicol, éter butílico de dietilenglicol, éter metílico de etilenglicol y éter metílico de propilenglicol. Otros agentes de protección adecuados incluyen oximas, tales como metiletiletoxima, oxima de acetona y oxima de ciclohexanona, lactamas, tales como épsilon-caprolactama, pirazoles, tales como dimetilpirazol, y aminas tales como dibutilamina.

Los poliepóxidos son agentes de curado adecuados para polímeros que tienen grupos ácido carboxílico y/o grupos amina. Los ejemplos de poliepóxidos adecuados incluyen poliepóxidos de bajo peso molecular, tales como 3,4-epoxiciclohexanocarboxilato de 3,4-epoxiciclohexilmetil y bis(3,4-epoxi-6-metilciclohexilmetil)adipato. Poliepóxidos de peso molecular más alto, incluyendo los éteres de poliglicidilo de fenoles polihídricos y alcoholes descritos a continuación, también son adecuados como agentes de reticulación.

Las beta-hidroxiálquilamidas son agentes de curado adecuados para polímeros que tienen grupos ácido carboxílico. Las beta-hidroxiálquilamidas pueden representarse estructuralmente de la siguiente manera:



en la que R₁ es H o alquilo C₁-C₅; R₂ es H, alquilo C₁ a C₅, o:



5

en la que R₁ es como se ha descrito anteriormente; A es un enlace o un radical orgánico polivalente derivado de un hidrocarburo saturado, insaturado o aromático, incluyendo radicales hidrocarbonados sustituidos que contienen de 2 a 20 átomos de carbono; m es igual a 1 o 2; n es igual a 0 o 2, y m + n es al menos 2, generalmente dentro del intervalo de 2 hasta 4 incluido. Muy a menudo, A es un radical alquileo C₂ a C₁₂ divalente.

10

Los poliácidos, particularmente ácidos policarboxílicos, son agentes de curado adecuados para polímeros que tienen grupos funcionales epoxi. Los ejemplos de ácidos policarboxílicos adecuados incluyen ácido adípico, succínico, sebácico, azelaico y dodecanodioico. Otros agentes de reticulación poliácidos adecuados incluyen polímeros acrílicos que contienen grupos ácidos preparados a partir de un monómero etilénicamente insaturado que contiene al menos un grupo ácido carboxílico y al menos un monómero etilénicamente insaturado que está libre de grupos ácido carboxílico. Dichos polímeros acrílicos con funcionalidad ácida pueden tener un índice de acidez que varía de 30 a 150. También se pueden usar poliésteres que contienen grupos funcionales ácidos. Se pueden usar poliésteres de bajo peso molecular y ésteres semiácidos que se basan en la condensación de polioles alifáticos con ácidos o anhídridos policarboxílicos alifáticos y/o aromáticos. Los ejemplos de polioles alifáticos adecuados incluyen etilenglicol, propilenglicol, butilenglicol, 1,6-hexanodiol, trimetilol propano, di-trimetilolpropano, neopentilglicol, 1,4-ciclohexanodimetanol, pentaeritritol y similares. Los ácidos y anhídridos policarboxílicos pueden incluir, entre otros, ácido tereftálico, ácidos isoftálico, ácido ftálico, anhídrido ftálico, ácido tetrahidroftálico, anhídrido tetrahidroftálico, anhídrido hexahidroftálico, anhídrido metilhexahidroftálico, anhídrido cloréndico y similares. También se pueden usar mezclas de ácidos y/o anhídridos. Los agentes de reticulación poliácidos descritos anteriormente se describen con más detalle en la Patente de Estados Unidos N.º 4.681.811, en la columna 6, línea 45 a columna 9, línea 54, que se incorpora en el presente documento por referencia.

15

20

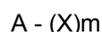
25

Los ejemplos no limitantes de agentes de reticulación de poliamina adecuados incluyen diaminas o poliaminas primarias o secundarias en las que los radicales unidos a los átomos de nitrógeno pueden estar saturados o insaturados, alifáticos, alicíclicos, aromáticos, alifáticos sustituidos con aromáticos, aromáticos sustituidos con alifáticos y heterocíclicos. Los ejemplos no limitantes de diaminas alifáticas y alicíclicas adecuadas incluyen 1,2-etilendiamina, diamina de 1,2-propileno, 1,8-octanodiamina, diamina de isoforona, propano-2,2-ciclohexilamina, y similares. Los ejemplos no limitantes de diaminas aromáticas adecuadas incluyen diaminas de fenileno y diaminas de tolueno, por ejemplo, o-fenilendiamina y p-tolilendiamina. Las diaminas polinucleares aromáticas, tales como 4,4'-bifenildiamina, metilendianilina y monoclorometilendianilina también son adecuadas.

30

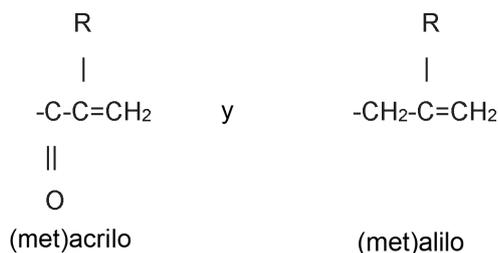
35

Los polienos adecuados pueden incluir aquellos que están representados por la fórmula:



40

en la que A es un resto orgánico, X es un resto olefínicamente insaturado y m es al menos 2, normalmente 2 a 6. Los ejemplos de X son grupos de la siguiente estructura:



45

en la que cada R es un radical seleccionado de H y metilo.

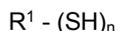
Los polienos pueden ser compuestos o polímeros que tienen en la molécula dobles enlaces olefínicos que son polimerizables por exposición a la radiación. Los ejemplos de tales materiales son copolímeros (met)acrílicos (met)acrílicos funcionales, resina epoxi (met)acrilatos, poliéster (met)acrilatos, poliéter (met)acrilatos, (met)acrilatos de poliuretano, amino (met)acrilatos, silicona (met)acrilatos y melamina (met)acrilatos. La masa molar promedio en número (Mn) de estos compuestos es, preferentemente, de aproximadamente 200 a 10.000. La molécula contiene, preferentemente, en promedio, de 2 a 20 dobles enlaces olefínicos que son polimerizables por exposición a la radiación. En cada caso se usan, preferentemente, (met)acrilatos alifáticos y/o cicloalifáticos. Los (met)acrilatos de poliuretano (ciclo)alifáticos y los (met)acrilatos de poliéster (ciclo)alifáticos son particularmente preferentes. Los aglutinantes se pueden usar solos o en mezcla.

Los ejemplos específicos de (met)acrilatos de poliuretano son productos de reacción de los poliisocianatos, tal como diisocianato de 1,6-hexametileno y/o el diisocianato de isoforona, incluidos isocianurato y sus derivados de biuret con (met)acrilatos de hidroxialquilo, tal como (met)acrilato de hidroxietilo y/o (met)acrilato de hidroxipropilo. El poliisocianato se puede hacer reaccionar con el (met)acrilato de hidroxialquilo en una relación equivalente de 1:1 o se puede hacer reaccionar con una relación de equivalente de NCO/OH mayor que 1 para formar un producto de reacción que contiene NCO que luego se puede extender en cadena con un poliol, tal como un diol o triol, por ejemplo 1,4-butanodiol, 1,6-hexanodiol y/o trimetilolpropano. Los ejemplos de (met)acrilatos de poliéster son los productos de reacción de anhídrido o ácido (met)acrílico con polioles, tales como dioles, trioles y tetraoles, incluyendo polioles alquilados, tales como dioles y trioles propoxilados. Los ejemplos de polioles incluyen 1,4-butanodiol, 1,6-hexanodiol, neopentilglicol, trimetilol propano, pentaeritritol y 1,6-hexano diol propoxilado. Los ejemplos específicos de poliéster (met)acrilato son tri(met)acrilato de glicerol, tri(met)acrilato de trimetilolpropano, tri(met)acrilato de pentaeritritol y tetra(met)acrilato de pentaeritritol.

Además de los (met)acrilatos, los compuestos o polímeros de (met)alilo se pueden usar solos o en combinación con (met)acrilatos. Los ejemplos de materiales de (met)alilo son éteres de polialilo, tales como el éter de dialilo de 1,4 butano diol y el éter de trialilo de trimetilolpropano. Los ejemplos de otros materiales (met)alílicos son los poliuretanos que contienen grupos (met)alilo. Por ejemplo, los productos de reacción de los poliisocianatos, tales como diisocianato de 1,6-hexametileno y/o diisocianato de isoforona, incluyendo isocianurato y derivados de biuret de los mismos con éteres de alilo con funcionalidad hidroxilo, tal como éter de monoalilo de 1,4 butano diol y éter de dialilo de trimetilolpropano. El poliisocianato se puede hacer reaccionar con el éter de alilo hidroxilo-funcional en una relación equivalente de 1:1 o se puede hacer reaccionar con una relación de equivalente de NCO/OH mayor que 1 para formar un producto de reacción que contiene NCO que luego se puede extender en cadena con un poliol tal como un diol o triol, por ejemplo 1,4-butanodiol, 1,6-hexanodiol y/o trimetilolpropano.

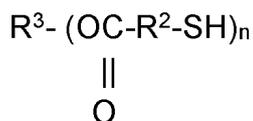
Tal como se usa en el presente documento, la expresión "material con función politiol" se refiere a materiales polifuncionales que contienen dos o más grupos funcionales tiol (SH). Los materiales con función politiol adecuados para usar en la formación de la composición filmógena endurecible son numerosos y pueden variar ampliamente. Tales materiales con función politiol pueden incluir aquellos que se conocen en la técnica. Los ejemplos no limitantes de materiales con función politiol adecuados pueden incluir politioles que tienen al menos dos grupos tiol que incluyen compuestos y polímeros. El politiol puede tener enlaces éter (-O-), enlaces sulfuro (-S-), incluyendo enlaces polisulfuro (-S_x-), en el que x es al menos 2, tal como de 2 a 4, y combinaciones de tales enlaces.

Los politioles para su uso en la presente invención incluyen materiales de la fórmula:



en la que R¹ es un resto orgánico polivalente y n es un número entero de al menos 2, normalmente 2 a 6.

Los ejemplos no limitantes de politioles adecuados incluyen ésteres de ácidos que contienen tiol de la fórmula HS-R²-COOH en la que R² es un resto orgánico con compuestos polihidroxi de la estructura R³-(OH)_n en la que R³ es un resto orgánico y n es al menos 2, normalmente 2 a 6. Estos componentes se pueden hacer reaccionar en condiciones adecuadas para dar politioles que tienen la estructura general:



en la que R², R³ y n son como se ha definido anteriormente.

