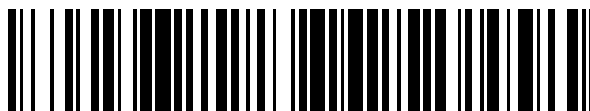


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 761 904**

51 Int. Cl.:

C09D 7/65 (2008.01)

B05D 7/00 (2006.01)

C08K 3/38 (2006.01)

C08K 5/00 (2006.01)

C08K 5/103 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **31.07.2007** **PCT/US2007/074803**

87 Fecha y número de publicación internacional: **21.02.2008** **WO08021712**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **31.07.2007** **E 07840594 (1)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **09.10.2019** **EP 2052041**

54 Título: **Composites multicapa formados a partir de composiciones que tienen adhesión mejorada**

30 Prioridad:

18.08.2006 US 465624

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

21.05.2020

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

ANDERSON, LAWRENCE G.;
MOROW, KAREN A.;
VALENTA, JANE N. y
SWARUP, SHANTI

74 Agente/Representante:

VALLEJO LÓPEZ, Juan Pedro

ES 2 761 904 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

Composites multicapa formados a partir de composiciones que tienen adhesión mejorada

5 **Campo de la invención**

La presente invención se refiere a compuestos multicapa de dos o más capas poliméricas, al menos una de los cuales está formada a partir de una composición termoestable. El composite comprende al menos una primera capa polimérica formada sobre un sustrato y una segunda polimérica formada sobre al menos una porción de la primera capa polimérica. La presente invención también se refiere a composiciones de revestimiento termoestable usadas para formar los compuestos multicapa y que mejoran la adhesión entre capas de los composites multicapa.

Antecedentes de la invención

Los sistemas de revestimiento de color más barniz que implican la aplicación de una capa base coloreada o pigmentada a un sustrato seguido de la aplicación de un revestimiento transparente sobre el revestimiento base se han vuelto cada vez más populares como acabados originales para una serie de productos de consumo que incluyen, por ejemplo, vehículos automotores. Los sistemas de revestimiento color más barniz tienen excelentes propiedades de apariencia tales como brillo y distinción de imagen, debido en gran parte al revestimiento transparente. Tales sistemas de revestimiento color más barniz se han vuelto populares para su uso con vehículos automotrices, aplicaciones aeroespaciales, revestimientos de suelos tales como baldosas cerámicas y suelos de madera, revestimientos de embalaje y similares.

Un sistema de revestimiento automotriz típico puede incluir la aplicación secuencial de una imprimación de electrodeposición, una imprimación-superficie, un color que proporciona una capa base y una capa superior transparente. También, revestimientos o capas adhesivas, por ejemplo, adhesivos para parabrisas, adhesivos para embellecedores y molduras y adhesivos estructurales a veces se aplican a las capas superiores curadas. Al fabricar estos revestimientos de composite multicapa, es necesario que las diversas capas tengan una adhesión entre capas aceptable.

En las líneas de revestimiento de automóviles comerciales durante la aplicación del sistema de revestimiento, ciertas partes de la línea pueden experimentar problemas ocasionales de proceso, por ejemplo, donde el aplicador de capa de color funciona mal o falla el horno de curado cuando las temperaturas están fuera de las especificaciones. En estos casos donde el sistema de aplicación de revestimiento transparente no funciona correctamente, algunos fabricantes de automóviles pueden optar por curar completamente el revestimiento de color aplicado y después volver a aplicar el revestimiento de color sobre el revestimiento de color completamente curado antes de la aplicación del revestimiento transparente. En dichas situaciones, el revestimiento de color completamente curado puede tener una pobre adhesión entre revestimientos con el revestimiento de color aplicado posteriormente, a pesar de que las composiciones pueden ser las mismas.

Además, durante el proceso de montaje, el revestimiento color más barniz aplicado puede incluir defectos superficiales en la superficie del revestimiento transparente que requieren reparación. Algunos fabricantes de automóviles pueden optar por retirar el defecto y revestir de nuevo el área de reparación con la misma composición de revestimiento transparente. En este caso, el revestimiento transparente curado debe tener una excelente adhesión entre revestimientos al revestimiento transparente aplicado posteriormente. Se sabe, sin embargo, que algunos revestimientos transparentes cuando se curan tienen una mala adhesión entre revestimientos con el revestimiento transparente de reparación aplicado posteriormente.

También, los parabrisas y otros artículos tales como molduras de embellecedores generalmente se adhieren a la carrocería de un vehículo con un material adhesivo, normalmente un material curado con humedad que contiene polímeros que contienen grupos isocianato. Las Normativas de Seguridad para Vehículos Motorizados (MVSS) requieren que estos adhesivos tengan una adhesión completa tanto al parabrisas como al sustrato revestido al que se aplican. Estos productos adhesivos se adhieren bien a muchas composiciones de revestimiento superior curadas usadas para revestir vehículos tales como automóviles. Se sabe, sin embargo, que estos materiales adhesivos a menudo no se adhieren completamente a algunos revestimientos superiores, por ejemplo, aquellos formados a partir de composiciones de revestimiento a base de polímeros que contienen carbamato y/o urea. Esto necesita la aplicación de un revestimiento de imprimación a los revestimientos superiores a base de carbamato y/o urea curados antes de la aplicación del adhesivo para parabrisas para garantizar el cumplimiento de las Normativas de Seguridad para Vehículos Motorizados mencionadas anteriormente. El uso de tales revestimientos de imprimación ha demostrado ser eficaz, pero la aplicación de revestimiento de imprimación añade una etapa adicional y costosa a los procesos de instalación de parabrisas y/o embellecedores.

En vista de lo anterior, existe una necesidad en la industria del revestimiento de composiciones de revestimiento que tengan propiedades mejoradas de adhesión entre revestimientos entre o capas.

Ahora se ha descubierto que ciertos agentes promotores de adhesión que tienen propiedades tensioactivas de tal

manera que el parámetro de solubilidad de la composición de revestimiento que contiene el agente promotor de adhesión es suficientemente diferente de aquel de una composición de revestimiento análoga que no contiene el agente promotor de adhesión; el agente promotor de la adhesión se divide en la región superficial del revestimiento resultante. Esto puede dar como resultado una concentración del agente promotor de la adhesión en la región superficial que es mayor de la concentración en la región interior o en masa de la capa de revestimiento. Este efecto de partición del agente promotor de la adhesión puede aumentar significativamente su efecto al promover la adhesión de la capa de revestimiento que contiene el agente promotor de la adhesión a una capa de revestimiento aplicada posteriormente, así como al sustrato al que se aplica.

Los documentos WO 03/011986 A y WO 03/011583 A desvelan ambos un agente promotor de la adhesión que comprende un compuesto que contiene boro. El compuesto que contiene boro puede formarse haciendo reaccionar ácido bórico con un polímero que contiene poliol. Dicho agente promotor de la adhesión se usa en una composición termoestable formada a partir de un polímero que comprende grupos funcionales reactivos y un agente de curado y/o en un revestimiento multicapa.

Sumario de la invención

La presente invención se dirige a una composición termoestable que comprende:

- (a) un polímero formador de película que tiene grupos funcionales reactivos,
 - (b) un agente de curado que tiene grupos funcionales reactivos con los grupos funcionales de (a),
 - (c) un agente promotor de la adhesión siendo el producto de reacción de:
 - (i) ácido bórico o un equivalente del mismo seleccionado de compuestos que contienen boro que se hidroliza en medios acuosos para formar ácido bórico, y
 - (ii) un éster que tiene dos o más grupos hidroxilo terminales que se prepara a partir de la condensación de ácidos policarboxílicos o equivalentes de los mismos seleccionados de anhídridos y ésteres metílicos de los ácidos y polioles polihídricos, al menos una parte del mismo es un 1,3-poliol;
- siendo la relación equivalente de ácido bórico o equivalente del mismo a hidroxilo mayor de 0,1:1 y la relación equivalente de 1,3-poliol a ácido policarboxílico o equivalente del mismo mayor de 2:1.

La presente invención también se dirige a un composite multicapa de dos o más capas poliméricas al menos una de las cuales está formada a partir de una composición termoestable, comprendiendo el material de composite una primera capa polimérica formada sobre un sustrato y una segunda capa polimérica formada sobre al menos una porción de la primera capa polimérica, que comprende la inclusión en una o ambas capas poliméricas en una cantidad suficiente para mejorar la adhesión entre capas entre la primera y la segunda capa polimérica y en donde el agente promotor de la adhesión es el producto de reacción de:

- (i) ácido bórico o un equivalente del mismo seleccionado de compuestos que contienen boro que se hidroliza en medios acuosos para formar ácido bórico, y
 - (ii) un éster que tiene dos o más grupos hidroxilo terminales que se prepara a partir de la condensación de ácidos policarboxílicos o equivalentes de los mismos seleccionados de anhídridos y ésteres metílicos de los ácidos y polioles polihídricos, al menos una parte del mismo es un 1,3-poliol;
- siendo la relación equivalente de ácido bórico o equivalente del mismo a hidroxilo mayor de 0,1:1 y la relación equivalente de 1,3-poliol a ácido policarboxílico o equivalente del mismo mayor de 2:1.

Descripción detallada de las realizaciones preferidas

A diferencia de en los ejemplos operativos, o donde se indique lo contrario, ha de entenderse que todos los números que expresan cantidades de ingredientes, condiciones de reacción etcétera usados en la memoria descriptiva y en las reivindicaciones estando modificados en todos los casos por el término "aproximadamente". En consecuencia, a menos que se indique lo contrario, los parámetros numéricos expuestos en la siguiente memoria descriptiva y las reivindicaciones adjuntas son aproximaciones que pueden variar dependiendo de las propiedades deseadas que se busca obtener mediante la presente invención. Como mínimo, y no en un intento de limitar la aplicación del alcance de las reivindicaciones, cada parámetro numérico debe interpretarse al menos a la luz del número de dígitos significativos informados y mediante la aplicación de técnicas de redondeo habituales.

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 informan de la forma más precisa posible. Cualquier valor numérico, sin embargo, contiene inherentemente algunos errores que son necesariamente el resultado de la desviación típica que se encuentra en sus respectivas mediciones de ensayo.

También, debe entenderse que 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, esto es, que tiene un

valor mínimo igual a o mayor de 1 y un valor máximo igual a o menor que 10.

Como se usa en el presente documento, en la memoria descriptiva y en las reivindicaciones, por "equivalentes de ácido bórico" se entiende cualquiera de los numerosos compuestos que contienen boro que pueden hidrolizarse en medios acuosos para formar ácido bórico. Los ejemplos específicos, pero no limitantes de equivalentes de ácido bórico incluyen óxidos de boro, por ejemplo, B_2O_3 ; los ésteres de ácido bórico tales como aquellos obtenidos por reacción del ácido bórico con un alcohol o fenol, por ejemplo, borato de trimetilo, borato de trietilo y borato de trifenilo.

Los ejemplos no limitantes adicionales de equivalentes de ácido bórico pueden incluir, otros boratos que contienen amino y sales de aminas terciarias de ácido bórico. Tales compuestos que contienen boro incluyen, pero no se limitan a, 2-(beta-dimetilaminoisopropoxi)-4,5-dimetil-1,3,2-dioxaborolano y 2-(beta-dietilaminoetoxi)-4,4,6-trimetil-1,3,2-dioxaborinano.

Los equivalentes de ácido bórico también pueden incluir sales metálicas de ácido bórico (es decir, boratos metálicos) siempre que dichos boratos metálicos puedan disociarse fácilmente en medios acuosos para formar ácido bórico. Algunos ejemplos adecuados de boratos metálicos incluyen, por ejemplo, borato de calcio, boratos de potasio tales como metaborato de potasio y tetraborato de potasio.

El éster para su uso en la presente invención es un poliéster que tiene dos o más grupos hidroxilo terminales que derivan de hacer reaccionar un mono o poliácido con un poliol, al menos una porción del cual es un 1,3-poliol.

Los poliésteres pueden prepararse de forma conocida por medio de condensación de alcoholes polihídricos y ácidos policarboxílicos. Los ácidos policarboxílicos adecuados incluyen aquellos que contienen de 4 a 40 átomos de carbono contiguos y de 2 a 3 grupos de ácido carboxílico. Algunos ejemplos no limitantes incluyen ácido succínico, ácido adípico, ácido azelaico, ácido sebáico, ácido maleico, ácido fumárico, ácido ciclohexan dicarboxílico, ácido ftálico, ácido tetrahidroftálico, ácido hexahidroftálico y ácido trimelítico y ácidos carboxílicos grasos tales como aquellos disponibles como EMPOL 1008, EMPOL 1010 y PRIPOL 1013. Además de los ácidos policarboxílicos mencionados anteriormente, pueden usarse equivalentes funcionales de los ácidos tales como anhídridos donde existen o pueden usarse ésteres alquílicos inferiores de los ácidos tales como ésteres metílicos.

