

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 767 930**

51 Int. Cl.:

**C08G 18/08** (2006.01)

**C08G 18/40** (2006.01)

**C09D 151/08** (2006.01)

**C09D 175/04** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **17.04.2003 PCT/US2003/11890**

87 Fecha y número de publicación internacional: **30.10.2003 WO03089487**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **17.04.2003 E 03728429 (6)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **04.12.2019 EP 1497349**

54 Título: **Composiciones de revestimiento que contienen dispersiones de poliuretano y partículas poliméricas altamente reticuladas**

30 Prioridad:

**19.04.2002 US 126903**

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

**19.06.2020**

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**FALER, DENNIS L.;  
BARKAC, KAREN;  
HALEY, M. FRANK;  
MCKENRY, DEENA M.;  
PAGAC, EDWARD S.;  
SWARUP, SHANTI;  
TAYLOR, CATHY A. y  
ZEZINKA, ELIZABETH A.**

74 Agente/Representante:

**VALLEJO LÓPEZ, Juan Pedro**

ES 2 767 930 T3

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

## DESCRIPCIÓN

Composiciones de revestimiento que contienen dispersiones de poliuretano y partículas poliméricas altamente reticuladas

5

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

10 La presente invención se refiere a dispersiones acuosas de poliuretano y composiciones termoestables que contienen dispersiones de poliuretano y dispersiones de micropartículas poliméricas reticuladas. Más particularmente, la presente invención se dirige a composiciones de revestimiento que contienen dispersiones acuosas de poliuretano y micropartículas poliméricas reticuladas usadas en composiciones de revestimiento de composite multi-componente tales como imprimaciones, revestimientos base pigmentados o coloreados y/o revestimientos superiores transparentes  
15 que proporcionan una buena suavidad y apariencia.

**2. Antecedentes de la invención**

20 En la última década, ha habido un esfuerzo concertado para reducir la contaminación atmosférica provocada por los disolventes volátiles que se emiten durante los procesos de pintura. Sin embargo, a menudo es difícil lograr alta calidad, acabados de revestimiento lisos, tales como los que se requieren en la industria automotriz, sin la inclusión de disolventes orgánicos que contribuyen en gran medida al flujo y nivelación de un revestimiento.

25 Debido a preocupaciones ambientales, Los compuestos orgánicos volátiles ("VOC") y/o los contaminantes peligrosos del aire ("HAP") han estado bajo estricta regulación por parte del gobierno. Por lo tanto, una de las principales metas de la industria de los revestimientos es minimizar el uso de disolventes orgánicos mediante la formulación de composiciones de revestimiento a base de agua que proporcionen un aspecto liso de alto brillo, así como buenas propiedades físicas incluyendo la resistencia a la lluvia ácida. Desafortunadamente, muchas composiciones de revestimiento al agua, particularmente aquellas que contienen pigmentos metálicos en copos, no proporcionan  
30 propiedades de apariencia aceptables porque, entre otros, pueden depositarse como una película rugosa en condiciones de baja humedad. Aunque pueden obtenerse películas lisas si la humedad se controla dentro de límites estrechos, esto a menudo no es posible en aplicaciones industriales sin incurrir en gastos considerables.

35 El proceso de aplicación de pintura en un taller de pintura industrial automotriz consiste en cuatro etapas: almacenamiento en un tanque; circulación en tuberías; pulverización a través de una campana y/o una boquilla de pistola; y formación de película en la superficie del sustrato. Las velocidades de cizalla activas en la pintura en cada una de las etapas son bastante diferentes y requieren propiedades reológicas de pintura variables para cada etapa. Para diseñar una viscosidad de pintura adecuada en revestimientos automotrices al agua, se necesita un perfil reológico distinto para proporcionar una buena capacidad de pulverización, resistencia al hundimiento y propiedades  
40 de nivelación simultáneamente. En composiciones de revestimiento base, habitualmente se prefiere el comportamiento de flujo de reducción de cizalla. En muchos casos, se usan agentes especiales de control de reología en formulaciones de revestimiento para proporcionar el comportamiento de flujo deseado.

45 Se han usado microgeles o micropartículas reticuladas en la industria de la pintura para mejorar las propiedades reológicas de las composiciones de revestimiento, así como las propiedades físicas del revestimiento, tales como la resistencia a la tracción, la resistencia a disolventes y la permeabilidad a gases. Una meta particular ha sido proporcionar una buena capacidad de pulverización, resistencia al hundimiento y propiedades de nivelación simultáneamente. En pinturas de revestimiento base, se requiere un comportamiento de flujo de reducción de cizalla apropiado para lograr esta meta.  
50

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

60 La Patente de Estados Unidos N.º 6.291.564 de Faler et al. desvela una composición de revestimiento acuosa que incluye una resina formadora de película reticulable y micropartículas poliméricas. Sin embargo, bajo ciertas condiciones de aplicación, las composiciones de revestimiento pueden proporcionar propiedades de apariencia menos que óptimas cuando se incluyen pigmentos metálicos en copos en la composición de revestimiento. Por ejemplo, los revestimientos pueden ser propensos a las manchas (es decir, una distribución desigual de copos metálicos en la película curada) y, a veces, no tienen una apariencia suave. Adicionalmente, el revestimiento acuoso resultante puede  
65 incluir un nivel inaceptable de HAP en forma de disolventes orgánicos.