Los ejemplos de ácidos que contienen tiol son ácido tioglicólico (HS-CH₂COOH), ácido α-mercaptopropiónico (HS-CH(CH₃)-COOH) y ácido β-mercaptopropiónico (HS-CH₂CH₂COOH) con compuestos polihidroxi, tales como glicoles, trioles, tetraoles, pentaoles, hexaoles y mezclas de los mismos. Otros ejemplos no limitantes de politioles adecuados incluyen etilenglicol bis(tioglicolato), etilenglicol bis(β-mercaptopropionato), tris(tioglicolato) de trimetilolpropano,

tris(β -mercaptopropionato) de trimetilolpropano, pentaeritritol tetrakis(tioglicolato) y pentaeritritol tetrakis(β -mercaptopropionato) y mezclas de los mismos.

5 Los poliácidos y polioles adecuados útiles como agentes de curado incluyen cualquiera de los conocidos en la técnica, tales como los que se describen a continuación para la fabricación de poliésteres.

10 También se pueden usar mezclas apropiadas de agentes de reticulación en la invención. La cantidad de agente de reticulación en la composición filmógena endurecible generalmente varía de 5 a 75 por ciento en peso basado en el peso total de sólidos de resina en la composición filmógena endurecible, a menudo de aproximadamente 10 a aproximadamente 35 por ciento en peso y, más a menudo, de aproximadamente 15 a aproximadamente 25 por ciento en peso.

15 El compuesto filmógeno (b) utilizado en las composiciones filmógenas endurecibles de la presente invención puede seleccionarse de uno o más de polímeros acrílicos, poliésteres, poliuretanos, poliamidas, poliéteres, politioéteres, politioésteres, politioles, polienos, polioles, polisilanos, policarbonatos y resinas epoxi. Generalmente estos compuestos, que no necesitan ser poliméricos, se pueden hacer por cualquier método conocido por los expertos en la técnica donde los compuestos son dispersables en agua, emulsionables o de solubilidad en agua limitada, como se entiende en la técnica. Los grupos funcionales en el compuesto filmógeno pueden seleccionarse de al menos uno de los grupos de ácido carboxílico, grupos amina, grupos epóxido, grupos hidroxilo, grupos tiol, grupos carbamato, 20 grupos amida, grupos urea, grupos (met)acrilato, grupos estirénicos, grupos vinilo, grupos alilo, grupos aldehídos, grupos acetoacetato, grupo hidrazida, carbonato cíclico, acrilato, grupos maleico y mercaptano. Los grupos funcionales en el compuesto filmógeno se seleccionan para ser reactivos con los del agente de curado (a).

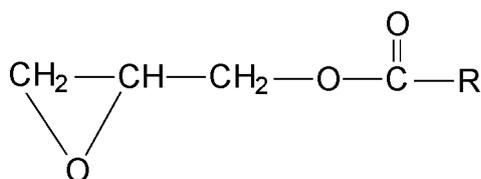
25 Los compuestos acrílicos apropiados incluyen copolímeros de uno o más ésteres alquílicos de ácido acrílico o ácido metacrílico, opcionalmente junto con uno o más monómeros polimerizables etilénicamente insaturados. Los ésteres alquílicos útiles de ácido acrílico o metacrílico incluyen ésteres alquílicos alifáticos que contienen de 1 a 30 y preferentemente de 4 a 18 átomos de carbono en el grupo alquilo. Los ejemplos no limitantes incluyen metacrilato de metilo, metacrilato de etilo, metacrilato de butilo, acrilato de etilo, acrilato de butilo y acrilato de 2-etil-hexilo. Otros monómeros etilénicamente insaturados aptos para copolimerización adecuados incluyen compuestos aromáticos de vinilo tales como estireno y viniltolueno; nitrilos tales como acrilonitrilo y metacrilonitrilo; haluros de vinilo y vinilideno 30 tales como cloruro de vinilo y fluoruro de vinilideno y ésteres vinílicos tales como acetato de vinilo.

35 El copolímero acrílico puede incluir grupos funcionales de hidroxilo, que con frecuencia se incorporan en el polímero incluyendo uno o más monómeros funcionales de hidroxilo en los reaccionantes usados para producir el copolímero. Los monómeros funcionales de hidroxilo útiles incluyen acrilatos de hidroxialquilo y metacrilatos, que normalmente tienen de 2 a 4 átomos de carbono en el grupo hidroxialquilo, tales como acrilato de hidroxietilo, acrilato de hidroxipropilo, acrilato de 4-hidroxibutilo, aductos funcionales hidroxilo de caprolactona y acrilatos de hidroxialquilo, y metacrilatos correspondientes, así como también los monómeros funcionales beta-hidroxi éster descritos a continuación. El polímero acrílico también se puede preparar con N-(alcoximetil)acrilamidas y N-(alcoximetil)metacrilamidas. 40

45 Los monómeros con funcionalidad de beta-hidroxi éster se pueden preparar a partir de monómeros con funcionalidad epoxi etilénicamente insaturados y ácidos carboxílicos que tienen de aproximadamente 13 a aproximadamente 20 átomos de carbono, o a partir de monómeros con funcionalidad de ácido etilénicamente insaturados y compuestos epoxi que contienen al menos 5 átomos de carbono que no son aptos para polimerización con el monómero con funcionalidad de ácido etilénicamente insaturado.

50 Los monómeros con funcionalidad epoxi insaturados etilénicamente útiles utilizados para preparar los monómeros con funcionalidad beta-hidroxi éster incluyen acrilato de glicidilo, metacrilato de glicidilo, éter de alilglicidilo, éter de metalilglicidilo, aductos 1:1 (molar) de monoisocianatos etilénicamente insaturados con monoepóxidos funcionales hidroxilo tales como glicidol, y ésteres glicidílicos de ácidos policarboxílicos polimerizables tales como ácido maleico. Los ejemplos de ácidos carboxílicos incluyen ácidos monocarboxílicos saturados, tales como ácido isoesteárico y ácidos carboxílicos insaturados aromáticos.

55 Los monómeros funcionales de ácido etilénicamente insaturados útiles usados para preparar monómeros funcionales de beta-hidroxi éster incluyen ácidos monocarboxílicos tales como ácido acrílico, ácido metacrílico, ácido crotónico; ácidos dicarboxílicos tales como ácido itacónico, ácido maleico y ácido fumárico; y monoésteres de ácidos dicarboxílicos tales como maleato de monobutilo e itaconato de monobutilo. El monómero funcional de ácido etilénicamente insaturado y el compuesto epoxi se hacen reaccionar normalmente en una relación equivalente 1:1. 60 El compuesto epoxi no contiene insaturación etilénica que tomaría parte en la polimerización iniciada por radicales libres con el monómero funcional de ácido insaturado. Los compuestos epoxi útiles incluyen óxido de 1,2-penteno, óxido de estireno y glicidil éteres o ésteres, que preferentemente contienen de 8 a 30 átomos de carbono, tales como éter de butilglicidilo, éter de octilglicidilo, éter de fenilglicidilo y para-(butil terciario)éter de fenilglicidilo. Los ésteres glicidílicos particulares incluyen los de la estructura: 65



en la que R es un radical hidrocarburo que contiene de aproximadamente 4 a aproximadamente 26 átomos de carbono. Normalmente, R es un grupo hidrocarburo ramificado que tiene de aproximadamente 8 a aproximadamente 10 átomos de carbono, tal como neopentanoato, neoheptanoato o neodecanoato. Los ésteres glicídicos adecuados de ácidos carboxílicos incluyen VERSATI ACID 911 y CARDURA E, cada uno de los cuales se encuentran comercialmente disponibles en Shell Chemical Co.

Los grupos funcionales de carbamato se pueden incluir en el polímero acrílico por medio de copolimerización de los monómeros acrílicos con un monómero de vinilo con funcionalidad de carbamato, tal como un éster alquílico con funcionalidad de carbamato de ácido metacrílico, o mediante reacción de un polímero acrílico con funcionalidad de hidroxilo con un material funcional de carbamato de bajo peso molecular, tal como que puede proceder de un alcohol o un éter de glicol, por medio de reacción de transcarbonylación. Como alternativa, se puede introducir una funcionalidad de carbamato en el polímero acrílico por medio de reacción de un polímero acrílico con funcionalidad de hidroxilo con un material funcional de carbamato de bajo peso molecular, tal como que puede proceder de un alcohol o un éter de glicol, por medio de reacción de transcarbonylación. En la presente reacción, se hace reaccionar un material funcional de carbamato de bajo peso molecular procedente de un alcohol o éter de glicol con los grupos hidroxilo del poliol acrílico, dando como resultado un polímero acrílico con funcionalidad de carbamato y el alcohol original o el éter de glicol. El material con funcionalidad de carbamato de bajo peso molecular procedente de un alcohol o éter de glicol se puede preparar haciendo reaccionar el alcohol o el éter de glicol con urea en presencia de un catalizador. Los alcoholes apropiados incluyen alcoholes aromáticos, cicloalifáticos y alifáticos de bajo peso molecular tal como metanol, etanol, propanol, butanol, ciclohexanol, 2-etilhexanol y 3-metilbutanol. Los éteres de glicol apropiados incluyen éter metílico de etilenglicol y éter metílico de propilenglicol. El éter metílico de propilenglicol y metanol son los usados con más frecuencia. También se pueden usar otros monómeros con funcionalidad de carbamato como es conocido por los expertos en la técnica.

Se puede introducir funcionalidad de amida en el polímero acrílico mediante el uso apropiado de monómeros funcionales en la preparación del polímero, o mediante la conversión de otros grupos funcionales en grupos amido usando técnicas conocidas por los expertos en la técnica. Análogamente, se pueden incorporar otros grupos funcionales según se desee, usando monómeros con funcionalidad apropiada si se encontraran disponibles o reacciones de conversión como resulte necesario.

Los polímeros acrílicos pueden prepararse mediante técnicas de polimerización en emulsión acuosa y usarse directamente en la preparación de composiciones de recubrimiento acuosas, o pueden prepararse mediante técnicas de polimerización en solución orgánica para composiciones a base de disolventes. Cuando se prepara mediante polimerización en solución orgánica con grupos capaces de formar sales, tales como grupos ácidos o aminas, tras la neutralización de estos grupos con una base o un ácido, los polímeros se pueden dispersar en un medio acuoso. Generalmente, se puede usar cualquier método de producción de dichos polímeros, que resulte conocido para los expertos en la técnica, que utilice cantidades de monómeros reconocidas en la técnica.

Además de los polímeros acrílicos, el compuesto filmógeno (b) en la composición filmógena endurecible puede ser una resina alquídica o un poliéster. Dichos polímeros se pueden preparar de forma conocida por medio de condensación de alcoholes polihídricos y ácidos policarboxílicos. Los alcoholes polihídricos adecuados incluyen, pero sin limitación, etilenglicol, propilenglicol, butilenglicol, 1,6-hexilenglicol, neopentilglicol, dietilenglicol, glicerol, trimetilol propano y pentaeritritol. Los ácidos policarboxílicos adecuados incluyen, pero sin limitación, ácido succínico, ácido adípico, ácido azelaico, ácido sebáico, ácido maleico, ácido fumárico, ácido ftálico, ácido tetrahidroftálico, ácido hexahidroftálico y ácido trimelítico. Además de los ácidos policarboxílicos mencionados anteriormente, se pueden usar equivalentes funcionales de los ácidos tales como anhídridos donde existen o se pueden usar ésteres alquílicos inferiores de los ácidos tales como ésteres metílicos. Cuando se desee producir resinas alquídicas de secado al aire, pueden usarse ácidos grasos de aceite de secado adecuados e incluyen, por ejemplo, los derivados del aceite de linaza, aceite de soja, aceite de sebo, aceite de ricino deshidratado o aceite de tung.