Los polioles que pueden emplearse en la presente invención pueden incluir alquilen polioles que contienen de 2-16 átomos de carbono, tales como pero no limitado a etilenglicol, dietilenglicol, neopentil glicol, 1,4-butanodiol y 1,6-hexanodiol. Al menos una porción del poliol es un 1,3-poliol tales como trimetilolpropano, pentaeritritol, ditrimetilolpropano y dipentaeritritol.

La reacción de esterificación se lleva a cabo de acuerdo con técnicas que son bien conocidas por los expertos en la materia de la química de polímeros y no se cree que sea necesaria una discusión detallada. En general, la reacción puede llevarse a cabo combinando los ingredientes y calentando a una temperatura de aproximadamente 160 °C a aproximadamente 230 °C. Algunos detalles adicionales del proceso de esterificación se desvelan en la patente de EE.UU. N.º 5.468.802 en la columna 3, líneas 4-20 y 39-45.

El éster y el ácido bórico o su equivalente pueden hacerse reaccionar en condiciones de reacción de condensación bien conocidas en la técnica. Por ejemplo, mezclando ácido bórico o un equivalente de ácido bórico con un poliéster hidroxilo funcional y eliminando agua por destilación, ya sea directamente o en combinación con un disolvente. Pueden encontrarse otros métodos para preparar ésteres de ácido bórico en la "Encyclopedia of Chemical Technology" de Kirk-Othmer, 4ª edición, Vol. 4, p 416; John Wiley and Sons; 1992.

La cantidad de ácido bórico o su equivalente del mismo a hidroxilo, sobre una base equivalente, es mayor de 0,1:1, o al menos 0,2:1, o de 0,3 a 1,25:1. Las relaciones equivalentes menores de 0,2:1 pueden resultar en una pobre adhesión entre revestimientos. Pueden usarse relaciones mayores que 1,25:1 pero no se han observado beneficios adicionales en proporciones tan altas.

Las cantidades relativas de poliol y ácido que se usan para formar el éster están en una relación equivalente de hidroxilo a ácido mayor de 2:1 o al menos 3:1. Si la relación equivalente de 1,3-poliol a ácido es 2:1 o menos, la adhesión entre revestimientos puede ser pobre.

Aunque no se pretende quedar ligado a teoría alguna, se cree que el poliéster es un agente tensioactivo que hace que el boro migre a las regiones superficiales de la capa polimérica en donde está contenido el promotor de adhesión y donde el promotor de adhesión es más eficaz para promover la adhesión entre capas. Se cree además que el uso de ácido bórico sin el poliéster no es tan eficaz como un promotor de adhesión.

En una realización, la presente invención se dirige a un composite multicapa de dos o más capas poliméricas al menos una de las cuales está formada a partir de una composición termoestable. El composite comprende una primera capa polimérica formada sobre un sustrato y una segunda capa polimérica sobre al menos una porción de dicha primera capa polimérica, en donde en ausencia del promotor de adhesión, la primera capa polimérica y la segunda capa polimérica tienen una pobre adhesión entre capas. La inclusión del agente promotor de la adhesión en una o ambas

primera y segunda capas poliméricas en una cantidad suficiente mejora la adhesión entre capas de la primera y segunda capas poliméricas.

5 En una realización no limitante, la primera capa polimérica puede comprender un revestimiento de imprimación de superficie y la segunda capa polimérica puede comprender un revestimiento base que mejora el color al que posteriormente se le ha aplicado un revestimiento superior transparente. En otra realización, la primera capa polimérica puede comprender un revestimiento de imprimación electrodepositable y la segunda capa polimérica puede comprender un revestimiento de imprimación-superficie al que posteriormente se le ha aplicado un monorevestimiento que mejora la apariencia o un sistema de revestimiento de color más barniz. En una realización adicional, la primera
10 capa polimérica puede comprender revestimiento transparente (tal como el revestimiento transparente en un sistema de revestimiento de color más barniz) y la segunda capa polimérica puede comprender un revestimiento transparente de reparación o puede comprender una capa adhesiva tal como, pero no limitada a adhesivo para el parabrisas que se aplica a una parte (como el perímetro) del revestimiento transparente.

15 El sustrato sobre el cual se ha formado la primera capa polimérica puede incluir diversos materiales conocidos. Los ejemplos no limitantes pueden incluir un sustrato metálico o elastomérico. En una realización de la presente invención, la primera capa polimérica puede comprender un revestimiento de imprimación electrodepositable aplicado a un sustrato metálico. En otra realización, el sustrato puede comprender un sustrato metálico que tiene una capa de imprimación electrodepositable depositada sobre el mismo y opcionalmente un revestimiento de imprimación-superficie depositado sobre la imprimación electrodepositable. En este caso, la primera capa polimérica puede comprender, por ejemplo, una capa base pigmentada depositada sobre la imprimación electrodepositada o la
20 imprimación-superficie y la segunda capa polimérica puede comprender un revestimiento transparente sustancialmente libre de pigmento formada sobre la capa base pigmentada.

25 En una realización de la presente invención, el sustrato puede comprender un sustrato metálico. Los ejemplos de sustratos metálicos adecuados pueden incluir metales ferrosos y metales no ferrosos. Los metales ferrosos adecuados incluyen hierro, acero y aleaciones de los mismos. Los ejemplos no limitantes de materiales de acero útiles incluyen acero laminado en frío, acero galvanizado (revestido con cinc), acero electrogalvanizado, acero inoxidable, acero decapado, aleaciones de cinc-aluminio revestidas sobre acero GALVANNEAL®, GALVALUME® y GALVAN® y
30 combinaciones de los mismos. Los metales no ferrosos útiles incluyen aluminio, cinc, magnesio y aleaciones de los mismos. También pueden usarse combinaciones o composites de metales ferrosos y no ferrosos.

En otra realización de la presente invención, el sustrato puede comprender un sustrato elastomérico. Los sustratos elastoméricos adecuados pueden incluir cualquiera de los materiales sintéticos termoplásticos o termoestables bien conocidos en la técnica. Algunos ejemplos no limitantes de materiales de sustrato elastoméricos flexibles adecuados incluyen polietileno, polipropileno, poliolefina termoplástica ("TPO"), copolímeros de acrilonitrilo-butadieno-estireno ("ABS"), caucho de terpolímero de etileno propileno dieno ("EPDM"), poliuretano moldeado inyectado por reacción ("RIM") y poliuretano termoplástico ("TPU").
35

40 Cuando los sustratos se usan como componentes para fabricar vehículos automotores (incluyendo, pero no limitado a, automóviles, camiones y tractores) pueden tener cualquier forma y pueden seleccionarse de los sustratos metálicos y/o flexibles descritos anteriormente. Las formas típicas de los componentes del cuerpo del automóvil pueden incluir molduras laterales del cuerpo, parachoques, paragolpes, capós y embellecedores para vehículos automotores.

45 En ausencia del agente promotor de la adhesión, la primera capa polimérica y dicha segunda capa polimérica pueden tener una pobre adhesión entre capas. Esto es, en ausencia de un compuesto que contenga boro presente en cualquiera de la primera capa polimérica o la segunda capa polimérica, las dos capas tienen una pobre adhesión entre capas (es decir, entre revestimientos). Como se usa en el presente documento, por "mala adhesión entre capas" se entiende que la segunda capa polimérica tendrá deslaminación o pérdida de adhesión de la primera capa polimérica
50 suficiente para recibir una calificación de 3 o inferior, como se determina de acuerdo con ASTM-D 3359-97, procedimiento B, usando la escala de calificación especificada en el mismo.

En una realización de la presente invención, puede incluirse un agente promotor de la adhesión en una o ambas de la primera capa polimérica y la segunda capa polimérica en una cantidad suficiente para mejorar la adhesión entre capas
55 de la primera capa polimérica y la segunda capa polimérica. El promotor de adhesión puede estar presente solo en la primera capa polimérica, solo en la segunda capa polimérica o, como alternativa, tanto en la primera capa polimérica como en la segunda capa polimérica.

60 En realizaciones adicionales, el promotor de adhesión, por ejemplo, un compuesto que contiene boro, puede estar presente en cualquiera de las capas poliméricas que comprenden el sustrato sobre al menos una porción de la cual se forma la primera capa polimérica, así como cualquiera de las capas poliméricas que pueden formarse posteriormente sobre al menos una porción de la segunda capa polimérica.

65 Al menos una de las capas poliméricas primera y segunda se forma a partir de una composición termoestable.

En una realización de la presente invención, tanto la primera capa polimérica como la segunda capa polimérica se

forman a partir de una composición termoestable. En otra realización, la composición termoestable comprende una composición de revestimiento curable como se describe a continuación.

Como se usa en el presente documento, por "composición termoestable" se entiende una que se establece irreversiblemente tras curar o reticular, en donde las cadenas poliméricas de los componentes poliméricos se unen entre sí por medio de enlaces covalentes. Esta propiedad generalmente se asocia a una reacción de reticulación de los componentes de la composición a menudo inducida por calor o radiación.

En la presente invención, las composiciones termoestables, por ejemplo, las composiciones de revestimiento curables comprenden (A) un polímero formador de película que comprende grupos funcionales reactivos, (B) un agente de curado que tiene grupos funcionales reactivos con los grupos funcionales de (A), y (C) el agente promotor de la adhesión.

En realizaciones no limitantes alternativas, el promotor de adhesión puede estar presente en la composición en una cantidad suficiente para proporcionar un contenido de boro de al menos el 0,001 por ciento en peso, o al menos el 0,025 por ciento en peso, o al menos el 0,05 por ciento en peso, o al menos el 0,10 por ciento en peso, basándose en el peso total de los sólidos de resina presentes en la composición. En realizaciones adicionales, el promotor de adhesión está presente en cantidades del 30 por ciento en peso o menos, o cantidades de menos del 25 por ciento en peso, o menos del 15 por ciento en peso basado en el peso total de los sólidos de resina.

El polímero formador de película puede seleccionarse de polímeros de poliéter, polímeros de poliéster, polímeros acrílicos, polímeros basados en silicio, polímeros de poliepóxido, polímeros de poliuretano y combinaciones de los mismos.

El polímero formador de película tiene un grupo funcional reactivo que puede seleccionarse de hidroxilo, ácido carboxílico, isocianato, isocianato bloqueado, aminas primarias, amina secundaria, amida, carbamato, urea, epoxi y mezclas compatibles de los mismos.

Por "mezclas compatibles de los mismos" se entiende grupos funcionales que no reaccionarán entre sí a temperatura ambiente. Por ejemplo, los grupos hidroxilo e isocianato libre no serían una mezcla compatible. Sin embargo, hidroxilo y carbamato sería una mezcla compatible.

Los polímeros formadores de película adecuados para su uso como el polímero formador de película que contiene un grupo funcional reactivo (A) en la presente invención pueden incluir cualquiera de diversos polímeros funcionales conocidos en la técnica. Los ejemplos no limitantes pueden incluir, pero no se limitan a, polímeros que contienen grupos hidroxilo tales como polioles acrílicos, polioles de poliéster, polioles de poliuretano, polioles de poliéter y sus mezclas. En una realización de la presente invención, el polímero formador de película puede ser un poliol acrílico que tiene un peso equivalente de hidroxilo de 100 a 1000 gramos por equivalente sólido, o 150 a 500 gramos por equivalente sólido.

Los polímeros acrílicos que contienen grupos hidroxilo y/o grupos carboxilo adecuados pueden prepararse usando métodos convencionales conocidos en la técnica. En una realización, estos polímeros pueden prepararse a partir de monómeros etilénicamente insaturados polimerizables y pueden ser copolímeros de ácido (met)acrílico y/o ésteres de hidroxilalquilo de ácido (met)acrílico con uno o más monómeros etilénicamente insaturados polimerizables tales como ésteres alquílicos de ácido (met)acrílico incluyendo (met)acrilato de metilo, (met)acrilato de etilo, (met)acrilato de butilo y hexilacrilato de 2-etilo, y compuestos aromáticos de vinilo tales como estireno, alfa-metilestireno y vinil tolueno. Como se usa en el presente documento, "(met)acrilato" y términos similares pretenden incluir tanto acrilatos como metacrilatos.