- Hong et al., "Core/Shell Acrylic Microgel as the Main Binder of Waterborne Metallic Basecoats", Korea Polymer Journal, Vol. 7, N.º 4, páginas 213-222 (1999) desvelan emulsiones de microgel acrílico de núcleo/cubierta hinchables con álcali que tienen un núcleo hidrófobo y una cubierta que incluía niveles bajos de acrilato de 2-hidroxietilo y/o ácido metacrílico, así como hasta un 8 % de contenido de monómero reticulante. Los microgeles proporcionan un comportamiento de adelgazamiento pseudoplástico o cortante en capas base metálicas acuosas. Se requiere la adición de un álcali para promover la hinchazón del microgel, que puede ser problemático para lograr propiedades reológicas reproducibles.
- 10 Las micropartículas poliméricas pueden prepararse por polimerización en emulsión de látex, donde se incluye un monómero de reticulación adecuado en la fase monomérica insoluble en agua dispersada. El modelo Smith-Ewart describe generalmente las interacciones macroscópicas y la cinética de las polimerizaciones en emulsión de látex. En la técnica de polimerización en emulsión de látex, los monómeros insolubles en agua o ligeramente solubles en agua se añaden a una fase acuosa continua y forman gotitas de monómero dispersas. Una fracción muy pequeña de los monómeros se disuelve y forma micelas de monómero. Se añade una fuente de radicales libres a la emulsión y se inicia la polimerización dentro de las micelas, a la cual se suministra monómero adicional desde las gotitas de monómero. El resultado final son partículas de polímero dispersas en una fase acuosa continua. Véase Principles of Polymerization, Segunda edición, Odian, Wiley-Interscience, pág. 319-331 (1983).
- 15
- 20 Cuando los monómeros hidrosolubles se incorporan a la mezcla de monómeros en un proceso de polimerización en emulsión de látex, puede dar como resultado la iniciación de la polimerización en la fase acuosa continua. Cuando los monómeros hidrosolubles se polimerizan en la fase acuosa continua de una polimerización en emulsión de látex, el polímero resultante generalmente varía de grano o coágulo a una solución o gel espeso, en lugar de una partícula polimérica dispersa. El riesgo de tales resultados adversos ha limitado el uso de monómeros solubles en agua en los procesos de polimerización en emulsión de látex.
- 25
- La Patente de EE.UU. N.º 5.102.925 de Suzuki et al. desvela una composición de pintura de secado al aire que incluye micropartículas de polímero reticuladas internamente, una resina formadora de película y un disolvente orgánico volátil. No se describe el uso de resinas termoestables en la composición de pintura. Las micropartículas se producen por polimerización en emulsión de monómeros etilénicamente insaturados y al menos un monómero reticulante en presencia de un emulsionante.
- 30
- La Patente de EE.UU. N.º 4.705.821 de Ito et al. desvela una composición anticorrosiva de pretratamiento de superficie metálica que incluye una emulsión acuosa de micropartículas de polímero duro y un compuesto de cromo soluble en agua. Las micropartículas de polímero se preparan por polimerización en emulsión de monómeros monoinsaturados y monómeros polifuncionales.
- 35
- La Solicitud de Patente Europea N.º 0 358 221 de Grutter et al. desvela revestimientos de electrodeposición que incluyen una dispersión acuosa de una resina de deposición catódica o anódica y micropartículas de polímero. Las micropartículas de polímero incluyen del 0,1 al 5 %, menos del 2 %, por ejemplo, de monómeros que contienen grupos hidrófilos.
- 40
- En general, los espesantes de microgel conocidos usados en las composiciones de revestimiento de capa base acuosa son deficientes porque las capas base resultantes pueden ser susceptibles a la penetración de una capa superior transparente a base de disolvente en la capa base curada (comúnmente conocida como "remojo" o "penetración") y normalmente solo son eficaces con ciertas capas transparentes limitadas. Además, a menudo se requieren modificadores o espesantes reológicos adicionales para asegurar un perfil reológico deseado para la composición de revestimiento curada, que también incluyen normalmente disolventes HAP. Incluso con los modificadores de reología adicionales, estas composiciones de revestimiento pueden exhibir propiedades de flujo pobres que resultan en dificultades de aplicación de pulverización y/o flacidez tras la aplicación; además, estos revestimientos pueden presentar manchas y/o una apariencia rugosa.
- 45
- 50
- Para superar la rugosidad de la superficie del revestimiento, se han añadido dispersiones de poliuretanos hidrófobos a las composiciones de revestimiento que contienen espesantes de microgel para proporcionar un aspecto más liso. Las dispersiones de poliuretano se han usado en composiciones de revestimiento acuosas como, por ejemplo, en la Patente de EE.UU. N.º 5.071.904 de Martin et al., que desvela una composición de revestimiento a base de agua que incluye una dispersión de micropartículas poliméricas de un poliuretano hidrófobo y está adaptada para unirse químicamente a la composición de revestimiento curada. El medio acuoso de la dispersión de micropartículas está sustancialmente libre de polímero hidrosoluble.
- 55
- 60
- La patente de EE.UU. N.º 4.880.867 de Gobel et al. desvela una composición de revestimiento acuosa que incluye un material formador de película basado en aglutinantes diluibles en agua que son una mezcla de una resina polimérica que contiene un grupo hidroxilo; una dispersión de poliuretano de cadena extendida y pigmentos.
- 65
- Las Patentes de EE.UU. N.º 5.569.715 de Grandhee y 6.025.031 de Lettman et al. desvelan composiciones de revestimiento que incluyen una dispersión acuosa, preparadas en un método de una o varias fases, de una resina