Análogamente, las poliamidas se pueden preparar utilizando poliácidos y poliaminas. Los poliácidos adecuados incluyen los enumerados anteriormente y las poliaminas pueden seleccionarse de al menos una de etilendiamina, 1,2-diaminopropano, 1,4-diaminobutano, 1,3-diaminopentano, 1,6-diaminohexano, 2-metil-1,5-pentanodiamina, 2,5-diamino-2,5-dimetilhexano, 2,2,4 y/o 2,4,4-trimetil-1,6-diaminohexano, 1,11-diaminoundecano, 1,12-diaminododecano, 1,3- y/o 1,4-ciclohexanodiamina, 1-amino-3,3,5-trimetil-5-aminometil-ciclohexano, 2,4- y/o 2,6-hexahidrotoluidinodiamina, 2,4'- y/o 4,4'-diamino-diciclohexilmetano y 3,3'-dialquil-4,4'-diamino-diciclohexilmetanos (tales como 3,3'-dimetil-4,4'-diamino-diciclohexilo)metano y 3,3'-dietil-4,4'-diamino-diciclohexilmetano), 2,4- y/o 2,6-

diaminotolueno y 2,4'- y/o 4,4'-diaminodifenilmetano.

Los grupos funcionales carbamato pueden incorporarse en el poliéster o poliamida formando primero un carbamato de hidroxialquilo que puede reaccionar con los poliácidos y polioles/poliaminas usados en la formación del poliéster o poliamida. El carbamato de hidroxialquilo se condensa con funcionalidad ácida sobre el polímero, dando como resultado una funcionalidad de carbamato terminal. Los grupos funcionales de carbamato también se pueden incorporar al poliéster haciendo reaccionar los grupos hidroxilo terminales sobre el poliéster con un material funcional de carbamato de bajo peso molecular por medio de un proceso de transcarbonilación similar al descrito anteriormente, en conexión con la incorporación de grupos carbamato en los polímeros acrílicos, o haciendo reaccionar ácido isocianico con un poliéster con funcionalidad de hidroxilo.

Se pueden incorporar otros grupos funcionales tales como amina, amida, tiol, urea u otras enumeradas anteriormente pueden incorporarse a la poliamida, poliéster o resina alquídica, según se desee, utilizando reactivos adecuadamente funcionales si están disponibles, o reacciones de conversión según sea necesario para producir los grupos funcionales deseados. Dichas técnicas se conocen por parte de los expertos en la técnica.

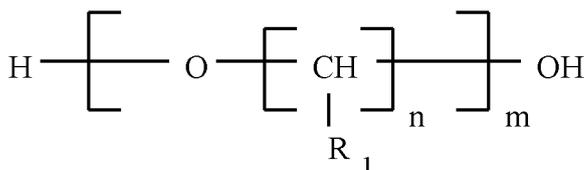
Los poliuretanos también se pueden usar como el compuesto filmógeno (b) en la composición filmógena endurecible. Entre los poliuretanos que se pueden usar están los polioles poliméricos que generalmente se preparan haciendo reaccionar los polioles de poliéster o polioles acrílicos, tales como los mencionados anteriormente, con un poliisocianato de forma que la relación equivalente de OH/NCO sea mayor que 1:1, para que los grupos hidroxilo libres estén presentes en el producto. El poliisocianato orgánico que se usa para preparar el poliuretano poliol puede ser un poliisocianato aromático o alifático o una mezcla de los dos. Los diisocianatos se utilizan normalmente, aunque se pueden usar poliisocianatos superiores en lugar de, o en combinación con, los diisocianatos. Los ejemplos de diisocianatos aromáticos adecuados son 4,4'-difenilmetano diisocianato y tolueno diisocianato. Los ejemplos de diisocianatos alifáticos adecuados son diisocianatos alifáticos de cadena lineal tales como 1,6-hexametileno diisocianato. Además, se pueden emplear los diisocianatos cicloalifáticos. Los ejemplos incluyen isoforona diisocianato y 4,4'-metilen-bis-(ciclohexil isocianato). Los ejemplos de poliisocianatos superiores adecuados son triisocianato de 1,2,4-benceno de polifenilisocianato de polimetileno y trímeros de isocianato basados en diisocianato de 1,6-hexametileno o diisocianato de isoforona. Como en el caso de los poliésteres, los poliuretanos se pueden preparar con grupos ácido carboxílico que no han reaccionado, que tras neutralización con bases tales como aminas permiten la dispersión en un medio acuoso.

Los grupos terminales con funcionalidad de carbamato colgantes y/o terminales se pueden incorporar en el poliuretano haciendo reaccionar un poliisocianato con un poliol polimérico que contiene los grupos carbamato terminales/colgantes. Como alternativa, los grupos funcionales de carbamato se pueden incorporar en el poliuretano haciendo reaccionar un poliisocianato con un poliol y un carbamato de hidroxialquilo o ácido isocianico como reaccionantes por separado. Los grupos funcionales de carbamato también se pueden incorporar en el poliuretano haciendo reaccionar un poliuretano con funcionalidad de hidroxilo con un material con funcionalidad de carbamato de bajo peso molecular, por medio de un proceso de transcarbonilación similar al descrito anteriormente en conexión con la incorporación de grupos carbamato en el polímero acrílico. Adicionalmente, se puede hacer reaccionar un poliuretano con funcionalidad de isocianato con un carbamato de hidroxialquilo para dar lugar a un poliuretano con funcionalidad de carbamato.

Se pueden incorporar otros grupos funcionales tales como amida, tiol, urea y otros enumerados anteriormente se pueden incorporar en el poliuretano según se desee, usando reaccionantes funcionales apropiados si se encontraran disponibles, o reacciones de conversión según sea necesario, para dar lugar a los grupos funcionales deseados. Dichas técnicas se conocen por parte de los expertos en la técnica.

Ejemplos de poliéter polioles son los polialquilenos éter polioles que incluyen aquellos que tienen la siguiente fórmula estructural:

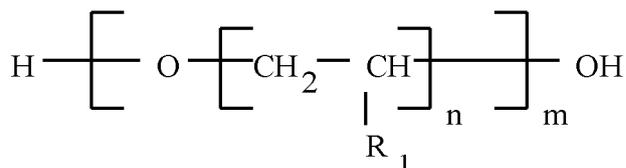
(i)



o

55

(ii)



donde el sustituyente R_1 es hidrógeno o alquilo inferior conteniendo de 1 a 5 átomos de carbono incluyendo sustituyentes mixtos, y n es normalmente de 2 a 6 y m es de 8 a 100 o superior. Se incluyen glicoles de poli(oxitetrametileno), poli(oxitetraetileno) glicoles, poli(oxi-1,2-propileno) glicoles, y poli(oxi-1,2-butileno) glicoles.

También son útiles los poliéter polioles formados a partir de la oxialquilación de varios polioles, por ejemplo, dioles tales como etilenglicol, 1,6-hexanodiol, Bisfenol A y similares, u otros polioles superiores tales como trimetilolpropano, pentaeritritol y similares. Los polioles de funcionalidad superior que se pueden utilizar como se ha indicado pueden obtenerse, por ejemplo, por la oxialquilación de compuestos tales como sacarosa o sorbitol. Un método de oxialquilación utilizado habitualmente es la reacción de un poliol con un óxido de alquileno, por ejemplo, óxido de propileno o etileno, en presencia de un catalizador ácido o básico. Los poliéteres particulares incluyen aquellos comercializados con los nombres TERATHANE y TERACOL, disponible en Invista, y POLYMEG, disponible en Lyondell Chemical Co.

Los grupos funcionales de carbamato colgantes pueden incorporarse en los poliéteres mediante una reacción de transcaramilación. Otros grupos funcionales, tales como ácido, amina, epóxido, amida, tiol y urea pueden incorporarse en el poliéter según se desee, utilizando reactivos adecuadamente funcionales, si están disponibles, o reacciones de conversión que sean necesarias para producir los grupos funcionales deseados.

Los polímeros epoxídicos funcionales adecuados para usar como el compuesto filmógeno (b) pueden incluir una cadena de poliepóxido extendida por reacción conjunta de un poliepóxido y un material que contiene un grupo polihidroxilo seleccionado de materiales que contienen grupos hidroxilo alcohólicos y materiales que contienen grupos hidroxilo fenólicos para extender la cadena para construir el peso molecular del poliepóxido.

Un poliepóxido extendido en cadena se prepara normalmente haciendo reaccionar el poliepóxido y el material que contiene el grupo polihidroxilo meto o en presencia de un disolvente orgánico inerte, tal como una cetona, incluyendo metilisobutilcetona y metilamlicetona, aromáticos, tales como tolueno y xileno, y éteres de glicol, tales como el éter de dimetilo de dietilenglicol. La reacción se realiza normalmente a una temperatura de aproximadamente 80 °C a 160 °C durante aproximadamente 30 a 180 minutos hasta que se obtiene un producto de reacción resinoso que contiene un grupo epoxi.

La proporción equivalente de reactivos; es decir, material que contiene un grupo epoxi:polihidroxilo es normalmente de aproximadamente 1,00:0,75 a 1,00:2,00.

El poliepóxido por definición tiene al menos dos grupos 1,2-epoxi. En general, el peso equivalente de epóxido del poliepóxido oscilará entre 100 y aproximadamente 2000, normalmente de aproximadamente 180 a 500. Los compuestos epoxi pueden ser saturados o insaturados, cíclicos o acíclicos, alifáticos, alicíclicos, aromáticos o heterocíclicos. Pueden contener sustituyentes, tales como halógeno, grupos hidroxilo y éter.

Los ejemplos de poliepóxidos son aquellos que tienen una equivalencia de 1,2-epoxi mayor que uno y normalmente de aproximadamente dos; es decir, poliepóxidos que tienen en promedio dos grupos epóxido por molécula. Los poliepóxidos usados más habitualmente son los éteres de poliglicidilo de polioles cíclicos, por ejemplo, éteres de poliglicidilo de fenoles polihídricos, tales como bisfenol A, resorcinol, hidroquinona, bencenodimetanol, clorglucinol y catecol; o éteres de poliglicidilo de alcoholes polihídricos, tales como polioles alicíclicos, particularmente polioles cicloalifáticos, tales como 1,2-ciclohexanodiol, 1,4-ciclohexanodiol, 2,2-bis(4-hidroxiciclohexil)propano, 1,1-bis(4-hidroxiciclohexil)etano, 2-metil-1,1-bis(4-hidroxiciclohexil)propano, 2,2-bis(4-hidroxi-3-terciariobutilciclohexil)propano, 1,3-bis(hidroximetil)ciclohexano y 1,2-bis(hidroximetil)ciclohexano. Los ejemplos de polioles alifáticos incluyen, entre otros, trimetilpentanodiol y neopentilglicol.