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

Los grupos funcionales epoxi pueden incorporarse al polímero preparado a partir de monómeros etilénicamente insaturados polimerizables copolimerizando monómeros que contienen grupos oxirano, por ejemplo (met)acrilato de glicidilo y alil glicidil éter, con otros monómeros polimerizables etilénicamente insaturados, tales como aquellos analizados anteriormente. La preparación de tales polímeros acrílicos con funcionalidad epoxi se describe en detalle

en la Patente de EE.UU. N.º 4.001.156 en las columnas 3 a 6.

Los grupos funcionales carbamato pueden incorporarse al polímero preparado a partir de monómeros etilénicamente insaturados polimerizables copolimerizando, por ejemplo, los monómeros etilénicamente insaturados descritos anteriormente con un monómero de vinilo carbamato funcional tal como un éster alquílico carbamato funcional de ácido metacrílico. Los ésteres de alquilo carbamato funcionales útiles pueden prepararse haciendo reaccionar, por ejemplo, un carbamato de hidroxialquilo, tales como el producto de reacción de amoniaco y carbonato de etileno o carbonato de propileno, con anhídrido metacrílico. Otros monómeros de vinilo carbamato funcionales útiles incluyen, por ejemplo, el producto de reacción del metacrilato de hidroxietilo, diisocianato de isoforona y carbamato de hidroxipropilo; o el producto de reacción de metacrilato de hidroxipropilo, diisocianato de isoforona y metanol. Pueden usarse todavía otros monómeros de vinilo carbamato funcionales, tales como el producto de reacción de ácido isocianico (HNCO) con un monómero acrílico o metacrílico hidroxilo funcional tales como acrilato de hidroxietilo y aquellos descritos en la Patente de EE.UU. N.º 3.479.328.

Los grupos carbamato funcionales también pueden incorporarse en el polímero acrílico haciendo reaccionar un polímero acrílico hidroxilo funcional con un carbamato de alquilo de bajo peso molecular tales como carbamato de metilo. Los grupos carbamato colgantes también pueden incorporarse al polímero acrílico mediante una reacción de "transcarbamoilación" en donde un polímero acrílico hidroxilo funcional se hace reaccionar con un carbamato de bajo peso molecular derivado de un alcohol o un glicol éter. Los grupos carbamato intercambian con los grupos hidroxilo produciendo el polímero acrílico funcional carbamato y el alcohol o glicol éter original. También, los polímeros acrílicos con funcionalidad hidroxilo pueden hacerse reaccionar con ácido isocianico para proporcionar grupos carbamato colgantes. Igualmente, los polímeros acrílicos con funcionalidad hidroxilo pueden hacerse reaccionar con urea para proporcionar grupos carbamato colgantes.

Los polímeros preparados a partir de monómeros etilénicamente insaturados polimerizables pueden prepararse mediante técnicas de polimerización en solución, que son bien conocidas por aquellos expertos en la materia, en presencia de catalizadores adecuados, tales como peróxidos orgánicos o compuestos azo, por ejemplo, peróxido de benzoilo o N,N-azobis(isobutilonitrilo). La polimerización puede llevarse a cabo en una solución orgánica en donde los monómeros son solubles mediante técnicas convencionales en la técnica. En otras realizaciones, estos polímeros pueden prepararse mediante emulsión acuosa o técnicas de polimerización en dispersión que son bien conocidas en la técnica. La proporción de reactivos y las condiciones de reacción se seleccionan para dar como resultado un polímero acrílico con la funcionalidad colgante deseada.

En una realización de la presente invención, el polímero de poliéster puede usarse en las composiciones de revestimiento de la invención como el polímero formador de película. Los polímeros de poliéster adecuados pueden incluir los productos de condensación de alcoholes polihídricos y ácidos policarboxílicos. Algunos ejemplos no limitantes de alcoholes polihídricos pueden incluir etilenglicol, neopentil glicol, trimetilol propano, pentaeritritol y mezclas de los mismos. Algunos ejemplos no limitantes de ácidos policarboxílicos pueden incluir ácido adípico, ácido 1,4-ciclohexil dicarboxílico, ácido hexahidroftálico y mezclas de los mismos. Además de los ácidos policarboxílicos mencionados anteriormente, pueden usarse equivalentes funcionales de los ácidos tales como anhídridos donde existen o pueden usarse ésteres alquílicos inferiores de los ácidos tales como los ésteres metílicos. Además, pueden usarse pequeñas cantidades de ácidos monocarboxílicos tales como el ácido esteárico. La proporción de reactivos y las condiciones de reacción se seleccionan para dar como resultado un polímero de poliéster con la funcionalidad colgante deseada, es decir, funcionalidad carboxilo o hidroxilo.

En una realización no limitante, los poliésteres que contienen grupos hidroxilo pueden prepararse haciendo reaccionar un anhídrido de un ácido dicarboxílico tales como anhídrido hexahidroftálico, con un diol tales como neopentilglicol en una relación molar 1:2. Donde se desee potenciar el secado al aire, pueden usarse ácidos grasos de aceite de secado adecuados e incluyen los derivados de aceite de linaza, aceite de soja, aceite de resina, aceite de ricino deshidratado o aceite de tung.

Los poliésteres funcionales de carbamato pueden prepararse usando métodos convencionales conocidos en la técnica. En una realización, estos poliésteres pueden prepararse formando primero un carbamato de hidroxialquilo que pueda hacerse reaccionar con los poliácidos y polioles utilizados en la formación del poliéster. En realizaciones alternativas, los grupos funcionales carbamato terminales pueden incorporarse al poliéster haciendo reaccionar ácido isocianico con un poliéster hidroxifuncional o haciendo reaccionar un poliéster de hidroxilo con una urea, mediante una reacción de transcarbamoilación. Los ejemplos no limitantes de preparaciones de poliésteres que contienen grupos funcionales carbamato adecuados pueden incluir los descritos en la Patente de EE.UU. N.º 5.593.733 en la columna 2, línea 40 a la columna 4, línea 9.

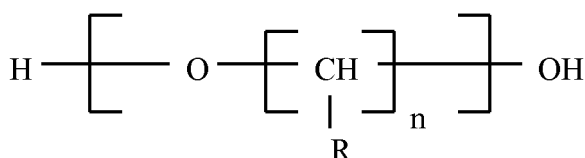
En una realización de la presente invención, los polímeros de poliuretano que contienen grupos isocianato o hidroxilo terminales pueden usarse como el polímero (d) en las composiciones de revestimiento de la presente invención. Pueden usar polioles de poliuretano o poliuretanos terminados en NCO. Estos materiales pueden prepararse haciendo reaccionar polioles que incluyen polioles poliméricos con poliisocianatos. También pueden usarse poliureas que contienen isocianato terminal o grupos de amina primaria y/o secundaria. Estos materiales pueden prepararse haciendo reaccionar poliaminas que incluyen poliaminas poliméricas con poliisocianatos. La relación equivalente de

hidroxilo/isocianato o amina/isocianato puede ajustarse y las condiciones de reacción se seleccionan para obtener los grupos terminales deseados. Los ejemplos no limitantes de poliisocianatos adecuados pueden incluir aquellos descritos en la Patente de EE.UU. N.º 4.046.729 en la columna 5, línea 26 a la columna 6, línea 28. Entre los ejemplos no limitantes de polioles adecuados se incluyen los descritos en la Patente de EE.UU. N.º 4.046.729 en la columna 7, línea 52 a la columna 10, línea 35. Entre los ejemplos no limitantes de polioles adecuados se incluyen aquellos descritos en la Patente de EE.UU. N.º 4.046.729 en la columna 6, línea 61 a la columna 7, línea 32 y en la patente de EE.UU. N.º 3.799.854 en la columna 3, líneas 13 a 50.

Los grupos carbamato funcionales pueden introducirse en los polímeros de poliuretano mediante diversos métodos conocidos en la técnica. En una realización, el poliisocianato puede hacerse reaccionar con poliéster que tiene funcionalidad hidroxilo y que contiene grupos carbamato colgantes. En otra realización, el poliuretano puede prepararse haciendo reaccionar poliisocianato con poliéster poliol e carbamato de hidroxialquilo o ácido isocianico como reactivos separados. Los ejemplos no limitantes de poliisocianatos adecuados pueden incluir pero no se limitan a isocianatos aromáticos, tales como diisocianato de 4,4'-difenilmetano, diisocianato de 1,3-fenileno y diisocianato de tolueno y poliisocianatos alifáticos, tales como diisocianato de 1,4-tetrametileno y diisocianato de 1,6-hexametileno. En una realización, pueden emplearse diisocianatos cicloalifáticos, tales como diisocianato de 1,4-ciclohexilo y diisocianato de isoforona.

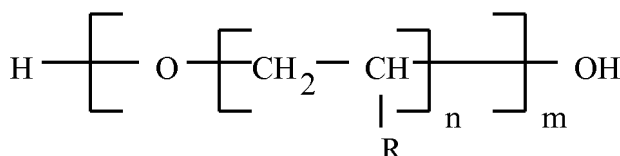
Los ejemplos no limitantes de polioles de poliéter adecuados pueden incluir polioles de éter de polialquileno tales como aquellos que tienen las siguientes fórmulas estructurales (VII) o (VIII):

(VII)



o

(VIII)



en donde el sustituyente R es hidrógeno o un grupo alquilo inferior que contiene de 1 a 5 átomos de carbono que incluye sustituyentes mixtos y n tiene un valor que varía de 2 a 6 y m tiene un valor que varía de 8 a 100 o más. En una realización, el poliol de éter de polialquileno puede incluir poli(oxitetrametileno)glicol, poli(oxitetraetileno)glicol, poli(oxi-1,2-propileno)glicol, poli(oxi-1,2-butileno)glicol y mezclas de los mismos.

En una realización, los polioles de poliéter pueden formarse a partir de la oxialquilación de diversos polioles. Algunos ejemplos no limitantes de polioles adecuados pueden incluir glicoles tales como etilenglicol, 1,6-hexanodiol, Bisfenol A y similares, u otros polioles superiores tales como trimetilolpropano, pentaeritritol y similares. Los polioles de mayor funcionalidad que pueden utilizarse como se indica pueden prepararse mediante métodos convencionales conocidos en la técnica, por ejemplo, mediante la oxialquilación de compuestos tales como sacarosa o sorbitol. En una realización, el método de oxialquilación puede incluir 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 ejemplos específicos de poliéteres pueden incluir aquellos vendidos bajo los nombres TERATHANE y TERACOL, disponibles de E. I. Du Pont de Nemours and Company, Inc.

En realizaciones alternativas, los polímeros que tienen grupos funcionales reactivos que son útiles en las composiciones de revestimiento de la presente invención tienen un peso molecular promedio en peso (Pm) que varía de 1000 a 20.000 o de 1500 a 15.000 o de 2000 a 12.000 según se determina por cromatografía de permeación en gel usando un patrón de poliestireno.

En realizaciones adicionales, pueden emplearse polímeros que contienen grupos funcionales hidroxilo y/o carbamato.

En otra realización, pueden usarse poliepóxidos tales como aquellos que se describen a continuación con referencia al agente de curado (B).

En realizaciones alternativas, el polímero que tiene grupos funcionales reactivos puede estar presente en las composiciones termoendurecibles en una cantidad de al menos un 20 por ciento en peso, o al menos un 30 por ciento en peso, o al menos un 40 por ciento en peso basado en el peso del total de sólidos de resina en la composición de revestimiento. En realizaciones adicionales, el polímero que tiene grupos funcionales reactivos puede estar presente en las composiciones termoendurecibles de la presente invención en una cantidad del 80 por ciento o menos en peso, o del 70 por ciento o menos en peso, o del 60 por ciento o menos en peso basado en el peso del total de sólidos de resina en la composición de revestimiento. La cantidad de polímero que tiene grupos funcionales reactivos presentes en las composiciones termoestables de la presente invención puede variar entre cualquier combinación de estos valores incluyendo los valores mencionados.

El agente de curado para su uso en la presente invención tiene grupos funcionales reactivos con los grupos funcionales del polímero formador de película.

El agente de curado puede seleccionarse de una amplia diversidad de materiales conocidos en la técnica. Algunos ejemplos no limitantes pueden incluir resina de aminoplasto, poliisocianato, isocianato bloqueado, poliepóxido, poliácido, anhídrido, amina, polioli y mezclas de los mismos. En una realización, el agente de curado puede seleccionarse de una resina aminoplástica y un poliisocianato.

Las resinas de aminoplasto pueden servir como agentes de curado para materiales que contienen grupos hidroxilo, ácido carboxílico y carbamato funcionales y se conocen bien en la técnica. Los aminoplastos pueden obtenerse usando diversas técnicas convencionales. En una realización, el aminoplasto puede prepararse a partir de la reacción de condensación de formaldehído con una amina o amida. Algunos ejemplos no limitantes de aminas o amidas pueden incluir melamina, urea o benzoguanamina. En otras realizaciones, pueden usarse condensados con otras aminas o amidas; por ejemplo, condensados de aldehído de glicolurilo, que dan un producto cristalino de alto punto de fusión que puede ser útil en revestimientos en polvo. En realizaciones alternativas, el aldehído puede ser formaldehído, acetaldehído, crotonaldehído, benzaldehído y mezclas de los mismos. En una realización adicional, puede usarse formaldehído.

En una realización, la resina de aminoplasto puede contener grupos metilol y en una realización adicional, al menos una porción de los grupos metilol puede eterificarse con un alcohol para modificar la respuesta de curado. Puede emplearse cualquier alcohol monohídrico para este propósito incluyendo pero no limitado a metanol, etanol, alcohol n-butílico, isobutanol y hexanol.

Los ejemplos no limitantes de resinas de aminoplasto adecuadas pueden incluir aquellas disponibles en el mercado, por ejemplo, de Cytec Industries, Inc. bajo la marca registrada CYMEL® y de Solutia, Inc. bajo la marca registrada RESIMENE®.

En una realización, el poliisocianato puede usarse como el agente de curado. Como se usa en el presente documento, el término "poliisocianato" pretende incluir isocianatos bloqueados (o tapados) así como (poli)isocianatos no bloqueados. El poliisocianato puede ser un poliisocianato alifático o aromático, o una mezcla de los mismos. Los ejemplos no limitantes pueden incluir diisocianatos, poliisocianatos superiores tales como isocianuratos de diisocianatos, combinaciones de poliisocianatos superiores con diisocianatos, prepolímeros de isocianato, por ejemplo, productos de reacción de poliisocianatos con polioles y mezclas de agentes de curado de poliisocianatos.

En una realización, en donde el poliisocianato está bloqueado o tapado, puede usarse cualquier monoalcohol alifático, cicloalifático o aromático conocido por aquellos expertos en la materia puede usarse como agente de protección para el poliisocianato. Otros ejemplos no limitantes de agentes de protección adecuados pueden incluir oximas y lactamas.

En una realización, pueden usarse agentes de curado que comprenden compuestos de isocianato bloqueados tales como, por ejemplo, los compuestos de triazina de tricarbamoilo descritos en detalle en la patente de EE.UU. N.º 5.084.541. El compuesto de triazina de tricarbamoilo puede usarse en combinación con agentes de curado de aminoplasto y puede usarse en cantidades relativamente pequeñas en comparación con el aminoplasto, tales como pero no limitado a relaciones en peso de 15 a 40 aminoplasto a 1 triazina de tricarbamoilo.

En una realización de la presente invención, los anhídridos pueden usarse como agentes de curado para materiales que contienen grupos hidroxilo funcionales. Los anhídridos adecuados pueden seleccionarse de los conocidos en la técnica. Los ejemplos no limitantes de anhídridos pueden incluir aquellos que tienen al menos dos grupos de ácido carboxílico anhídrido por molécula que pueden derivarse de una mezcla de monómeros que comprende un anhídrido de ácido carboxílico etilénicamente insaturado y un comonómero de vinilo, tales como pero no limitados a, estireno, alfa-metilestireno, vinil tolueno y similares. Los ejemplos no limitantes de anhídridos de ácido carboxílico etilénicamente insaturados adecuados pueden incluir anhídrido maleico, anhídrido citracónico y anhídrido itacónico. En otra realización, el anhídrido puede ser un aducto de anhídrido de un polímero de dieno tales como polibutadieno maleinizado o copolímero de butadieno maleinizado, por ejemplo, copolímero de butadieno/estireno. Estos y otros agentes de curado de anhídrido adecuados se describen en la Patente de EE.UU. N.º 4.798.746 en la columna 10, líneas 16-50; y en la Patente de EE.UU. N.º 4.732.790 en la columna 3, líneas 41-57.

En una realización de la presente invención, los poliepóxidos pueden usarse como agentes de curado para materiales que contienen grupos funcionales de ácido carboxílico. Los poliepóxidos adecuados para su uso son bien conocidos en la técnica. Algunos ejemplos no limitantes pueden incluir ésteres de poliglicidilo (tales como acrílicos de metacrilato de glicidilo), éteres de poliglicidilo de fenoles polihídricos y de alcoholes alifáticos, que pueden prepararse por
 5 eterificación del fenol polihídrico, o alcohol alifático con una epihalohidrina tales como epíclorhidrina en presencia de álcali, o mezclas de los mismos. Estos y otros poliepóxidos adecuados se describen en la Patente de EE.UU. N.º 4.681.811 en la columna 5, líneas 33 a 58.

Los agentes de curado adecuados para materiales que contienen grupos funcionales epoxi pueden incluir agentes de
 10 curado de poliácido, tales como los polímeros acrílicos que contienen grupos ácidos preparados a partir de un monómero etilénicamente insaturado que contiene al menos un grupo de ácido carboxílico y al menos un monómero etilénicamente insaturado que está libre de grupos de ácido carboxílico. En una realización, los polímeros acrílicos con funcionalidad ácido pueden tener un índice de acidez que varía de 30 a 150. En otra realización, pueden usarse poliésteres que contienen grupos funcionales ácidos. Los agentes de curado de poliácidos descritos anteriormente se describen con más detalle en la patente de EE.UU. N.º 4.681.811 en la columna 6, línea 45 a la columna 9, línea 54.

En una realización de la presente invención, los polioles pueden usarse como agentes de curado para materiales que contienen grupos isocianato funcionales. Los polioles pueden seleccionarse de materiales que tienen dos o más grupos hidroxilo por molécula, diferente del componente (b) cuando el componente (b) es polioli. Algunos ejemplos no
 20 limitantes de tales materiales pueden incluir polioles de éter de polialquileño, incluyendo tioéteres; polioles de poliéster, incluyendo polihidroxi poliésteramidas; y policaprolactonas que contienen hidroxilo y copolímeros acrílicos que contienen hidroxilo. Algunos ejemplos no limitantes adicionales pueden incluir polioles de poliéterformados a partir de la oxialquilación de diversos polioles, por ejemplo, glicoles tales como etilenglicol, 1,6-hexanodiol, Bisfenol A y similares o polioles superiores tales como trimetilolpropano, pentaeritritol y similares; y polioles de poliéster; y mezclas
 25 de los mismos. Estos y otros agentes de curado de polioli adecuados se describen en la Patente de EE.UU. N.º 4.046.729 en la columna 7, línea 52 a la columna 8, línea 9; columna 8, línea 29 a la columna 9, línea 66; y en la Patente de EE.UU. N.º 3.919.315 en la columna 2, línea 64 a la columna 3, línea 33.

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

Se pueden usar diversas mezclas de agentes de curado. En una realización, las composiciones termoestables pueden
 40 formularse como una composición de un componente donde un agente de curado tales como una resina de aminoplasto y/o un compuesto de isocianato bloqueado tales como aquellos descritos anteriormente se mezcla con otros componentes de la composición. La composición de un componente puede ser estable al almacenamiento como se formula. En realizaciones alternativas, las composiciones pueden formularse como composiciones de dos componentes en donde un agente de curado de poliisocianato tales como aquellos descritos anteriormente puede
 45 añadirse a una mezcla preformada de los otros componentes de la composición justo antes de la aplicación. La mezcla preformada puede comprender agentes de curado tales como resinas de aminoplasto y/o compuestos de isocianato bloqueado tales como aquellos descritos anteriormente.

En realizaciones alternativas, el agente de curado puede estar presente en la composición de revestimiento en una
 50 cantidad que varía del 5 al 65 o del 10 al 45 por ciento en peso basado en el peso total de los sólidos de resina en la composición.

Las composiciones curables de la presente invención pueden disolverse o dispersarse en un diluyente tales como un disolvente orgánico, agua o mezclas de los mismos. En otras realizaciones, las composiciones pueden estar en forma
 55 de partículas sólidas, tales como, una composición en polvo, en forma de polvo seco o una suspensión de polvo en agua. Los ejemplos no limitantes de disolventes orgánicos adecuados pueden incluir alcoholes, tales como butanol; cetonas, tales como metil amil cetona; hidrocarburos aromáticos, tales como xileno; y éteres de glicol, tales como, etilenglicol monobutil éter; ésteres; otros disolventes; y mezclas de los mismos.

En composiciones basadas en diluyentes, el diluyente puede estar presente en una cantidad que varía del 5 al 80 por
 60 ciento en peso basado en el peso total de los sólidos de resina y diluyente, o del 30 al 50 por ciento en peso. En realizaciones alternativas, las composiciones como se describieron anteriormente pueden tener un contenido total de sólidos que varía del 40 al 100 por ciento en peso basado en el peso total de la composición, o del 40 al 75 por ciento en peso.

En realizaciones adicionales, los componentes adicionales pueden estar presentes en las composiciones. Estos

componentes adicionales pueden incluir, pero no se limitan a, catalizador, pigmento, cargas, flexibilizadores, plastificantes, agentes tensioactivos, agentes tixotrópicos, modificadores de control de reología, agentes antigás, codisolventes orgánicos, controladores de flujo, estabilizadores de la luz de amina impedida, antioxidantes, absorbentes de luz UV, aditivos similares y mezclas o combinaciones de los mismos. En una realización, estos ingredientes adicionales cuando están presentes están en una cantidad de hasta el 40 por ciento en peso en función del peso total de la composición.

En una realización, la presente invención se dirige a un revestimiento de composite multicapa en donde la primera composición de revestimiento curable comprende una composición de revestimiento base pigmentada que imparte color y la segunda composición curable comprende una composición de revestimiento transparente sustancialmente libre de pigmento.

Como se usa en el presente documento, por "composición de revestimiento transparente sustancialmente libre de pigmento" se entiende una composición de revestimiento que forma un revestimiento transparente. Dichas composiciones están suficientemente libres de pigmento o partículas de manera que las propiedades ópticas de los revestimientos resultantes no se vean seriamente comprometidas. Como se usa en el presente documento, "transparente" significa que el revestimiento curado tiene un índice BYK Haze de menos de 50, medido con un instrumento BYK/Haze Gloss.

Las composiciones de revestimiento que contienen pigmento pueden seleccionarse de cualquiera de las composiciones pigmentadas usadas en la industria de los revestimientos. En una realización, la composición de revestimiento que contiene pigmento puede comprender una composición de revestimiento de imprimación, tal como una composición de revestimiento de imprimación soldable termoestable pigmentada, por ejemplo, aquellas disponibles en el mercado bajo el nombre comercial BONAZINC®, una composición de revestimiento electrodepositable tales como ED-5000, una composición de revestimiento de imprimación-superficie como GPX45379, una capa base que proporciona color tales como HWB-9517 y ODCT-6373, todas disponibles de PPG Industries, Inc. de Pittsburgh, Pensilvania. Los ejemplos no limitantes de pigmentos que pueden usarse en tales capas base pueden incluir dióxido de titanio, óxido de hierro, pigmentos orgánicos y pigmentos inorgánicos como el azul de ftalocianina y pigmentos metálicos como escamas de aluminio y micas recubiertas con óxido de metal. Otros ejemplos no limitantes de composiciones pigmentadas pueden incluir composiciones adhesivas tales como aquellas usadas como adhesivos para parabrisas de automóviles, por ejemplo BETASEAL 15625 disponible de Essex Specialty Products.

Las composiciones de revestimiento curables transparentes sustancialmente libres de pigmentos para uso en la presente invención, puede comprender cualquiera de los revestimientos sin pigmento conocidos en la técnica. En una realización, el revestimiento sin pigmento puede incluir revestimientos transparentes usados en sistemas de revestimiento de color más barniz para la industria automotriz. Los ejemplos no limitantes pueden incluir TKU1050AR, ODCT-8000 y aquellos disponibles bajo el nombre comercial DIAMOND COAT® y NOT®, todos disponibles en el mercado de PPG Industries, Inc.

Las composiciones de capa base pueden aplicarse al sustrato mediante cualquier técnica de revestimiento convencional tales como cepillado, pulverización, inmersión o flujo. Pueden usarse técnicas de pulverización y equipos para la pulverización de aire, pulverización sin aire y pulverización electrostática en métodos manuales o automáticos, como se conoce en la técnica.

En realizaciones alternativas, durante la aplicación de la capa base al sustrato, el espesor de la película de la capa base formada sobre el sustrato puede variar de 2,54 a 127 μm (0,1 a 5 mils), o de 2,54 a 25,4 μm (0,1 a 1 mils), o puede ser de 10,16 μm (0,4 mils).