Los materiales que contienen grupos polihidroxilo utilizados para extender en cadena o aumentar el peso molecular del poliepóxido pueden ser, adicionalmente, polioles poliméricos, tales como los desvelados anteriormente.

Los polímeros resina filmógena con función epoxi pueden ser, alternativamente, polímeros acrílicos preparados con monómeros con función epoxi, tal como acrilato de glicidilo, metacrilato de glicidilo, éter de alilglicidilo y éter de metilglicidilo. Los poliésteres, poliuretanos o poliamidas preparadas con alcoholes de glicidilo o glicidilaminas, o que reaccionan con una epihalohidrina también son resinas epoxi funcionales adecuadas.

En ciertos aspectos de la presente invención, el agente de curado (a) puede comprender un poliisocianato y el

compuesto filmógeno (b) puede comprender un poliol.

En las composiciones endurecibles de la presente invención, la adición del catalizador a la mezcla de reacción puede hacer que la reacción de curado proceda a una temperatura inferior a la que se requeriría sin el uso del catalizador. Además, la reacción puede ocurrir más rápido a una temperatura dada que lo que se observaría entre los reactivos particulares. Las reacciones pueden llevarse a cabo a temperatura ambiente o a temperaturas elevadas, tales como mayores de 30 °C, dependiendo de las químicas involucradas.

El componente catalizador (c) utilizado en las composiciones filmógenas endurecibles de la presente invención comprende un compuesto catalizador y un polímero preparado a partir de monómeros etilénicamente insaturados. El compuesto catalizador está contenido dentro o encapsulado por el polímero. El polímero forma un vehículo encapsulante alrededor del catalizador y contiene el catalizador dentro de su interior. El componente catalizador se añade a la composición filmógena endurecible como una dispersión de micelas en una fase continua. Las micelas se autoensamblan en la fase continua y se forman a partir del compuesto catalizador y el vehículo. Las micelas pueden o no estar internamente reticuladas, como se analiza a continuación.

Los ejemplos de compuestos catalizadores adecuados incluyen compuestos organometálicos tales como compuestos de hafnio, titanio, estaño, cinc, bismuto, aluminio y circonio, incluyendo carboxilatos de circonio y acetilacetato de circonio. Los ejemplos de compuestos de estaño incluyen haluros de trialkilo y triarilestaño, acetatos, hidróxidos, y compuestos relacionados, dioctoato de dibutilestaño, dilaurato de dibutilestaño (DBTDL), diacetato de dibutilestaño (DBTA), sulfuro de dibutilestaño (DBTS), maleato de dibutilestaño (DBTM), dibutilestaño-2-etilhexanoato (DBTEH), dineodecanoato de dibutilestaño (DBTND), dicloruro de dibutilestaño (DBTCI), óxido de dibutilestaño (DBTO), tricloruro de monobutilestaño (MBTCI), óxido de monobutilestaño (MBTO), dilaurato de dioctilestaño (DOTL), diacetato de dioctilestaño (DOTA), sulfuro de dioctiltina (DOTS), maleato de dioctiltina (DOTM), dioctilestaño-2-etilhexanoato (DOTEH), dioctiltestaño-dineodecanoato (DOTND), dicloruro de dioctilestaño (DOTCI), óxido de dioctilestaño (DOTO), tricloruro de monooctilestaño (MOTCI) y óxido de monooctilestaño (MOTO). Otros catalizadores adecuados incluyen base de Barton, etilhexanoato de bismuto, ácido dodecibenceno sulfónico (DDBSA), fosfinas alquiladas, tales como trihidroxipropil fosfina, fosfinas ariladas, tales como trifenilfosfina, aminas, tales como dimetiletanolamina, trietilamina, 1,4-diazabicyclo[2,2,2]octano, 1,8-diazabicyclo-undec-7-eno (DBU), dicocoamina de metilo y N-etilmorfolina, y similares.

Los compuestos de naftanato, tales como naftanato de calcio, naftanato de cesio, naftanato de cobalto y naftanato de dibutilestaño también son catalizadores adecuados.

El compuesto catalizador está presente en el componente catalizador en una cantidad de 0,1 a 90 por ciento en peso, basado en el peso total de sólidos en el componente catalizador. Por ejemplo, el compuesto catalizador puede estar presente en el componente catalizador en una cantidad de al menos el 10 por ciento en peso, a menudo al menos el 30 por ciento en peso, o al menos el 50 por ciento en peso, o incluso al menos el 60 por ciento en peso, basado en el peso total de sólidos en el componente catalizador, como se demuestra en los Ejemplos siguientes. Además, el compuesto catalizador puede estar presente en el componente catalizador en una cantidad de hasta 75 por ciento en peso, a menudo hasta el 60 por ciento en peso, basado en el peso total de sólidos en el componente catalizador. El uso de composiciones catalizadoras en estos niveles de carga minimiza la cantidad de componente catalizador que debe añadirse a la composición filmógena endurecible, y así maximiza la latitud de la formulación general. Las relaciones en peso típicas de polímero a catalizador en el componente de catalizador varían de 1:1-1,35.

Los polímeros utilizados en el componente catalizador de la presente invención se preparan a partir de monómeros etilénicamente insaturados. Los polímeros se preparan como copolímeros de bloque, usualmente copolímeros dibloque o tribloque. Normalmente, el polímero tiene al menos un bloque derivado de monómeros hidrofílicos y/o monómeros que contienen grupos que pueden hacerse hidrofílicos después de la polimerización, y al menos un bloque derivado de monómeros hidrofóbicos. Por "hidrofílico" se entiende, como se entiende en la técnica, que los monómeros o unidades de repetición en el polímero resultante tienen una tendencia a interactuar con, ser miscible con o ser disuelto por agua y/u otras sustancias polares. Los propios monómeros pueden ser polares. Por definición, una molécula polar tiene un dipolo neto como resultado de las cargas opuestas (es decir, que tienen cargas positivas parciales y negativas parciales) de los enlaces polares dispuestos asimétricamente dentro de su estructura. Cuando se utilizan monómeros funcionales ácidos, los monómeros hidrofílicos se pueden seleccionar de modo que proporcionen al polímero resultante un índice de acidez de al menos 45 mg de KOH/g de resina, tal como al menos 60 mg de KOH/g de resina, o al menos 125 mg de KOH/g de resina, según el peso total de sólidos de resina del polímero. Los monómeros hidrofílicos adecuados incluyen uno o más de (met)acrilato de metoxipoli(etilenglicol), ácido (met)acrílico, ácido crotónico, ácido itacónico, ácido maleico y ácido fumárico. Se pueden usar monómeros etilénicamente insaturados con función hidroxilo, tales como acrilatos y metacrilatos de hidroxialquilo; es decir, (met)acrilato de hidroxialquilo, que normalmente tienen de 2 a 4 átomos de carbono en el grupo hidroxialquilo, tales como (met)acrilato de hidroxietilo, (met)acrilato de hidroxipropilo, (met)acrilato de 4-hidroxibutilo, aductos hidroxil funcionales de caprolactona, así como otros monómeros funcionales éster beta-hidroxi. El (met)acrilato de metilo, (met)acrilonitrilo, (met)acrilato de dimetilaminoetilo y (met)acrilamidas hidrofílicas, tales como (met)acrilamida de isopropilo, también son monómeros hidrofílicos adecuados.

- Otros monómeros hidrofílicos adecuados incluyen monómeros etilénicamente insaturados con funcionalidad amina, tales como (met)acrilato de dimetilaminoetilo, (met)acrilato de dietilaminoetilo y similares. También se pueden usar derivados protonados (catiónicos) de estos monómeros. Como se ha señalado anteriormente, los monómeros que contienen grupos que pueden hacerse hidrofílicos después de la polimerización también se pueden usar para formar la porción hidrofílica del polímero. Por ejemplo, los monómeros con funcionalidad epoxi etilénicamente insaturados, tales como metacrilato de glicidilo y similares pueden usarse para formar el bloque de copolímero y, a continuación, los grupos funcionales epoxi en el polímero resultante pueden reaccionar posteriormente con un compuesto, tal como un alcohol amino, utilizando métodos conocidos para hacer que el bloque de polímero sea más hidrofílico.
- Los monómeros hidrofóbicos adecuados normalmente contienen una estructura con al menos cuatro átomos de carbono, tales como alquilo C₄ a C₂₀ y arilo, alcarilo y aralquilo C₆ o mayor. Estos grupos pueden ser sustituidos, ramificados o cíclicos. Los ejemplos incluyen uno o más de (met)acrilato de n-butilo, (met)acrilato de isobutilo, (met)acrilato de laurilo, (met)acrilato de 2-etilhexilo, (met)acrilato de estearilo, (met)acrilato de isobornilo, (met)acrilato de ciclohexilo y estireno. Por "hidrofóbico" se entiende que los monómeros tienen propiedades no polares y tienen una tendencia a interactuar con, ser miscibles con o disolverse con disolventes no polares, tales como alcanos y aceites. Por definición, una molécula puede ser no polar cuando hay una distribución equitativa de electrones entre los dos átomos de una molécula diatómica o debido a la disposición simétrica de enlaces polares en una molécula más compleja, de tal manera que no hay dipolo global en la molécula.
- En la preparación del componente catalizador de la presente invención, primero se prepara un copolímero de bloque. Con el fin de controlar la arquitectura del copolímero y asegurar la formación de bloques hidrofílicos e hidrofóbicos, a menudo se usan procesos de polimerización de radicales controlados.
- Como se usa en el presente documento, la expresión "polimerización de radicales controlada" y los términos relacionados tales como "proceso de polimerización de radicales controlada" incluyen, aunque sin limitación, polimerización de radicales por transferencia de átomos (ATRP), polimerización por transferencia de electrones individuales (SETP), transferencia reversible de la cadena por fragmentación-adición (RAFT) y polimerización mediada por nitróxido (NMP).
- La polimerización por radicales controlada, tal como ATRP y las otros mencionados anteriormente, se describe generalmente como una "polimerización viva" es decir, una polimerización de crecimiento de cadena que se propaga esencialmente sin transferencia de cadena y esencialmente sin terminación de cadena. El peso molecular de un polímero preparado por polimerización de radicales controlada puede controlarse mediante la estequiometría de los reactivos, tal como la concentración inicial de monómero o monómeros e iniciador o iniciadores. Además, la polimerización de radicales controlada también proporciona polímeros que tienen características que incluyen distribuciones estrechas de peso molecular, tales como valores del índice de polidispersidad (PDI) dentro de un intervalo deseado; y/o estructura de cadena polimérica bien definida, tales como copolímeros de bloque y copolímeros alternos, lo que lo hace particularmente adecuado para preparar los componentes catalizadores usados en las composiciones filmógenas endurecibles de la presente invención. Las técnicas de polimerización de radicales vivos permiten la extensión de la cadena de un polímero de un monómero con un segundo tipo de polímero para producir un copolímero de bloque.
- El proceso ATRP puede describirse generalmente como que incluye: polimerizar uno o más monómeros radicalmente polimerizables en presencia de un sistema iniciador; formación de un polímero; y aislamiento del polímero formado. El sistema de iniciación puede incluir un iniciador que tenga al menos un átomo o grupo transferible por radicales; un compuesto de un metal de transición, tal como un catalizador, que participa en un ciclo redox reversible con el iniciador; y un ligando, que se coordina con el compuesto de metal de transición. El proceso ATRP se describe con mayor detalle en las patentes de Estados Unidos n.º 5.763.548, 5.789.487, 5.807.937, 6.538.091, 6.887.962 y 7.572.874. Los polímeros utilizados en el componente catalizador en la presente invención y preparados por polimerización de radicales controlada pueden prepararse generalmente de acuerdo con el método ATRP descrito en la columna 4, línea 12, hasta la columna 5, línea 67 de la patente de Estados Unidos n.º 6.265.489 B1, cuya divulgación se incorpora en el presente documento por referencia.
- La transferencia reversible de la cadena de adición-fragmentación, o polimerización RAFT, es uno de varios tipos de polimerización de radicales por desactivación reversible. Hace uso de un agente de transferencia de cadena en forma de tiocarbonilto o un compuesto similar (tales como ditioésteres, tiocarbamatos y xantatos; también conocido como agente RAFT) para mediar la polimerización a través de un proceso de transferencia de cadena reversible y, por lo tanto, permitir el control sobre el peso molecular generado, arquitectura, y polidispersidad durante una polimerización de radicales libres.
- La polimerización de radicales mediada por nitróxido (NMP) es un método de polimerización de radicales que utiliza un iniciador de alcoxiamina para generar polímeros con estereoquímica bien controlada y un índice de polidispersidad muy bajo. Es un tipo de polimerización de radicales de desactivación reversible.
- Pueden seleccionarse diferentes monómeros hidrofílicos e hidrofóbicos para su uso en los copolímeros de bloque, dependiendo del proceso de polimerización utilizado. Por ejemplo, en procesos de polimerización RAFT, los