Tras la formación de una película del revestimiento de base sobre el sustrato, el revestimiento de base puede curarse o alternativamente puede proporcionarse una etapa de secado en donde el disolvente se dirige fuera de la película de revestimiento de base por medio de calentamiento o un período de secado al aire antes de la aplicación del revestimiento transparente. Las condiciones de secado adecuadas pueden depender de la composición de la capa base particular y de la humedad ambiental si la composición es a base de agua. En una realización, puede usarse un tiempo de secado de 1 a 15 minutos a una temperatura de 21 ° a 93 °C (75° a 200 °F).

La composición de revestimiento superior transparente o límpido puede aplicarse al revestimiento de base mediante cualquier técnica convencional, incluyendo, pero no limitado a, pulverización por aire comprimido, pulverización electrostática y métodos manuales o automáticos. El revestimiento superior transparente puede aplicarse a un revestimiento de base curado o seco antes de que se haya curado el revestimiento de base. En el último caso, los dos revestimientos pueden calentarse posteriormente para curar las capas de revestimiento de forma simultánea. En una realización, las condiciones de curado pueden variar de 10 °C a 246 °C (50 °F a 475 °F) durante 1 a 30 minutos. En una realización adicional, el espesor del revestimiento transparente (espesor de película seca) puede ser de 25,4 a 154,4 μm (1 a 6 mils).

En una realización, la presente invención se dirige a un método para reparar un revestimiento de composite multicapa

que comprende un revestimiento base formado sobre un sustrato a partir de una composición de revestimiento base formadora de película y un primer revestimiento superior depositado sobre al menos una porción del revestimiento base, el primer revestimiento superior formado a partir de una primera composición de revestimiento superior formadora de película que comprende cualquiera de las composiciones de revestimiento anteriores, comprendiendo el método localizar un área del revestimiento de composite que es defectuosa y aplicar una composición de formación de película de capa superior de reparación al área defectuosa después de que el área defectuosa se haya preparado para la reparación. La composición formadora de película del revestimiento superior de reparación puede comprender una composición formadora de película que es igual o diferente de la primera composición formadora de película del revestimiento superior. El área defectuosa puede ser cualquier mancha de revestimiento que no se pueda pulir, tales como, entre otros, partículas de suciedad en la superficie del revestimiento. El área defectuosa puede desgastarse o lijarse para retirar tales imperfecciones del revestimiento. En una reparación llevada a cabo de acuerdo con el método de la presente invención, el primer revestimiento superior puede proporcionar una excelente adhesión entre capas con el revestimiento superior de reparación aplicado posteriormente.

Las composiciones de revestimiento de la presente invención pueden proporcionar revestimientos curados que tienen una excelente adhesión entre revestimientos o entre capas a las capas de revestimiento aplicadas posteriormente. En una realización, cualquiera de las composiciones de revestimiento sustancialmente libres de pigmento mencionadas anteriormente puede aplicarse como una capa superior transparente en un sistema de revestimiento de color más barniz como se discutió anteriormente. En caso de daños en el sistema de revestimiento curado que provoquen un defecto de la superficie, puede ser necesario preparar el área dañada para su reparación con una composición de capa transparente aplicada posteriormente. Las composiciones de revestimiento de la presente invención pueden proporcionar una excelente adhesión entre revestimientos entre la primera capa de revestimiento transparente y la capa de revestimiento transparente de reparación aplicada posteriormente. Cuando se usa como composición de revestimiento superior, las composiciones de revestimiento de la presente invención también proporcionan una excelente adhesión entre capas entre el revestimiento superior curado y un adhesivo para parabrisas aplicado posteriormente sin la etapa intermedia de aplicar una imprimación promotora de la adhesión.

Ilustrando la invención se encuentran los siguientes ejemplos que no han de considerarse limitando la invención a sus detalles. Todas las partes y porcentajes en los ejemplos, así como a lo largo de la memoria descriptiva, son en peso, a no ser que se indique otra cosa.

Ejemplos

Los siguientes ejemplos muestran la preparación de diversos poliésteres con función hidroxilo que tienen grupos hidroxilo terminales. Los poliésteres se hicieron reaccionar después con ácido bórico para formar agentes promotores de la adhesión.

Los agentes promotores de la adhesión se formularon después en composiciones termoestables que se usaron para preparar composites multicapa en donde se evaluó la adhesión entre capas. Los poliésteres de los Ejemplos D a K están de acuerdo con la presente invención. Los poliésteres de los ejemplos A, B, C y L a O se prepararon con fines comparativos. Los poliésteres de los ejemplos A, B y C no contenían o no contenían suficiente contenido de borato. Los poliésteres de los Ejemplos L a O no contenían una cantidad o una cantidad insuficiente de 1,3-poliol. Los ejemplos D a J muestran la preparación de poliésteres a partir de diversos ácidos policarboxílicos y polioles con suficiente contenido de borato y suficiente contenido de 1,3-poliol. El ejemplo K muestra la preparación de un monoéster fabricado a partir de un ácido monocarboxílico y un 1,3-poliol (relación equivalente 3:1 OH/COOH) con suficiente contenido de borato.

Ejemplo A, Comparativo

Se preparó un poliéster a partir de los siguientes ingredientes como se describe a continuación:

Ingredientes	Partes en peso (gramos)
Ácido adípico	438,0
Trimetilol propano	792,0
Ácido butilestannoico	1,20
Fosfato de trifenilo	1,20
Éter metílico de propilenglicol ¹	500,0
¹ DOWANOL PM de Dow Chemical Co.	

El polímero de poliéster se preparó en un matraz de fondo redondo de cuatro bocas equipado con un termómetro, un agitador mecánico, un condensador, purga de nitrógeno seco y un manto calefactor. Los primeros cuatro ingredientes se calentaron a una temperatura de 200 °C y se agitaron en el matraz hasta que se recogieron aproximadamente 97 gramos de destilado y el índice de acidez cayó por debajo de 1,5. El material se enfrió después a una temperatura de 130 °C y se añadió éter metílico propilenglicol. El producto final era un líquido que tenía un contenido no volátil del 70 % (según se mide a 110 °C durante una hora) y un valor de hidroxilo de 571 en peso sólido, y un peso molecular

promedio en peso de 1548 medido por cromatografía de permeación en gel.

Ejemplo B, Comparativo

- 5 Se preparó un poliéster borado (relación equivalente B/OH 0,05:1) a partir de los siguientes ingredientes como se describe a continuación:

Ingredientes	Partes en peso (gramos)
Poliéster del Ejemplo A	386,5
Ácido bórico	2,6
DOWANOL PM	901,2

- 10 La resina se preparó en un matraz de 2 l equipado con una trampa Dean Stark, un controlador de temperatura, un agitador y un condensador de reflujo. Los ingredientes se combinaron en el reactor y se lavaron con N₂. La mezcla se calentó a reflujo en agitación y se mantuvo a reflujo durante una hora. Después se retiraron 751,9 g de destilado y la reacción se enfrió a temperatura ambiente. La resina líquida resultante tenía un 46,7 % de sólidos (según se mide a 110 °C, durante una hora).

Ejemplo C, Comparativo

Se preparó un poliéster borado (relación equivalente B/OH 0,1:1) a partir de los siguientes ingredientes como se describe a continuación:

Ingredientes	Partes en peso (gramos)
Poliéster del Ejemplo A	386,2
Ácido bórico	5,2
DOWANOL PM	901,2

- 20 La resina se preparó en un matraz de 2 l equipado con una trampa Dean Stark, un controlador de temperatura, un agitador y un condensador de reflujo. Los ingredientes se combinaron en el reactor y se lavaron con N₂. La mezcla se calentó a reflujo en agitación y se mantuvo a reflujo durante una hora. Después se retiraron 751,9 g de destilado y la reacción se enfrió a temperatura ambiente. La resina líquida resultante tenía un 46,7 % de sólidos (según se mide a 110 °C, durante una hora).

Ejemplo D

- 30 Se preparó un poliéster borado (relación equivalente B/OH 0,3:1) a partir de los siguientes ingredientes como se describe a continuación:

Ingredientes	Partes en peso (gramos)
Poliéster del Ejemplo A	115,1
Ácido bórico	4,6
DOWANOL PM	207,6

- 35 La resina se preparó en un matraz de 1 l equipado con una trampa Dean Stark, un controlador de temperatura, un agitador y un condensador de reflujo. Los ingredientes se combinaron en el reactor y se lavaron con N₂. La mezcla se calentó a reflujo en agitación y se mantuvo a reflujo durante una hora. Después se retiraron 225,7 g de destilado y la reacción se enfrió a temperatura ambiente. La resina líquida resultante tenía un 45,8 % de sólidos (según se mide a 110 °C, durante una hora).

Ejemplo E

- 40 Se preparó un poliéster borado (relación equivalente B/OH 0,6:1) a partir de los siguientes ingredientes como se describe a continuación:

Ingredientes	Partes en peso (gramos)
Poliéster del Ejemplo A	115,4
Ácido bórico	270,8
DOWANOL PM	9,3

La resina se preparó en un matraz de 1 l equipado con una trampa Dean Stark, un controlador de temperatura, un agitador y un condensador de reflujo. Los ingredientes se combinaron en el reactor y se lavaron con N₂. La mezcla se calentó a reflujo en agitación y se mantuvo a reflujo durante una hora. Después se retiraron 225,4 g de destilado y la reacción se enfrió a temperatura ambiente. La resina líquida resultante tenía un 41,9 % de sólidos (según se mide a 110 °C, durante una hora).

Ejemplo F

Se preparó un poliéster borado (relación equivalente B/OH 1:1) a partir de los siguientes ingredientes como se describe a continuación:

Ingredientes	Partes en peso (gramos)
Poliéster del Ejemplo A	617,9
Ácido bórico	82,4
DOWANOL PM	1441,5

La resina se preparó en un matraz de 2 l equipado con una trampa Dean Stark, un controlador de temperatura, un agitador y un condensador de reflujo. Los ingredientes se combinaron en el reactor y se lavaron con N₂. La mezcla se calentó a reflujo en agitación y se mantuvo a reflujo durante una hora. Después se retiraron 1240,8 g de destilado y la reacción se enfrió a temperatura ambiente.

La resina líquida resultante tenía un 48,5 % de sólidos (según se mide a 110 °C, durante una hora).

Ejemplo G

Se preparó un poliéster a partir de los siguientes ingredientes como se describe a continuación:

Ingredientes	Partes en peso (gramos)
EMPOL 1008 ¹	678,6
Ácido adípico	174,7
Trimetilol propano	631,8
Ácido butilestannoico	1,41
Fosfato de trifenilo	1,41
Éter metílico de propilenglicol	598,5
¹ Dimerdiacid disponible de Cognis.	

El polímero de poliéster se preparó en un matraz de fondo redondo de cuatro bocas equipado con un termómetro, un agitador mecánico, un condensador, purga de nitrógeno seco y un manto calefactor. Los primeros cuatro ingredientes se calentaron a una temperatura de 200 °C y se agitaron en el matraz hasta que se recogieron aproximadamente 77 gramos de destilado y el índice de acidez cayó por debajo de 1,5. El material se enfrió después a una temperatura de 130 °C y se añadió acetato éter metílico propilenglicol. El producto final era un líquido que tenía un contenido no volátil del 70 % (según se mide a 110 °C durante una hora) y un valor de hidroxilo de 383 en peso sólido, y un peso molecular promedio en peso de 3651 medido por cromatografía de permeación en gel.

El poliéster se hizo reaccionar con ácido bórico para formar el poliéster boratado de la siguiente manera:

Ingredientes	Partes en peso (gramos)
Poliéster del Ejemplo G	276,4
DOWANOL PM	433,2
Ácido bórico	24,7

La resina se preparó en un matraz de 1 l equipado con una trampa Dean Stark, un controlador de temperatura, un agitador y un condensador de reflujo. Los ingredientes se combinaron en el reactor y se lavaron con N₂. La mezcla se calentó a reflujo en agitación y se mantuvo a reflujo durante una hora. Después se retiraron 361,4 g de destilado y la reacción se enfrió a temperatura ambiente. La resina líquida resultante tenía un 53,5 % de sólidos (según se mide a 110 °C, durante una hora).