monómeros ácidos, tales como ácido acrílico y el ácido metacrílico, se incluyen a menudo como monómeros hidrofílicos y (met)acrilato de 2-etilhexilo y acrilato de butilo son adecuados como monómeros hidrofóbicos. En los procesos de polimerización ATRP, los monómeros hidrofílicos usados frecuentemente incluyen metacrilato de metilo y monómeros con función amino tales como (met)acrilato de dimetilaminoetilo, y metacrilato de n-butilo se incluye a menudo como un monómero hidrofóbico.

Cualquier bloque puede polimerizarse primero y el copolímero de bloque final tiene normalmente un peso molecular promedio en número de 5000-25000, determinado mediante cromatografía de permeación en gel utilizando un patrón de poliestireno (con THF como la fase móvil y el índice de refracción como método de detección). Los copolímeros de dibloque son los que se preparan con mayor frecuencia. La relación de peso de cada bloque es altamente flexible; la relación en peso de bloques hidrofóbicos a bloques hidrofílicos puede variar de 5:95 a 95:5, siempre que las micelas se formen y se dispersen dentro de la fase continua del componente catalizador.

Para preparar el componente catalizador (c), el compuesto catalizador y los copolímeros de bloque se dispersan juntos en un medio continuo, donde se autoensamblan en micelas. La naturaleza anfifílica de los copolímeros de bloque hace que un tipo de bloque forme un dominio interior, o núcleo, de la micela adyacente al compuesto catalizador. El núcleo es normalmente inmisible con la fase continua del componente catalizador. El otro tipo de bloque, que es más compatible con el medio continuo, se extiende radialmente hacia afuera desde el centro de la micela hasta el medio continuo, formando una "cubierta" o dominio exterior de la micela. De este modo, el copolímero de bloque forma un vehículo de encapsulación alrededor del compuesto catalizador.

Los copolímeros de bloque pueden prepararse con monómeros que tienen múltiples grupos funcionales que permiten la reticulación entre sí o con copolímeros de bloque adyacentes en la micela, incluso hasta el punto de formar un microgel dentro de la micela. Sin embargo, normalmente cuando se utiliza un proceso de polimerización RAFT o NMP, los copolímeros de bloque no están reticulados covalentemente en un microgel.

En ciertos aspectos de la presente invención, los bloques hidrofóbicos forman un núcleo de cada micela, los bloques hidrofílicos forman una cubierta de cada micela, y la fase continua de la dispersión es acuosa y/o un disolvente polar, tal como acetona, dimetilformamida, dimetilsulfóxido, N-metilpirrolidona, acetato de butilo, metiletilcetona, metilisobutilcetona o metanol. Un medio acuoso generalmente comprende al menos 20 por ciento en peso de agua, más a menudo al menos 50 por ciento en peso de agua. En este escenario, el compuesto catalizador a menudo es hidrofóbico y compatible con el bloque hidrofóbico del copolímero. Tales compuestos catalizadores incluyen trifenilfosfina, metildicocoamina, dilaurato de dibutilestaño, naftanato de calcio, naftanato de cesio, naftanato de cobalto, diacetato de dibutilestaño, dioctoato de dibutilestaño, naftanato de dibutilestaño, etilhexanoato de bismuto, un carboxilato de circonio y acetilacetato de zinc. Las dispersiones acuosas o polares se usan normalmente en composiciones filmógenas a base de disolvente de la presente invención, pero se puede usar en composiciones filmógenas ya sea a base de disolvente o de agua.

En aspectos alternativos de la presente invención, los bloques hidrofílicos forman un núcleo de cada micela, los bloques hidrofóbicos forman una cubierta de cada micela y la fase continua de la dispersión es no acuosa y/o no polar, como los alcoholes minerales, heptano, acetato de n-butilo, (o-, m-, p-)xilenos, tolueno, mezclas de disolventes aromáticos como AROMATIC 100/150/200 disponibles en Exxon Mobil, alcoholes de ésteres no polares tales como TEXANOL, disponible en Eastman, diacetato de etilenglicol, ciclohexanona, acetato de amilo y metilisoamilcetona. En este escenario, el compuesto catalizador es a menudo hidrofílico y compatible con el bloque hidrofílico del copolímero. Tales compuestos catalizadores incluyen óxido de dibutilestaño, trietilamina, 1,4-diazabicyclo[2,2,2]octano, 1,8-diazabicyclo[5,4,0]undec-7-eno, ácido N-etilmorfolina dodecibenceno sulfónico, dimetiletanolamina y trihidroxipropilfosfina. Las dispersiones no polares se usan normalmente en composiciones filmógenas a base de agua de la presente invención, pero se puede usar en composiciones filmógenas ya sea a base de disolvente o de agua.

Después de la polimerización descrita anteriormente, las etapas del proceso posteriores se pueden realizar o combinar de varias maneras para formar la dispersión. Se pueden realizar secuencialmente en el orden indicado, o se puede alterar el orden. Dos o más de las etapas del proceso posteriores se pueden realizar simultáneamente. En un proceso de ejemplo se pueden realizar las siguientes etapas:

- i) por separado o concurrentemente A) neutralizando cualquier grupo ácido o base, si se desea, sobre el polímero y B) dispersar el polímero en un medio sustancialmente acuoso para formar una dispersión polimérica;
- ii) añadir un compuesto catalizador a la dispersión polimérica; y
- iii) dispersar el compuesto catalizador en la dispersión polimérica para formar una composición catalítica dispersa que comprende el compuesto catalizador contenido dentro o encapsulado por el polímero.

Asimismo, se apreciará que la etapa i) puede llevarse a cabo ya sea por un "delgado directo", en el que el agua se añade al polímero, o por un "delgado inverso" en el que el polímero se añade al agua. En cualquier caso, el agente neutralizante (si se usa) se puede añadir al polímero primero, o se puede añadir al agua, en cuyo caso el polímero se neutraliza y dispersa simultáneamente.

Alternativamente, el catalizador y el polímero pueden dispersarse simultáneamente; es decir, el compuesto catalizador y el copolímero de bloque pueden dispersarse en un medio sustancialmente acuoso mediante las siguientes etapas:

- 5 i) opcionalmente, neutralizando primero los grupos de ácido o base, si está presente, sobre el polímero;
 ii) añadir un compuesto catalizador al polímero para formar una mezcla;
 iii) ya sea por separado o al mismo tiempo A) neutralizar los grupos de ácido o base en el polímero (si los grupos de ácido o base presentes en el polímero no se neutralizan en la etapa i) y se desea hacerlo) y B) co-dispersar el polímero y el catalizador simultáneamente en un medio sustancialmente acuoso para formar una composición catalítica dispersa que comprende el compuesto catalizador contenido dentro o encapsulado por el polímero en forma de una micela.

15 Como se ha mencionado anteriormente, la etapa iii) se puede llevar a cabo mediante un "delgado directo", en el que el agua se añade al polímero, o por un "delgado inverso" en el que el polímero se añade al agua. En cualquier caso, el agente neutralizante se puede agregar al polímero primero, o se puede añadir al agua, en cuyo caso el polímero se neutraliza y dispersa simultáneamente.

20 En ambos escenarios, los expertos en la materia entenderán que si el polímero comprende solo grupos hidrofílicos no ácidos o no básicos, es decir, grupos hidrofílicos "no iónicos" tales como grupos hidroxilo o grupos funcionales éter, no se requiere neutralización.

25 No es necesaria la neutralización de grupos ácidos sobre el polímero, pero generalmente se realiza y puede hacerse en su totalidad o en parte usando, por ejemplo, bases inorgánicas, tales como hidróxido de amonio o aminas tales como dimetiletanolamina, diisopropanolamina, trietilamina y similares. Tampoco es necesaria la neutralización de los grupos base, pero generalmente se realiza y puede hacerse en su totalidad o en parte usando, por ejemplo, ácidos inorgánicos, tales como HCl o ácidos orgánicos tales como ácido acético, ácido propiónico, ácido láctico, y similares.

30 Cabe destacar que las dispersiones de tipo "agua en aceite" del compuesto catalizador y el vehículo también se pueden preparar utilizando técnicas conocidas.

35 Las técnicas de dispersión efectivas pueden incluir una mezcla de alto cizallamiento tal como por homogeneización, emulsificación mediante el uso de un emulsionante tal como un emulsionante MICROFLUIDIZER® que está disponible en Microfluidics Corporation en Newton, Massachusetts, uso de mezcladores de rotor/estator, dispersores Cowles, o mezclando un pequeño volumen de material con un agitador convencional a una alta velocidad de agitación, tal como se ilustra en los ejemplos. La dispersión promueve la encapsulación del compuesto catalizador por el polímero.

40 La vida útil se define en el presente documento como el lapso de tiempo durante el cual un recubrimiento está listo para aplicarse (por ejemplo, porque se han combinado todos los componentes) y aún tiene una viscosidad suficientemente baja para ser aplicado. Para otras composiciones endurecibles, la vida útil es el lapso de tiempo durante el cual una composición endurecible está lista para moldear, fundir o extruir (por ejemplo, porque todos los componentes se han combinado) y aún tienen una viscosidad suficientemente baja para ser moldeados, fundidos o extruidos. Las composiciones de recubrimiento de la presente invención que comprenden los componentes catalizadores encapsulados muestran una extensión en la vida útil en comparación con las composiciones endurecibles que comprenden la misma cantidad de catalizador en forma no encapsulada, pero aún así se endurecen dentro de un tiempo aceptable después de la aplicación. Esta mejora en el tiempo de trabajo puede ser ventajosa durante la aplicación de la composición de recubrimiento. Como alternativa, los componentes catalizadores encapsulados de la presente invención pueden permitir el uso de niveles más altos de catalizador, dando como resultado tiempos de curado más cortos y un mayor rendimiento de trabajo, pero con una vida útil comparable a cargas más bajas de catalizadores no encapsulados. Esto puede ser deseable en muchas situaciones, por ejemplo, en aplicación de recubrimientos de repintado automotriz.

55 El componente catalizador se usa en una cantidad suficiente para permitir o acelerar la reacción de cualquier grupo funcional reactivo en la mezcla de reacción que comprende el agente de curado (a) y el compuesto filmógeno (b).

60 Si se desea, la composición de recubrimiento puede comprender otros materiales opcionales bien conocidos en la técnica de los recubrimientos de superficie formulados, tales como plastificantes, antioxidantes, estabilizadores de luz de amina impedida, absorbentes y estabilizadores de la luz UV, tensioactivos, agentes de control de flujo, agentes tixotrópicos tales como arcilla bentonita, pigmentos, cargas, codisolventes orgánicos, catalizadores, incluidos ácidos fosfónicos, colorantes, partículas resistentes a la abrasión y otros auxiliares habituales.

65 Como se usa en el presente documento, el término "colorante" significa cualquier sustancia que transmite color y/u otra opacidad y/u otro efecto visual a la composición. El colorante se puede añadir al recubrimiento en cualquier forma adecuada, tal como partículas discretas, dispersiones, soluciones y/o escamas. Se puede usar un único colorante o una mezcla de dos o más colorantes en los recubrimientos de la presente invención.

Los colorantes de ejemplo incluyen pigmentos, colorantes y tintes, tales como los usados en la industria de la pintura y/o los enumerados en la Dry Color Manufacturers Association (DCMA), así como composiciones de efectos especiales. Un colorante puede incluir, por ejemplo, un polvo sólido finamente dividido que es insoluble pero humectable en las condiciones de uso. Un colorante puede ser orgánico o inorgánico y puede ser aglomerado o no aglomerado. Los colorantes se pueden incorporar en los recubrimientos mediante molienda o mezcla simple. Los colorantes se pueden incorporar moliendo en el recubrimiento mediante el uso de un vehículo de molienda, tal como un vehículo de molienda acrílico, cuyo uso resultará familiar para los expertos en la técnica.

Los pigmentos de ejemplo y/o composiciones de pigmento incluyen, pero sin limitación, pigmento bruto de dioxazina y carbazol, azo, monoazo, disazo, naftol AS, tipo sal (lacas colorantes), bencimidazolona, condensación, complejo de metal, isoindolinona, isoindolina y poli(ftalocianina cíclica), quinacridona, perileno, perinona, dicetopirrol pirrol, tioindigo, antraquinona, indantrona, antrapirimidina, flavantrona, pirantrona, antantrona, dioxazina, triarilcarbonio, pigmentos de quinofalona, rojo de diceto pirrol pirrol ("rojo de DPPBO"), dióxido de titanio, negro de carbono, fibra de carbono, grafito, otros pigmentos conductores y/o cargas y mezclas de los mismos. El término "pigmento" y la expresión "carga coloreada" se pueden usar indistintamente.

Los colorantes de ejemplo incluyen, pero sin limitación, los que son a base de disolvente y/o de agua tales como los colorantes ácidos, colorantes azoicos, colorantes básicos, colorantes directos, colorantes dispersos, colorantes reactivos, colorantes de disolvente, colorantes de azufre, colorantes con mordiente, por ejemplo, vanadato de bismuto, antraquinona, perileno aluminio, quinacridona, tiazol, tiazina, azo, indigoide, nitro, nitroso, oxazina, ftalocianina, quinolina, estilbena y triarilmetano.

Los tintes de ejemplo incluyen, pero sin limitación, pigmentos dispersados en vehículos miscibles en agua o de base agua tales como AQUA-CHEM 896 disponible en el comercio en Degussa, Inc., CHARISMA COLORANTS y MAXITONER INDUSTRIAL COLORANTS disponibles en el mercado en la división de Accurate Dispersions de Eastman Chemicals, Inc.

Como se ha señalado anteriormente, el colorante puede estar en forma de una dispersión que incluye, pero sin limitación, una dispersión de nanopartículas. Las dispersiones de nanopartículas pueden incluir uno o más colorantes de nanopartículas altamente dispersados y/o partículas de colorante que producen un color visible y/u opacidad y/o efecto visual deseados. Las dispersiones de nanopartículas pueden incluir colorantes tales como pigmentos o colorantes que tienen un tamaño de partícula de menos de 150 nm, tal como menos de 70 nm o menos de 30 nm. Las nanopartículas se pueden producir por medio de molienda de pigmentos orgánicos o inorgánicos de reserva con un medio de trituración que tiene un tamaño de partícula menor de 0,5 mm. Las dispersiones de nanopartículas de ejemplo y los métodos para la preparación de las mismas se identifican en la patente de Estados Unidos N.º 6.875.800 B2, que se incorpora en el presente documento por referencia. Las dispersiones de nanopartículas también se pueden producir por cristalización, precipitación, condensación en fase gas y atrición química (es decir, disolución parcial). Con el fin de minimizar la re-aglomeración de las nanopartículas dentro del recubrimiento, se puede usar una dispersión de nanopartículas recubiertas con resina. Como se usa en el presente documento, una "dispersión de nanopartículas recubiertas con resina" se refiere a una fase continua en la que se dispersan "micropartículas compuestas" discretas que comprenden una nanopartícula y un recubrimiento de resina en la nanopartícula. Las dispersiones de ejemplo de nanopartículas recubiertas con resina y los métodos para la preparación de las mismas se identifican en la Publicación de la Solicitud de Patente de los Estados Unidos n.º 2005-0287348 A1, presentada el jueves 24 de junio de 2004, la solicitud provisional de los Estados Unidos N.º de serie 60/482.167 presentada el 24 de junio de 2003, y la Solicitud de Patente de Estados Unidos N.º de serie 11/337.062, presentada el viernes 20 de enero de 2006, que se incorpora también por referencia en la presente memoria.

Las composiciones de efectos especiales de ejemplo que se pueden usar incluyen pigmentos y/o composiciones que producen uno o más efectos de aspecto tales como reflectancia, perlescencia, brillo metálico, fosforescencia, fluorescencia, fotocromismo, fotosensibilidad, termocromismo, goniocromismo y/o cambio de color. Las composiciones de efectos especiales adicionales pueden proporcionar otras propiedades perceptibles, tales como opacidad o textura. Por ejemplo, las composiciones de efectos especiales pueden producir un cambio de color, de manera que el color del recubrimiento cambia cuando se observa el recubrimiento desde diferentes ángulos. Las composiciones de efectos de color de ejemplo se identifican en la patente de Estados Unidos N.º 6.894.086, incorporada por referencia en el presente documento. Las composiciones de efectos de color adicionales pueden incluir mica recubierta transparente y/o mica sintética, sílice recubierta, alúmina recubierta, un pigmento de cristal líquido transparente, un recubrimiento de cristal líquido y/o cualquier composición en la que la interferencia sea resultado de un diferencial del índice de refracción con el material y no debido al diferencial del índice de refracción entre la superficie del material y el aire.

Se puede usar una composición fotosensible y/o una composición fotocromática, que altera de forma reversible su color cuando se expone a una o más fuentes de luz, en el recubrimiento de la presente invención. Las composiciones fotocromáticas y/o fotosensibles se pueden activar mediante la exposición a radiación de una longitud de onda especificada. Cuando se excita la composición, se cambia la estructura molecular y la estructura alterada muestra un nuevo color que es diferente del color original de la composición. Cuando se retira la exposición a la

radiación, la composición fotocromática y/o fotosensible puede volver a un estado de reposo, en el que vuelve el color original de la composición. La composición fotocromática y/o fotosensible puede ser incolora en un estado no excitado y mostrar un color en un estado excitado. El cambio de color completo puede aparecer en milisegundos a varios minutos, tal como de 20 segundos a 60 segundos. Las composiciones fotocromáticas y/o fotosensibles de ejemplo incluyen colorantes fotocromáticos.

La composición fotosensible y/o fotocromática puede estar asociada y/o al menos parcialmente unida a, tal como mediante un enlace covalente, un polímero y/o materiales poliméricos de un componente polimerizable. Al contrario que algunos recubrimientos en los cuales la composición fotosensible puede migrar fuera del recubrimiento y cristalizar en el sustrato, la composición fotosensible y/o la composición fotocromática asociada con y/o al menos parcialmente unida a un polímero y/o componente polimerizable tienen una migración mínima fuera del recubrimiento. Las composiciones fotosensibles a modo de ejemplo y/o las composiciones fotocromáticas y los métodos para la preparación de las mismas se identifican en la Solicitud de Estados Unidos con N°. de Serie 10/892.919 presentada el 16 de julio de 2004 y se incorpora por referencia en la presente memoria.

En general, el colorante puede estar presente en cualquier cantidad suficiente para transmitir el efecto visual y/o efecto de color deseado. El colorante puede comprender del 1 al 65 por ciento en peso de las presentes composiciones, tal como de 3 a 40 por ciento en peso o de 5 a 35 por ciento en peso, con el porcentaje en peso basado en el peso total de las composiciones.