Ejemplo H

Se preparó un poliéster a partir de los siguientes ingredientes como se describe a continuación:

Ingredientes	Partes en peso (gramos)
1,4-ciclohexandiácido	592,5
Trimetilol propano	909,5
Ácido butilestannoico	1,40
Fosfato de trifenilo	1,40
Éter metílico de propilenglicol	599,6

El polímero de poliéster se preparó en un matraz de fondo redondo de cuatro bocas equipado con un termómetro, un agitador mecánico, un condensador, purga de nitrógeno seco y un manto calefactor. Los primeros cuatro ingredientes se calentaron a una temperatura de 200 °C y se agitaron en el matraz hasta que se recogieron aproximadamente 92 gramos de destilado y el índice de acidez cayó por debajo de 1,5. El material se enfrió luego a una temperatura de 130 °C y se añadió acetato de butilo. El producto final era un líquido que tenía un contenido no volátil del 70 % (según se mide a 110 °C durante una hora) y un valor de hidroxilo de 552 en peso sólido, y un peso molecular promedio en peso de 2363 medido por cromatografía de permeación en gel.

- 10 El poliéster se hizo reaccionar con ácido bórico para formar el poliéster boratado de la siguiente manera:

Ingredientes	Partes en peso (gramos)
Poliéster del Ejemplo H	236,1
DOWANOL PM	541,1
Ácido bórico	30,9

La resina se preparó en un matraz de 2 l equipado con una trampa Dean Stark, un controlador de temperatura, un agitador y un condensador de reflujo. Los ingredientes se combinaron en el reactor y se lavaron con N₂. La mezcla se calentó a reflujo en agitación y se mantuvo a reflujo durante una hora. Después se retiraron 452,9 g de destilado y la reacción se enfrió a temperatura ambiente. La resina líquida resultante tenía un 51,8 % de sólidos (según se mide a 110 °C, durante una hora).

Ejemplo I

Se preparó un poliéster a partir de los siguientes ingredientes como se describe a continuación:

Ingredientes	Partes en peso (gramos)
EMPOL 1008	1134,1
Trimetilol propano	528,0
Ácido butilestannoico	1,6
Fosfato de trifenilo	1,6
Éter metílico de propilenglicol	682,8

El polímero de poliéster se preparó en un matraz de fondo redondo de cuatro bocas equipado con un termómetro, un agitador mecánico, un condensador, purga de nitrógeno seco y un manto calefactor. Los primeros cuatro ingredientes se calentaron a una temperatura de 200 °C y se agitaron en el matraz hasta que se recogieron aproximadamente 63 gramos de destilado y el índice de acidez cayó por debajo de 1,5. El material se enfrió luego a una temperatura de 130 °C y se añadió acetato de butilo. El producto final era un líquido y tuvo un contenido no volátil del 70 % (según se mide a 110 °C durante una hora) y un valor de hidroxilo de 330 en peso sólido, y un peso molecular promedio en peso de 4460 medido por cromatografía de permeación en gel.

El poliéster se hizo reaccionar con ácido bórico para formar el poliéster boratado de la siguiente manera:

Ingredientes	Partes en peso (gramos)
Poliéster del Ejemplo I	506,2
DOWANOL PM	901,8
Ácido bórico	51,5

La resina se preparó en un matraz de 2 l equipado con una trampa Dean Stark, un controlador de temperatura, un agitador y un condensador de reflujo. Los ingredientes se combinaron en el reactor y se lavaron con N₂. La mezcla se calentó a reflujo en agitación y se mantuvo a reflujo durante una hora. Después se retiraron 601,6 g de destilado y la reacción se enfrió a temperatura ambiente. La resina líquida resultante tenía un 54,8 % de sólidos (según se mide a 110 °C, durante una hora).

Ejemplo J

Se preparó un poliéster a partir de los siguientes ingredientes como se describe a continuación:

5

Ingredientes	Partes en peso (gramos)
Poliéster ¹	203,7
Anhídrido metilhexahidroftálico	84,3
Éster de glicidilo de ácido neodecanoico	123,4
Dimetil bencil amina	1,36
DOWANOL PM	100
¹ Un poliéster preparado a partir de ácido ciclohexan dicarboxílico y pentaeritritol, 1:4.	

La resina se preparó en un matraz de 1 l equipado con un controlador de temperatura, un agitador y un condensador de reflujo. Al matraz de reacción, se añadió poliéster. La reacción se enjuagó con N₂ y se calentó a 60 °C en agitación. Se añadió anhídrido metilhexahidroftálico durante 30 minutos y la reacción se dejó agitar a 60 °C durante 1 hora. La reacción resultante se calentó a 90 °C y se añadió glicidil éster de ácido neodecanoico durante 1 hora. Se añadió dimetilbencilamina a la reacción diez minutos después del comienzo de la adición del éster de glicidilo del ácido neodecanoico. Después de que se completaran las adiciones, se añadió DOWANOL PM. La reacción se agitó a 90 °C durante 13 horas y se enfrió. Las propiedades de resina resultantes fueron un 78,9 % de sólidos, (según se mide a 110 °C, durante una hora) y 8,9 AV.

15

El poliéster se hizo reaccionar con ácido bórico para formar el poliéster boratado de la siguiente manera:

Ingredientes	Partes en peso (gramos)
Poliéster del Ejemplo J	250,6
DOWANOL PM	310,7
Ácido bórico	20,6

La resina se preparó en un matraz de 1 l equipado con una trampa Dean Stark, un controlador de temperatura, un agitador y un condensador de reflujo. Los ingredientes se combinaron en el reactor y se lavaron con N₂. La mezcla se calentó a reflujo en agitación y se mantuvo a reflujo durante una hora. Después se retiraron 241,2 g de destilado y la reacción se enfrió a temperatura ambiente. La resina líquida resultante tenía un 62,8 % de sólidos (según se mide a 110 °C, durante una hora).

Ejemplo K, Comparativo

Se preparó un material que contiene mono éster a partir de los siguientes ingredientes como se describe a continuación.

Ingredientes	Partes en peso (gramos)
Ácido 12-hidroxi esteárico	453,3
Trimetilol propano	206,5
Ácido butilestanoico	0,9
Fosfato de trifenilo	0,9

30

La resina se preparó en un matraz de 2 l equipado con un controlador de temperatura, un agitador, una trampa Dean Stark y un condensador de reflujo. Los reactivos se añadieron al matraz de reacción. La reacción se enjuagó con N₂ y se calentó lentamente a 200 °C en agitación. La reacción se mantuvo a 200 °C durante 6 horas durante las cuales se recogieron 24,4 g de agua. La reacción se enfrió después a temperatura ambiente y se añadieron 428 g de DOWANOL PM. Las propiedades de la resina resultante fueron un 55,6 % de sólidos (según se mide a 110 °C, durante una hora), Viscosidad de burbuja de Gardner-A y AV-2 meq/KOHg.

35

El monoéster se hizo reaccionar con ácido bórico para formar el éster boratado de la siguiente manera:

Ingredientes	Partes en peso (gramos)
Poliéster del Ejemplo K	502,3
DOWANOL PM	405,6
Ácido bórico	38,6

La resina se preparó en un matraz de 1 l equipado con una trampa Dean Stark, un controlador de temperatura, un agitador y un condensador de reflujo. Los ingredientes se combinaron en el reactor y se lavaron con N₂. La mezcla se calentó a reflujo en agitación y se mantuvo a reflujo durante una hora. Después se retiraron 451,1 g de destilado y la reacción se enfrió a temperatura ambiente. La resina líquida resultante tenía un 61,6 % de sólidos (según se mide a 110 °C, durante una hora).

Ejemplo L, Comparativo

Se preparó un poliéster a partir de los siguientes ingredientes como se describe a continuación:

Ingredientes	Partes en peso (gramos)
Trimetilol propano	266
Neopentil glicol	594
Trimetil pentanodiol	351
Anhídrido hexahidroftálico	1232

Se añadieron el trimetilol propano, neopentil glicol, 2,2,4-trimetil-1,3-pentanodiol, anhídrido hexahidroftálico, 8,8 gramos de ácido butil estannoico y 5,4 gramos de fosfito de trifenilo a un recipiente de reacción adecuado equipado con un agitador, una sonda de temperatura, un condensador de reflujo calentado a vapor con una cabeza de destilación y un purgador de nitrógeno. El contenido del matraz se calentó a 90 °C. El contenido se sometió a una exotermia a 150 °C. La reacción se calentó después a 200 °C. En este momento, el agua comenzó a desprenderse de la reacción. La temperatura de la mezcla de reacción se elevó a 210 °C y se mantuvo a esa temperatura hasta que se destilaron 146 gramos de agua y se descubrió que el índice de acidez de la mezcla de reacción era 10. Los contenidos del reactor se enfriaron y se vertieron. El material final tenía sólidos medidos del 97 % y un valor de hidroxilo de 139. Esta resina se diluyó después al 69 % de sólidos con una mezcla 50:50 de acetato de Dowanol PM (monometiléter de acetato de propilenglicol de Dow Chemical Co.) y Dowanol PM (monometiléter de propilenglicol de Dow Chemical Co.).

Ejemplo M, Comparativo

Se preparó un poliéster boratado a partir de los siguientes ingredientes como se describe a continuación:

Ingredientes	Partes en peso (gramos)
Poliéster del Ejemplo L	819,2
Ácido bórico	30,9
DOWANOL PM	675,8

La resina se preparó en un matraz de 2 l equipado con una trampa Dean Stark, un controlador de temperatura, un agitador y un condensador de reflujo. Los ingredientes se combinaron en el reactor y se lavaron con N₂. La mezcla se calentó a reflujo en agitación y se mantuvo a reflujo durante una hora. Después se retiraron 452,2 g de destilado y la reacción se enfrió a temperatura ambiente. La resina líquida resultante tenía un 55,1 % de sólidos (según se mide a 110 °C, durante una hora).

Ejemplo N, Comparativo

Se preparó un poliéster a partir de los siguientes ingredientes como se describe a continuación:

Ingredientes	Partes en peso (gramos)
PRIPOL 1013 ¹	567
1,6-hexanodiol	236
Ácido butilestannoico	0,8
Fosfito de trifenilo	0,8
Éter metílico de propilenglicol	331,5
¹ Dimerdiacid disponible de Unichema.	

El polímero de poliéster se preparó en un matraz de fondo redondo de cuatro bocas equipado con un termómetro, un agitador mecánico, un condensador, purga de nitrógeno seco y un manto calefactor. Los primeros cuatro ingredientes se calentaron a una temperatura de 200 °C y se agitaron en el matraz hasta que se recogieron aproximadamente 29 gramos de destilado y el índice de acidez cayó por debajo de 1,5. El material se enfrió luego a una temperatura de 130 °C y se añadió acetato de butilo. El producto final era un líquido y tuvo un contenido no volátil del 63,9 % (según

se mide a 110 °C durante una hora) y un valor de hidroxilo de 144,9 en peso sólido, y un peso molecular promedio en peso de 3668 según se mide por cromatografía de permeación en gel.

El poliéster del Ejemplo N se sometió a boratación como sigue:

5

Ingredientes	Partes en peso (gramos)
Poliéster del Ejemplo N	227
DOWANOL PM	451,1
Ácido bórico	20,6

La resina se preparó en un matraz de 1 l equipado con una trampa Dean Stark, un controlador de temperatura, un agitador y un condensador de reflujo. Los ingredientes se combinaron en el reactor y se lavaron con N₂. La mezcla se calentó a reflujo en agitación y se mantuvo a reflujo durante una hora. Después se retiraron 301,2 g de destilado y la reacción se enfrió a temperatura ambiente. La resina líquida resultante tenía un 43,4 % de sólidos (según se mide a 110 °C, durante una hora).

10

Ejemplo O, Comparativo

Se preparó un poliéster a partir de los siguientes ingredientes como se describe a continuación:

15

Ingredientes	Partes en peso (gramos)
Ácido adípico	284,6
1,6-hexanodiol	460
Ácido butilestannoico	1,56
Fosfito de trifenilo	1,56
Éter metílico de propilenglicol	294,5

El polímero de poliéster se preparó en un matraz de fondo redondo de cuatro bocas equipado con un termómetro, un agitador mecánico, un condensador, purga de nitrógeno seco y un manto calefactor. Los primeros cuatro ingredientes se calentaron a una temperatura de 200 °C y se agitaron en el matraz hasta que se recogieron aproximadamente 51 gramos de destilado y el índice de acidez cayó por debajo de 1,5. El material se enfrió luego a una temperatura de 130 °C y se añadió acetato de butilo. El producto final era líquido y tenía un contenido no volátil del 57,3 % (según se mide a 110 °C durante una hora), y un valor de hidroxilo de 163 en peso sólido.

20

El poliéster del Ejemplo O se sometió a boratación como sigue:

25

Ingredientes	Partes en peso (gramos)
Poliéster del Ejemplo O	334,4
DOWANOL PM	270,8
Ácido bórico	12,4

La resina se preparó en un matraz de 1 l equipado con una trampa Dean Stark, un controlador de temperatura, un agitador y un condensador de reflujo. Los ingredientes se combinaron en el reactor y se lavaron con N₂. La mezcla se calentó a reflujo en agitación y se mantuvo a reflujo durante una hora. Después se retiraron 181,3 g de destilado y la reacción se enfrió a temperatura ambiente. La resina líquida resultante tenía un 45,4 % de sólidos (según se mide a 110 °C, durante una hora).

30

Ejemplos 1-4

35

Los Ejemplos 1-4 son de composiciones de revestimiento transparente formuladas. Los Ejemplos 2, 3 y 4 contenían diversas cantidades de los agentes promotores de la adhesión de la presente invención. El Ejemplo 1 fue un control sin agente promotor de adhesión. Las composiciones de revestimiento se formularon formando primero una premezcla y después añadiendo los agentes promotores de la adhesión como se muestra en la Tabla 1 a continuación.

40

La premezcla se preparó mezclando los siguientes componentes secuencialmente con agitación suave:

Premezcla A		
Ingrediente	Partes en peso (gramos)	Pesos sólidos (gramos)
Xileno	1,7	-
Etil-3-etoxipropanoato	1,5	-

(continuación)

Ingrediente	Partes en peso (gramos)	Pesos sólidos (gramos)
Disolvente aromático - Tipo 150	3,7	-
Acetato de butil Cellosolve® ¹	2,40	-
Butil Carbitol® ²	1,20	-
Acetato de butil Carbitol® ³	1,50	-
Alcohol tridecílico	1,50	-
Disolvente aromático - Tipo 100	3,05	-
TINUVIN® 1130 ⁴	0,40	0,40
TINUVIN 292 ⁵	0,30	0,30
Catalizador ácido ⁶	0,50	0,35
Cymel 202 ⁷	9,60	7,7
LAROTACT LR 9018 ⁸	4,60	2,3
Agente de control de combamamiento ⁹	25	14
Acrílico ¹⁰	16,10	11,4
Setamine US 146 ¹¹	10,60	7,6
Byk 390 ¹²	0,20	0,03
Byk 337 ¹³	0,04	0,02
Información de reducción:		
Disolvente aromático - Tipo 100 ¹⁵	30	
Viscosidad de pulverización ¹⁴ (s)	28	
Temperatura de la pintura (°C (°F))	22,22 (72)	

¹ El disolvente de acetato de 2-butoxietilo está disponible en el mercado de Union Carbide Corp.² Dietilenglicol monobutil éter disponible de Union Carbide Corp.³ El acetato de 2-(2-butoxietoxi) de etilo está disponible en el mercado de Union Carbide Corp.⁴ Absorbente UV disponible de Ciba Specialty Chemicals Corp.⁵ Estabilizador de luz de amina con impedimento estérico disponible en el mercado de Ciba Additives.⁶ Solución de ácido dodecibencenosulfónico disponible de Chemcentral.⁷ Resina de melamina formaldehído disponible en el mercado de Cytec Industries.⁸ Tris (alquil carbamoil) triazina disponible de BASF AG.⁹ Solución de resina acrílica SCA de PPG.¹⁰ Solución de resina acrílica de PPG.¹¹ Resina de melamina formaldehído disponible en el mercado de Nuplex Resins.¹² Solución de copolímero poliacrílico de Byk Chemie.¹³ Solución de polidimetilsiloxano modificado con poliéter de Byk Chemie.¹⁴ Viscosidad medida en segundos con una copa de flujo FORD N.º 4 a temperatura ambiente.¹⁵ Disolvente suficiente añadido para lograr la viscosidad de pulverización deseada.

TABLA 1

Ingrediente	Ejemplo 1 (Comparativo)	Ejemplo 2	Ejemplo 3	Ejemplo 4
Control	83,9 (44,1)	83,9 (44,1)	83,9 (44,1)	83,9 (44,1)
Resina acrílica ¹	14,2 (9,2)	9,4 (6,1)	4,8 (3,1)	-
Ejemplo de Resina A TMP/adípico/borato	-	6,4 (3,1)	12,6 (6,1)	19,0 (9,2)

¹Un polímero que comprende Cardura E, estireno, metacrilato de hidroxietilo, acrilato de 2-etilhexilo, ácido acrílico a un Pm de aproximadamente 8000 que tiene un hidroxilo EW en sólidos de 370. El polímero tiene un 65 % en peso de sólidos en Xileno/Solvesso 100 (disponible de Exxon) en una relación en peso de 34/66.

5 La cantidad sin paréntesis es el peso total. La cantidad entre paréntesis es el peso de los sólidos.

Los Ejemplos 5-18 también son composiciones de revestimiento transparente formuladas. Los Ejemplos 10-18 son de la invención en donde se incluyen diversos agentes promotores de la adhesión de la invención en diversas cantidades en las composiciones. Los Ejemplos 5-9 son para fines comparativos en donde se incluyen dentro de la formulación diversos aditivos que no están dentro del alcance de la invención. En el Ejemplo 5, una resina acrílica carbamoilada

fue el aditivo; el Ejemplo 6 usó un poliéster que no fue boratado. El Ejemplo 7 usó una versión boratada del poliéster del Ejemplo 6, pero en el cual el contenido de 1,3-poliol estaba por debajo del requerido por la invención. Los Ejemplos 8 y 9 usaron poliésteres boratados que no contenían un 1,3-poliol.

- 5 Las composiciones de revestimiento se formularon formando primero una premezcla como se muestra a continuación como Premezcla B y después añadiendo el agente promotor de la adhesión como se muestra en la Tabla 2 a continuación. En cada caso, el agente promotor de la adhesión se añadió a aproximadamente 160 partes en peso (88,4 sólidos) de la premezcla.

10

Premezcla B		
Ingrediente	Partes en peso (gramos)	Pesos sólidos (gramos)
Diisobutilcetona	17,32	----
DOWANOL DPM ¹	2,68	----
Disolvente aromático - Tipo 100	6,1	----
Acetato de DOWANOL PM ²	11,3	----
TINUVIN 900 ³	1,12	1,12
TINUVIN® 328 ⁴	1,55	1,55
Agente de control de reología acrílico ⁵	6,18	1,85
Solución anti-combamiento ⁶	6,53	2,60
RESIMENE 757 ⁷	41,5	40,27
Alcohol isobutílico	2,58	----
Poliéster carbamoilado ⁸	54,4	39,4
TINUVIN 292 ⁹	0,33	0,33
Catalizador ácido ¹⁰	1,24	0,87
Acrilato de polibutilo ¹¹	0,33	0,20
DISPARLON OX-60 ¹²	0,37	0,19
Información de reducción:		
Diisobutilcetona	6,5	
Viscosidad de pulverización ¹³ (s)	30	
Temperatura de la pintura (°C (°F))	23,88 (75)	
¹ Dipropilenglicol monometil éter, disponible de Dow Chemical Co. ² Acetato de metil éter propilenglicol, disponible de Dow Chemical Co. ³ Derivado de benzotriazol disponible de CIBA Additives. ⁴ 2-(2'-Hidroxí-3',5'-diterc-amilfenil)benzotriazol estabilizador de luz UV disponible de Ciba Additives. ⁵ Una dispersión polimérica reticulada que comprende dimetacrilato de etilenglicol, estireno, acrilato de butilo y metacrilato de metilo. La dispersión es del 31 % en peso en acetato de oxo-hexilo (disponible de Exxon Chemicals). El número promedio de tamaño de partícula es de 1000 angstroms. ⁶ Una dispersión que contiene sílice AEROSIL R812 S (disponible de Degussa) y un componente polimérico que comprende acrilato de hidroxipropilo, estireno, metacrilato de butilo, ácido acrílico de metacrilato de butilo a un Pm de 7000 que tiene un hidroxí EW en sólidos de 325. El polímero tiene un 67,5 % en peso de sólidos en éter metílico de monoacetato de propilenglicol/SOLVESSO 100 (disponible de Exxon) en una relación en peso de 60/40. ⁷ Resina de melamina formaldehído disponible en el mercado de Solutia Inc. ⁸ Solución de resina de poliéster carbamato funcional (composición descrita en el documento US 6.592.999). ⁹ Estabilizador de luz de amina con impedimento estérico disponible en el mercado de Ciba Additives. ¹⁰ Solución de ácido dodecibencenosulfónico disponible de Chemcentral. ¹¹ Un agente de control de flujo que tiene un Pm de aproximadamente 6700 y un Mn de aproximadamente 2600 fabricado en xileno con un 62,5 % de sólidos disponibles de DuPont. ¹² Aditivo disponible de King Industries. ¹³ Viscosidad medida en segundos con una copa de eflujo FORD N.º 4 a temperatura ambiente.		

TABLA 2

N.º de Ejemplo	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18
Acrílico carbamollado ¹	24,7 (15,3)													
L		22,1 (15,3)												
M			27,7 (15,3)											
N				35,2 (15,3)										
O					33,6 (15,3)									
A						23,8 (15,3)								
F							10,3 (5)	20,6 (10)	31,5 (15)					
I										27,8 (15,3)				
H											29,5 (15,3)			
J												24,2 (15,3)		
G													28,6 (15,3)	
K														25 (15,3)
¹ Solución de resina acrílica con funcionalidad carbamato como se describe en la patente de EE.UU. N.º 6.592.999.														

Ejemplos 19-24

Los Ejemplos 19-24 muestran el efecto de aumentar el contenido de borato en los agentes promotores de la adhesión éster-borato. Para todos los ejemplos, las composiciones de revestimiento se formularon añadiendo los agentes promotores de adhesión a la Premezcla B como se muestra en la Tabla 5 a continuación. En cada caso, el agente promotor de la adhesión se añadió a aproximadamente 160 partes en peso (88,4 sólidos) de la premezcla.

El ejemplo 19 fue el control que usó un poliéster de ácido adípico-trimetilolpropano sin borato. Los Ejemplos 20 y 21 fueron ejemplos comparativos que contenían poliésteres de ácido adípico borato-trimetilolpropano con niveles de borato insuficientes. Los Ejemplos 22, 23 y 24 fueron ejemplos de acuerdo con la invención, en donde los poliésteres de ácido adípico borato-trimetilolpropano contenían suficientes niveles de borato para afectar positivamente la adhesión.

TABLA 5

Aditivo N.º de Ejemplo	19	20	21	22	23	24
A	23,8 (15,3)					
B	B	32,4 (15,3)				
C	C	C	34,7 (15,3)			
D	D	D	D	33,3 (15,3)		
E	E	E	E	E	36,5 (15,3)	
F	F	F	F	F	F	31,5 (15,3)

Se aplicaron por pulverización las composiciones de formación de película de los Ejemplos 1-24 a un revestimiento de base pigmentado para formar revestimientos de composite color más barniz sobre paneles de acero electrorevestidos y sometidos a imprimación. Los paneles usados fueron paneles de acero laminados en frío (tamaño 4 pulgadas x 12 pulgadas (10,16 cm por 30,48 cm)). Los paneles para los Ejemplos 1 a 4 se revistieron con electrorevestimiento ED6060 y cebador 1177225A, ambos disponibles de PPG Industries, Inc. Para los ejemplos 5 a 24, los paneles se revistieron con electrorevestimiento ED6230B e imprimación FCP6519, ambos disponibles de PPG Industries, Inc.

Los Ejemplos 1 a 4 usaron Reflex Silver, un revestimiento base de agua pigmentada en plata, disponible de PPG Industries, Inc. Un revestimiento base de acrílico/melamina a base de disolvente pigmentada en negro, DCT6373, disponible de PPG Industries, Inc. se usó para los Ejemplos 5-24.

Las capas base se aplicaron automáticamente por pulverización a los paneles de acero electrorevestidos y cebados a temperatura ambiente (aproximadamente 21 °C (70 °F)). Se marcó como diana un espesor de película seca de aproximadamente de aproximadamente 15 a aproximadamente 20 micrómetros (0,6 a 0,8 milésimas de pulgada) para los revestimientos de base. Los paneles de revestimiento base al agua se deshidrataron durante 10 minutos a 80 °C (176 °F) antes de la aplicación del revestimiento transparente. Los paneles de revestimiento base al disolvente solo recibieron una descarga de aire a temperatura ambiente durante uno a cinco minutos.