Una "partícula resistente a la abrasión" es aquella que, cuando se usa en un recubrimiento, transmitirá algún nivel de resistencia a la abrasión al recubrimiento en comparación con el mismo recubrimiento que carece de las partículas. Las partículas resistentes a la abrasión incluyen partículas orgánicas y/o inorgánicas. Los ejemplos de partículas orgánicas adecuadas incluyen, pero sin limitación, partículas de diamante, tales como partículas de polvo de diamante y partículas formadas a partir de materiales de carburo; ejemplos de partículas de carburo incluyen, pero sin limitación, carburo de titanio, carburo de silicio y carburo de boro. Ejemplos de partículas inorgánicas adecuadas, incluyen, pero sin limitación, sílice; alúmina; silicato de alúmina; sílice alúmina; aluminosilicato alcalino; vidrio de borosilicato; nitruros que incluyen nitruro de boro y nitruro de silicio; óxidos que incluyen dióxido de titanio y óxido de cinc; cuarzo; sienita nefelínica; circonio tal como en la forma de óxido de circonio; baddeleyita; y eudialita. Se pueden usar partículas de cualquier tamaño, como pueden ser mezclas de partículas diferentes y/o partículas de diferentes tamaños. Por ejemplo, las partículas pueden ser micropartículas, que tienen un tamaño medio de partícula de 0,1 a 50, de 0,1 a 20, de 1 a 12, de 1 a 10 o de 3 a 6 micrómetros, o cualquier combinación dentro de cualquiera de estos intervalos. Las partículas pueden ser nanopartículas, que tienen un tamaño medio de partícula de menos de 0,1 micrómetros, tal como de 0,8 a 500, de 10 a 100, o de 100 a 500 nanómetros, o cualquier combinación dentro de estos intervalos.

El catalizador es capaz de liberarse desde el vehículo por medio de la difusión a través del vehículo y en la composición de recubrimiento, generalmente hasta la aplicación de un estímulo, lo que permite el control del usuario de la iniciación y/o la velocidad de curado de la composición de recubrimiento. El estímulo puede ser tan sencillo como la mezcla del componente catalizador con la resina filmógena; es decir, el agente de curado (a) y el compuesto filmógeno (b). Uno o más componentes de la resina filmógena, por ejemplo, una resina o disolvente volátil, puede hacer que la micela se desintegre de manera tal que el vehículo pueda liberar el catalizador.

Normalmente, la difusión del catalizador a través del soporte y en la composición de recubrimiento se inicia o mejora con la evaporación del disolvente de fase continua. La evaporación del disolvente puede ocurrir, por ejemplo, después de la aplicación de la composición de recubrimiento a un sustrato.

La presente invención se describirá a continuación por referencia a los ejemplos siguientes. Los ejemplos son simplemente ilustrativos de la invención y no pretenden ser limitantes. A menos que se indique de otro modo, todas las partes son en peso.

Ejemplos

Los siguientes ejemplos se presentan con el fin de demostrar los principios generales de la invención. Los ejemplos 1A y 1C describen la preparación de un copolímero de bloques hidrofóbico/hidrofílico a través de ATRP. El Ejemplo 1B demuestra una dilución directa del copolímero de bloques del Ejemplo 1A. El ejemplo 1D demuestra una dilución directa del copolímero de bloques del ejemplo 1C. Todas las cantidades enumeradas se describen en partes en peso, a menos que se indique otra cosa. La invención no ha de interpretarse como limitada a los ejemplos específicos presentados.

Ejemplo 1A

Un copolímero de bloques hidrofóbico/hidrofílico se sintetizó a través de ATRP de acuerdo con el siguiente procedimiento.

Carga A	Masa (g)
éter de monobutilo de etilenglicol	101,93
2-bromoisobutirato de etilo	6,54
Bromuro de cobre (II)	0,34
(acrilato de etilhexilo) ₆ -TREN ¹	2,10
Carga B	
Etilhexanoato de estaño (II)	6,27
Metacrilato de dimetilaminoetilo	81,05
Metacrilato de metilo	25,78
Carga C	
Etilhexanoato de estaño (II)	6,27
Metacrilato de butilo	396,30
éter de monobutilo de etilenglicol	305,80
Carga D	
Éter de metilo de propilenglicol	12,74
2,2'-Azobis (2-metilbutanonitrilo)	1,27
¹ Sintetizado haciendo reaccionar seis equivalencias molares de acrilato de etilhexilo con un equivalente molar de tris(2-aminoetil)amina (TREN)	

La carga A se agregó a un matraz de fondo redondo de 4 bocas con condensador, adaptador de nitrógeno, agitador mecánico y embudo de adición. A la carga A se le eliminó el oxígeno residual mediante burbujeo con nitrógeno durante 20 minutos (rociado de nitrógeno). La reacción se calentó a 80 °C bajo una manta de nitrógeno con agitación. La carga B se roció con nitrógeno durante 20 minutos, se añadió durante 30 minutos y se mantuvo a 80 °C durante 2 horas. La carga C se roció con nitrógeno durante 20 minutos, se añadió durante 30 minutos y se calentó a 80 °C durante 3 horas. La carga D se añadió rápidamente a la reacción y se mantuvo a 80 °C durante 1 hora. La solución verde clara se vertió y el % de sólidos se verificó calentando la muestra a 110 °C durante 1 hora en un horno (52,0 % de sólidos). GPC en THF como disolvente móvil: Mn 4695, Mw 56449, PDI 12,0.

Ejemplo 1B

Se llevó a cabo una dilución directa del copolímero de bloque del Ejemplo 1A utilizando acetato de n-butilo de acuerdo con el procedimiento siguiente.

Carga A	Masa (g)
Ejemplo 1A	25,30
Acetato de n-butilo	126,90
Carga B	
Agua	7,70
Ácido fórmico	7,10
2-Dimetilaminoetanol	7,60

Añadir la Carga A en un frasco de 8 onzas y agitar por 15 minutos. Añadir la Carga B durante 5 minutos y agitar durante 30 minutos.

Ejemplo 1C

Un copolímero de bloques hidrofóbico/hidrofílico se sintetizó a través de ATRP de acuerdo con el siguiente procedimiento.

Carga A	Masa (g)
éter de monobutilo de etilenglicol	608,31
NMP	17,34
Agua	3,425
2-bromoisobutirato de etilo	6,55
Bromuro de cobre (II)	0,943
Bipiridilo	1,319
Carga B	
Metacrilato de metilo	83,91
Metacrilato de dimetilaminoetilo	306,67
Etilhexanoato de estaño (II)	3,17

Carga C:	
Etilhexanoato de estaño (II)	3,17
Metacrilato de butilo	212,15

Añadir la carga A en un matraz de fondo redondo de 4 bocas con condensador, adaptador de nitrógeno, agitador mecánico y embudo de adición. A la carga A se le eliminó el oxígeno residual mediante burbujeo con nitrógeno durante 40 minutos (rociado de nitrógeno). La reacción se calentó a 70 °C bajo una manta de nitrógeno con agitación. La carga B se roció con nitrógeno durante 30 minutos, se añadió durante 30 minutos y se mantuvo a 70 °C durante 1 hora. La carga C se roció con nitrógeno durante 30 minutos, se añadió durante 30 minutos y se calentó a 70 °C durante 5 horas. La solución verde clara se vertió y el % de sólidos se verificó calentando la muestra a 110 °C durante 1 hora en un horno (45,69 % de sólidos). GPC en DMF como disolvente móvil: Mn 19289, Mw 31326, PDI 1,6.

Ejemplo 1D

Dilución directa del agua del copolímero de bloques hidrofílico/hidrofóbico

Carga A	Masa (g)
Ejemplo 1C	35
Dilaurato de dibutylestaño.	16
Ácido fórmico	0,57
Carga B	
Agua	267,1

Añadir la carga A en un matraz de fondo redondo de 4 bocas con condensador, agitador mecánico y embudo de adición. La reacción se calentó a 50 °C con agitación. La carga B se añadió durante 30 minutos a 50 °C. La solución se agitó a 50 °C durante 30 minutos y se vertió.

Ejemplo 2

Se preparó una molienda de pigmento en un vaso de precipitados de acero inoxidable de acuerdo con el siguiente procedimiento:

Descripción del elemento	Masa (g)
Thiocure petmp ¹	668,6
DISPERBYK-163 ²	7,5
>BYK-325 ²	7,5
acetato de n-butilo	71,6
Agitar con la cuchilla Cowles durante 5 minutos	
Mapico Black 845 ³	12,1
acetato de n-butilo	10,8
Agitar con la cuchilla Cowles durante 5 minutos	
Talcron MP 15-38 ⁴	417,5
Tioxide TR92 ³	33,4
acetato de n-butilo	71,6
Agitar con la cuchilla Cowles durante 20 minutos	
¹ Disponible en BRUNO BOCK Chemische Fabrik GmbH & Co. KG	
² Disponible en BYK USA Inc.	
³ Disponible en Huntsman	
⁴ Disponible en Barretts Minerals Inc.	

Luego, la dispersión se colocó en un Hockmeyer Micromill equipado con medios de molienda Zirconox 0,7-1,2 mm. Mientras se muele, se colocó hielo seco alrededor del recipiente para controlar la temperatura. La dispersión se molió hasta alcanzar un tamaño de partícula de 18-20 micrómetros. La mezcla se redujo luego con 220,4 g de acetato de n-butilo.

Ejemplo 3

Las formulaciones de ejemplo enumeradas en la tabla a continuación se combinaron y se controlaron para determinar la vida útil. La vida útil está determinada por el cambio de viscosidad a lo largo del tiempo en un viscosímetro CAP 2000 con un husillo n.º 1 configurado a 900 RPM a 25 °C. El tiempo que tarda la viscosidad en duplicar el de la viscosidad inicial se informa como vida útil. Las formulaciones seleccionadas también se probaron

para determinar las propiedades de secado y curado de la película. "Tiempo libre de pegajosidad" es la cantidad de tiempo requerido para que un recubrimiento alcance un nivel de sequedad, de tal manera que después de la aplicación y eliminación de una bola de algodón, no se transfieren fibras de algodón a la superficie de recubrimiento. Los dobles frotos MEK se indican como el número de frotos dobles, con un trapo empapado de metiletilcetona, requerido para disolver el recubrimiento de manera que el sustrato sea visible. Esta prueba se realizó 1 hora después de la adherencia y el número máximo de frotos dobles registrados es de 100. El Ejemplo 3A es un control que demuestra la preparación de una composición filmógena sin catalizador. El Ejemplo 3B es un ejemplo comparativo en el que la composición filmógena contiene catalizador libre y el Ejemplo 3C demuestra la preparación de una composición filmógena endurecible de acuerdo con la presente invención.

Fórmula	Fórmula en peso (g)		
	3A	3B	3C
Ejemplo 2	50	50	50
>SR399LV ¹	17,4	17,4	17,4
acetato de n-butilo	4,1	4,1	4,1
N, N-dimetiletanolamina	0	0,05	0
Ejemplo 1B	0	0	0,58 ²
Propiedades			
Vida útil (min)	45	15-30	30-45
Tiempo libre de pegajosidad (min)	>240	90-105	15-30
Frotos dobles MEK	n/a	100	100
¹ Acrilato penta-funcional disponible en SARTOMER ARKEMA			
² Cantidad igual de N,N-dimetiletanolamina en la fórmula 3B			

Las composiciones del Ejemplo 3A, 3B y 3C se aplicaron por pulverización con una pistola 3M Accu-Spray HG18 con una boquilla de 1,8 mm a los paneles de acero de rodillo en frío ACT (10,16 cm por 30,48 cm) con electrorecubrimiento ED6060 disponible en ACT Laboratories, Inc. Las composiciones se aplicaron en dos capas con un destello ambiental hasta que se secaron visiblemente entre capas. El objetivo fue un grosor de película seca de aproximadamente 2,5 a 3,5 mils (aproximadamente 64 a 89 micrómetros). Después de la aplicación del recubrimiento, se dejó que se produjera el curado en condiciones ambientales.