Las composiciones de revestimiento transparentes se aplicaron cada una por pulverización automatizada a un panel con revestimiento base a temperatura ambiente en dos capas con una descarga ambiental entre aplicaciones. Los revestimientos transparentes se marcaron como diana en un espesor de película seca de aproximadamente 41 a 46 micrómetros (1,6 a 1,8 mils). Todos los revestimientos se dejaron evaporar al aire a temperatura ambiente antes del horno. Los paneles se hornearon durante treinta minutos a 141 °C (285 °F) para curar completamente el revestimiento o revestimientos. Los paneles se hornearon en posición horizontal. Para probar la adhesión del re-revestimiento, a un panel con revestimiento base y revestimiento transparente originales, como se ha descrito anteriormente, se le dio otra capa de revestimiento base y revestimiento transparente o revestimiento transparente solamente. La mitad de un panel original de cada revestimiento transparente tenía una capa base y una capa transparente y la otra mitad del panel tenía una capa transparente solamente. Para recubrir los paneles (1-4) mitad y mitad, Las mitades inferiores de los originales se cubrieron con papel de aluminio y luego la capa base Reflex Silver se aplicó automáticamente por pulverización como se describió anteriormente. El papel de aluminio se retiró, dando como resultado un panel original con la mitad superior recubierta en la capa base y la mitad inferior todavía con solo las capas de revestimientos originales. El revestimiento transparente respectivo se aplicó después por pulverización automática a todo el panel como se describió anteriormente. Los paneles resultantes se revistieron a medias en revestimiento base/revestimiento transparente de la aplicación de pulverización original y otra capa de revestimiento base/revestimiento transparente de las aplicaciones de pulverización de re-revestimiento (B/C//B/C). La otra mitad del panel resultante se revistió con un revestimiento base/revestimiento transparente de la aplicación de pulverización original y otra capa de revestimiento transparente de la aplicación de pulverización de revestimiento (B/C//C). Las propiedades de los revestimientos se informan a continuación en las Tablas 3, 4 y 6.

TABLA 3

N.º de Ejemplo	Relación equivalente de boro/OH	Proporción equivalente de 1,3-poliol a ácido	Brillo inicial 20° ¹	DOI ²	Adhesión de revestimiento ³	
					B/C//B/C	B/C//C
1 (Comparativo)	-	-	97	73	5	1
2	1,0	3:1	98	75	5	5
3	1,0	3:1	98	77	5	5
4	1,0	3:1	98	74	5	5

TABLA 4

N.º de Ejemplo	Relación equivalente de boro/OH	Proporción equivalente de 1,3-poliol a ácido	Brillo inicial 20° ¹	DOI ²	Adhesión rápida de cuchillo ⁴ (% de fallo cohesivo)
5 (Comparativo)	-	-	88	97	0
6 (Comparativo)	0	0,75:1	88	97	0
7 (Comparativo)	1,0	0,75:1	89	96	0
8 (Comparativo)	1,0	0	80	90	40
9 (Comparativo)	1,0	0	88	95	0
10 (Comparativo)	0	3:1	88	95	0
11	1,0	3:1	88	92	100
12	1,0	3:1	88	97	100
13	1,0	3:1	86	93	100
14	1,25	3:1	82	96	100
15	1,0	3:1	87	94	100
16	1,25	4:1	88	97	100
17	1,0	3:1	88	97	100
18	1,25	3:1	78	50	100

5

TABLA 6

N.º de Ejemplo	Relación equivalente de boro/OH	Proporción equivalente de 1,3-poliol a ácido	Brillo inicial 20° ¹	DOI ²	Adhesión rápida de cuchillo ⁴ (% de fallo cohesivo)
19 (Comparativo)	0	3:1	88	95	0
20 (Comparativo)	0,05	3:1	90	94	0
21 (Comparativo)	0,10	3:1	91	91	0
22	0,30	3:1	89	95	100
23	0,60	3:1	89	95	100
24	1,0	3:1	86	93	100

(continuación)

N.º de Ejemplo	Relación equivalente de boro/OH	Proporción equivalente de 1,3-poliol a ácido	Brillo inicial 20° ¹	DOI ²	Adhesión rápida de cuchillo ⁴ (% de fallo cohesivo)
¹ Se midió brillo de 20° con un medidor estadístico de brillo Novo-Gloss de 20°, disponible de Paul N. Gardner Company, Inc. ² La medición de la distinción de imagen (DOI) se midió con un medidor de DOI Dorigon II TM de Hunter Associates. ³ Descripción de la prueba de adhesión de revestimiento (adhesión de sombreado cruzado): se refiere a la descripción de la prueba en el documento US 6.592.999 ubicada bajo la Tabla 3, nota de pie 2. ⁴ La prueba de cuchillo rápido se realizó de la siguiente manera: Para probar la adhesión del parabrisas, se aplica una perla de adhesivo para parabrisas a la superficie de la capa transparente en las 1-4 horas después del horneado final (30 minutos a 141 °C (285 °F)). Se usó el adhesivo de parabrisas de curado con humedad de uretano Betaseal 15625 obtenido de Dow Automotive. Se coloca aproximadamente una perla adhesiva de 5 mm x 5 mm x 250 mm sobre el color curado más el sustrato transparente. El adhesivo se cura durante 72 horas a temperatura ambiente (~ 24 °C (75 °F)) y 20-50 % de humedad relativa. Después de 72 horas, el cordón adhesivo curado se corta con una cuchilla de afeitar. Se hace un corte a través de la perla adhesiva en un ángulo de 60° a intervalos de 12 mm mientras se tira hacia atrás el borde del adhesivo en un ángulo de 180°. Se realiza un mínimo de 10 cortes para cada sistema. El resultado deseado se describe como 90-100 % de fallo cohesivo (CF). El fallo cohesivo (CF) se produce cuando la integridad de la perla adhesiva se pierde como resultado de cortar y tirar. Cuando se produce una pérdida de adhesión entre el cordón adhesivo y la superficie del revestimiento transparente, el índice de fallo cohesivo es el 0 %.					

Los resultados resumidos en la Tabla 3 muestran que el agente promotor de la adhesión de la invención (Ejemplos 2, 3 y 4) a diversos niveles (5,8-17,3 % en peso de sólidos) proporciona una adhesión de revestimiento superior sin afectar negativamente a la apariencia en comparación con el control que no contenía el agente promotor de la adhesión.

Los resultados resumidos en la Tabla 4 muestran que los diversos aditivos de la invención (Ejemplos 11-17) proporcionan una adhesión superior a los ejemplos comparativos (5-10) que contenían aditivos fuera del alcance de la invención. En los Ejemplos 11-17, la apariencia no se vio afectada negativamente. Sin embargo, en el Ejemplo Comparativo 18, la apariencia se vio afectada negativamente.

Los resultados resumidos en la Tabla 6 muestran que la relación equivalente de boro a hidroxilo en el poliéster boratado debería ser mayor de 0,10.

Aunque se han descrito anteriormente realizaciones particulares de la presente invención para fines de ilustración, resultará evidente para los expertos en la materia que pueden realizarse numerosas variaciones de los detalles de la presente invención sin alejarse de la invención como se define en las reivindicaciones adjuntas.

REIVINDICACIONES

1. Una composición termoestable que comprende:

- 5 (a) un polímero formador de película que tiene grupos funcionales reactivos,
 (b) un agente de curado que tiene grupos funcionales reactivos con los grupos funcionales de (a),
 (c) un agente promotor de la adhesión que es el producto de reacción de:
- 10 (i) ácido bórico o un equivalente del mismo seleccionados de compuestos que contienen boro que se hidrolizan en medios acuosos para formar ácido bórico, y
 (ii) un éster que tiene dos o más grupos hidroxilo terminales que se prepara a partir de la condensación de ácidos policarboxílicos o equivalentes de los mismos seleccionados de anhídridos y ésteres metílicos de los ácidos y polioles polihídricos, al menos una parte del mismo es un 1,3-poliol;
- 15 siendo la relación equivalente de ácido bórico o equivalente del mismo a hidroxilo mayor de 0,1:1 y la relación equivalente de 1,3-poliol a ácido policarboxílico o equivalente del mismo mayor de 2:1.

2. La composición de la reivindicación 1 en la que los grupos funcionales del polímero formador de película se seleccionan de hidroxilo, amino primario, amino secundario, ácido carboxílico, epoxi, carbamato, amida, urea y mezclas compatibles de los mismos, preferentemente hidroxilo, carbamato y mezclas compatibles de los mismos.

3. La composición de la reivindicación 2 en la que el grupo funcional del agente de curado se selecciona de isocianato que incluye isocianato bloqueado, metilol que incluye metilol éter, epoxi, ácido carboxílico, anhídrido y mezclas compatibles de los mismos, preferentemente isocianato que incluye isocianato bloqueado y aminoplasto.

4. La composición de la reivindicación 1 en la que (i) se selecciona de ácido bórico, éster de ácido bórico, borato metálico y mezclas de los mismos, preferentemente (i) es un éster de ácido bórico que tiene de 1 a 6 átomos de carbono en el grupo éster, por lo que el éster de ácido bórico se selecciona preferentemente de borato de trimetilo, borato de trisopropilo y borato de trifenilo.

5. La composición de la reivindicación 1 en la que (c) está presente en la composición en cantidades suficientes para dar un contenido de boro del 0,001 al 5 por ciento en peso basado en el peso total de los sólidos de resina presentes en la composición curable.

6. La composición de la reivindicación 1 en la que el éster es un poliéster, en la que el poliéster se forma haciendo reaccionar un ácido policarboxílico o equivalente del mismo con el 1,3-poliol, en la que el 1,3-poliol se selecciona preferentemente de trimetilolpropano y pentaeritritol.

7. Un composite multicapa de dos o más capas poliméricas al menos una de las cuales está formada a partir de una composición termoestable, comprendiendo el material de composite una primera capa polimérica formada sobre un sustrato y una segunda capa polimérica formada sobre al menos una porción de la primera capa polimérica, que comprende la inclusión de un agente promotor de la adhesión en una o ambas capas poliméricas en una cantidad suficiente para mejorar la adhesión entre capas entre la primera y la segunda capas poliméricas y en donde el agente promotor de la adhesión es el producto de reacción de:

- (i) ácido bórico o un equivalente del mismo seleccionado de compuestos que contienen boro que se hidroliza en medios acuosos para formar ácido bórico, y
 (ii) un éster que tiene dos o más grupos hidroxilo terminales, que se prepara a partir de la condensación de ácidos policarboxílicos o equivalentes de los mismos seleccionados de anhídridos y ésteres metílicos de los ácidos y polioles polihídricos, al menos una parte del mismo es un 1,3-poliol;

siendo la relación equivalente de ácido bórico o equivalente del mismo a hidroxilo mayor de 0,1:1 y la relación equivalente de 1,3-poliol a ácido policarboxílico o equivalente del mismo mayor de 2:1.

8. El composite de la reivindicación 7, en donde una o ambas de dicha primera capa polimérica y dicha segunda capa polimérica comprenden una capa curada formada a partir de una composición termoestable de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1-6.

9. El composite de la reivindicación 7, en donde el polímero formador de película (a) comprende al menos un polímero seleccionado de un polímero acrílico, un polímero de poliéster, un polímero de poliuretano y mezclas de los mismos.

10. El composite de la reivindicación 7, en donde el agente de curado (b) comprende resinas de aminoplasto, poliisocianatos, poliisocianatos bloqueados, ácidos policarboxílicos, poliepóxidos y mezclas compatibles de los mismos, por lo que el agente de curado (b) comprende preferentemente al menos una resina de aminoplasto y al menos un compuesto de isocianato bloqueado que comprende un compuesto de tricarbamoil triazina.

- 5 11. El compuesto de la reivindicación 8 que comprende una capa polimérica que contiene pigmento depositada sobre un sustrato metálico o elastomérico, una capa polimérica transparente sustancialmente libre de pigmento depositada sobre la capa polimérica que contiene pigmento y una capa adhesiva depositada sobre la capa polimérica transparente, siendo la capa polimérica transparente la primera capa polimérica y siendo la capa adhesiva la segunda capa polimérica.
12. El composite de la reivindicación 11 en el cual el agente promotor de la adhesión está presente en la capa polimérica transparente.
- 10 13. El composite de la reivindicación 8 que comprende una primera capa polimérica transparente sustancialmente libre de pigmento depositada sobre una capa polimérica que contiene pigmento y una segunda capa polimérica transparente sustancialmente libre de pigmento depositada sobre la primera capa polimérica transparente.
- 15 14. El composite de la reivindicación 13 en el cual el agente promotor de la adhesión está presente en la capa polimérica transparente.
15. El composite de la reivindicación 8 en el cual el éster es un éster como se define en la reivindicación 6.