A partir de los datos anteriores se puede ver que la incorporación del Ejemplo 1B en la fórmula 3C proporciona una vida útil extendida en comparación con la fórmula 3B de catalizador libre, mientras que también tiene un tiempo libre de pegajosidad más rápido. Esta combinación de vida útil y tiempo libre de pegajosidad rápido es deseable.

Cada una de las características y ejemplos descritos anteriormente, y sus combinaciones, puede decirse que están incluidas por la presente invención. La presente invención está así referida a los siguientes aspectos no limitantes: en un primer aspecto, se proporciona una composición filmógena endurecible de la presente invención, que comprende: (a) un agente de curado que comprende grupos funcionales reactivos; (b) un compuesto filmógeno que comprende grupos funcionales reactivos con los grupos funcionales reactivos en (a); y (c) un componente catalizador añadido a la composición filmógena endurecible como una dispersión de micelas no reticuladas en una fase continua, en el que el componente catalizador comprende un compuesto catalizador contenido dentro o encapsulado por un vehículo y el compuesto catalizador y el vehículo forman juntos las micelas en la fase continua y en el que el vehículo comprende copolímeros de bloque que comprenden al menos un bloque hidrofóbico derivado de monómeros hidrofóbicos y al menos un bloque hidrofílico derivado de (1) monómeros hidrofílicos y/o (2) monómeros que contienen grupos que pueden hacerse hidrofílicos después de la polimerización.

En un segundo aspecto, se proporciona una composición filmógena endurecible de la presente invención, que comprende: (a) un agente de curado que comprende grupos funcionales reactivos; (b) un compuesto filmógeno que comprende grupos funcionales reactivos con los grupos funcionales reactivos en (a); y (c) un componente catalizador añadido a la composición filmógena endurecible como una dispersión de micelas en una fase continua, en el que el componente catalizador comprende un compuesto catalizador contenido dentro o encapsulado por un vehículo y el compuesto catalizador y el vehículo forman juntos las micelas en la fase continua, y en donde el vehículo comprende copolímeros de bloque que se preparan a través de un proceso de polimerización ATRP o NMP y que comprenden al menos un bloque hidrofóbico derivado de monómeros hidrofóbicos y al menos un bloque hidrofílico derivado de (1) monómeros hidrofílicos y/o (2) monómeros que contienen grupos que pueden hacerse hidrofílicos después de la polimerización.

En un tercer aspecto, en cualquiera de las composiciones de acuerdo con el primer o segundo aspecto descrito anteriormente, los bloques hidrofóbicos forman un núcleo de cada micela, los bloques hidrofílicos forman una cubierta de cada micela y la fase continua de la dispersión es acuosa y/o un disolvente polar.

En un cuarto aspecto, en cualquiera de las composiciones según el tercer aspecto anterior, el compuesto catalizador comprende uno o más de dilaurato de dibutilestaño, naftanato de calcio, naftanato de cesio, naftanato de cobalto,

diacetato de dibutilestaño, dioctoato de dibutilestaño, naftanato de dibutilestaño, etilhexanoato de bismuto, un carboxilato de circonio y acetilacetato de zinc.

5 En un quinto aspecto, en cualquiera de las composiciones de acuerdo con el primer o segundo aspecto descrito anteriormente, los bloques hidrofílicos forman un núcleo de cada micela, los bloques hidrofóbicos forman una cubierta de cada micela y la fase continua de la dispersión es no acuosa y no polar.

10 En un sexto aspecto, en cualquiera de las composiciones según el quinto aspecto anterior, el compuesto catalizador comprende uno o más de óxido de dibutilestaño, trietilamina, 1,4-diazabicyclo[2,2,2]octano, 1,8-diazabicyclo[5,4,0]undec-7-eno, N-etilmorfolina, ácido dodecibenceno sulfónico, dimetiletanolamina y trihidroxipropilfosfina.

15 En un séptimo aspecto, en cualquiera de las composiciones según cualquiera de los aspectos anteriores, los monómeros hidrofóbicos incluyen uno o más de (met)acrilato de n-butilo, (met)acrilato de isobutilo, (met)acrilato de laurilo, (met)acrilato de 2-etilhexilo, (met)acrilato de estearilo, estireno, (met)acrilato de isobornilo y (met)acrilato de ciclohexilo.

20 En un octavo aspecto, en cualquiera de las composiciones según cualquiera de los aspectos anteriores, los monómeros hidrofílicos o monómeros que contienen grupos que pueden hacerse hidrofílicos después de la polimerización incluyen uno o más de (met)acrilato de metoxipolietilenglicol, (met)acrilato de hidroxietilo, (met)acrilato de hidroxipropilo, (met)acrilato de 4-hidroxibutilo, aductos hidroxí funcionales de caprolactona, ácido (met)acrílico, ácido crotonico, ácido itacónico, ácido maleico, ácido fumárico, isopropil acrilamida, acrilato de metilo, acrilonitrilo y (met)acrilato de dimetilaminoetilo.

25 En un noveno aspecto, en cualquiera de las composiciones según cualquiera de los aspectos anteriores, el compuesto catalizador está presente en el componente catalizador (c) en una cantidad de 0,1 a 90 por ciento en peso, basado en el peso total de sólidos en el componente catalizador (c).

30 En un décimo aspecto, en cualquiera de las composiciones según cualquiera de los aspectos anteriores, la composición es una composición de dos envases, y el componente catalizador (c) está presente con el agente de curado (a) en un primer envase y/o con el compuesto filmógeno (b) en un segundo envase.

35 En un undécimo aspecto, en cualquiera de las composiciones según el primer aspecto anterior, el vehículo comprende copolímeros de bloque que se preparan a través de un proceso de polimerización RAFT.

En un duodécimo aspecto, en cualquiera de las composiciones de acuerdo con el segundo aspecto anterior, los copolímeros de bloque no están reticulados covalentemente en un microgel.

40 Mientras que se han descrito anteriormente aspectos particulares de la presente invención para fines ilustrativos, resultará evidente para los expertos en la técnica que se pueden realizar numerosas variaciones de los detalles de la presente invención sin alejarse de la invención tal como se define en las reivindicaciones adjuntas. Se entiende que, por lo tanto, que esta invención no se limita a los aspectos particulares divulgados, pero está destinado a cubrir modificaciones que están dentro del espíritu y alcance de la invención, según se define por las reivindicaciones adjuntas.

45

REIVINDICACIONES

1. Una composición filmógena endurecible que comprende:
- 5 (a) un agente de curado que comprende grupos funcionales reactivos;
 (b) un compuesto filmógeno que comprende grupos funcionales reactivos con los grupos funcionales reactivos en (a); y
 (c) un componente catalizador añadido a la composición filmógena endurecible como una dispersión de micelas no reticuladas en una fase continua, en donde el componente catalizador comprende un compuesto catalizador contenido dentro o encapsulado por un vehículo y el compuesto catalizador y el vehículo forman juntos las micelas en la fase continua y en donde el vehículo comprende copolímeros de bloque que comprenden al menos un bloque hidrofóbico derivado de monómeros hidrofóbicos y al menos un bloque hidrofílico derivado de (1) monómeros hidrofílicos y/o (2) monómeros que contienen grupos que pueden hacerse hidrofílicos después de la polimerización.
- 10 2. La composición filmógena endurecible de la reivindicación 1 en la que los copolímeros de bloque se preparan mediante un proceso de polimerización ATRP o NMP.
3. La composición filmógena endurecible de cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en la que los bloques hidrofóbicos forman un núcleo de cada micela, los bloques hidrofílicos forman una cubierta de cada micela y la fase continua de la dispersión es acuosa y/o un disolvente polar.
- 20 4. La composición filmógena endurecible de la reivindicación 3, en la que el compuesto catalizador comprende uno o más de dilaurato de dibutilestaño, naftanato de calcio, naftanato de cesio, naftanato de cobalto, diacetato de dibutilestaño, dioctoato de dibutilestaño, naftanato de dibutilestaño, etilhexanoato de bismuto, un carboxilato de circonio y acetilacetato de zinc.
- 25 5. La composición filmógena endurecible de cualquiera de las reivindicaciones 1 o 2, en la que los bloques hidrofílicos forman un núcleo de cada micela, los bloques hidrofóbicos forman una cubierta de cada micela y la fase continua de la dispersión es no acuosa y no polar.
- 30 6. La composición filmógena endurecible de la reivindicación 5, en la que el compuesto catalizador comprende uno o más de óxido de dibutilestaño, trietilamina, 1,4-diazabicyclo[2,2,2]octano, 1,8-diazabicyclo[5,4,0]undec-7-eno, N-etilmorfolina, ácido dodecibenceno sulfónico, dimetiletanolamina y trihidroxipropilfosfina.
- 35 7. La composición filmógena endurecible de cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en la que los monómeros hidrofóbicos incluyen uno o más de (met)acrilato de n-butilo, (met)acrilato de isobutilo, (met)acrilato de laurilo, (met)acrilato de 2-etilhexilo, (met)acrilato de estearilo, estireno, (met)acrilato de isobornilo y (met)acrilato de ciclohexilo.
- 40 8. La composición filmógena endurecible de cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en la que los monómeros hidrofílicos o monómeros que contienen grupos que pueden hacerse hidrofílicos después de la polimerización incluyen uno o más de (met)acrilato de metoxipolietilenglicol, (met)acrilato de hidroxietilo, (met)acrilato de hidroxipropilo, (met)acrilato de 4-hidroxibutilo, aductos hidroxí funcionales de caprolactona, ácido (met)acrílico, ácido crotónico, ácido itacónico, ácido maleico, ácido fumárico, isopropil acrilamida, acrilato de metilo, acrilonitrilo y (met)acrilato de dimetilaminoetilo.
- 45 9. La composición filmógena endurecible de cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en la que el compuesto catalizador está presente en el componente catalizador (c) en una cantidad del 0,1 al 90 por ciento en peso, basado en el peso total de sólidos en el componente catalizador (c).
- 50 10. La composición filmógena endurecible de cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde la composición es una composición de dos envases, y el componente catalizador (c) está presente con el agente de curado (a) en un primer envase y/o con el compuesto filmógeno (b) en un segundo envase.
- 55 11. La composición filmógena endurecible de la reivindicación 1, en la que el vehículo comprende copolímeros de bloque que se preparan a través de un proceso de polimerización RAFT.
- 60 12. La composición filmógena endurecible de la reivindicación 2, en la que los copolímeros de bloques no están reticulados covalentemente en un microgel.