polimérica hidrofílica basada en una resina de poliuretano hidrófoba. La composición de revestimiento es útil para el acabado de carrocerías de automóviles y piezas de plástico y para el acabado de automóviles.

Las Patentes de EE.UU. N.º 6.281.272 de Baldy et al. y 6.291.564 de Faler et al. desvelan composiciones de revestimiento a base de agua que incluyen una dispersión de micropartículas poliméricas. Las micropartículas se preparan mezclando monómero o monómeros y un poliuretano hidrófobo extendido en cadena para formar una preemulsión y se particularizan en micropartículas sometiendo la preemulsión a un esfuerzo de alta cizalla usando un homogeneizador. El monómero o monómeros etilénicamente insaturados se polimerizan después para formar micropartículas poliméricas que se dispersan de manera estable en el medio acuoso.

Las dispersiones de poliuretano son útiles para proporcionar suavidad a la composición de revestimiento curada. Sin embargo, el brillo del revestimiento se degrada normalmente, es decir, un revestimiento que contiene la dispersión de poliuretano hidrófilo no será tan brillante como un revestimiento que no contiene la dispersión de poliuretano hidrófilo. Esto es especialmente cierto cuando los pigmentos de efecto, tales como los basados en copos metálicos, se usan en la composición de revestimiento.

Sería deseable proporcionar una composición de revestimiento al agua termoestable que contenga pigmentos metálicos en copos, que sea útil como acabado original, que contenga materiales bajos o nulos de VOC o HAP y que tenga un perfil de flujo de adelgazamiento de cizallamiento óptimo mientras proporciona propiedades de apariencia deseables, para lograr una apariencia suave, con alto flip-flop y sin manchas.

### Sumario de la invención

La presente invención se dirige a una dispersión acuosa de poliuretano que incluye partículas de acrilato de poliuretano dispersadas en un medio acuoso. Las partículas incluyen el producto de reacción obtenido al polimerizar los componentes de una preemulsión formada a partir de:

(A) un prepolímero de acrilato de poliuretano que contiene hidrógeno activo, que comprende un producto de reacción obtenido haciendo reaccionar:

- (i) un poliol;
- (ii) un monómero etilénicamente insaturado polimerizable que contiene al menos un grupo hidroxilo;
- (iii) un compuesto que comprende un grupo alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>30</sub> que tiene al menos dos grupos de hidrógeno activo seleccionados de grupos ácido carboxílico y grupos hidroxilo, en donde al menos un grupo de hidrógeno activo es un grupo hidroxilo; y
- (iv) un poliisocianato;

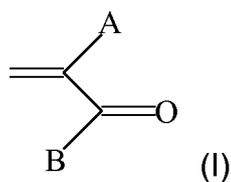
(B) uno o más monómeros etilénicamente insaturados polimerizables hidrófobos; y  
(C) un monómero reticulante que tiene dos o más sitios de insaturación etilénica polimerizable.

El prepolímero de acrilato de poliuretano funcional con hidrógeno activo de (A) incluye al menos el 30 por ciento en peso de prepolímero de acrilato de poliuretano que incluye uno o más prepolímeros que tienen al menos un sitio polimerizable terminal de insaturación etilénica en un extremo de la molécula y al menos un grupo que contiene hidrógeno activo en el extremo opuesto de la molécula; y al menos el 10 por ciento en peso de uno o más prepolímeros que tienen al menos un sitio polimerizable terminal de insaturación etilénica en cada extremo de la molécula.

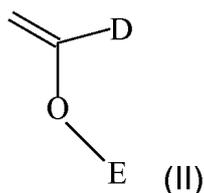
La presente invención también se dirige a una composición termoestable que incluye:

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

- (a) al menos el 20 por ciento en peso de un monómero de reticulación que tiene dos o más grupos de insaturación reactiva y/o monómeros que tienen uno o más grupos funcionales capaces de reaccionar para formar reticulaciones después de la polimerización;
- (b) al menos el 2 por ciento en peso de uno o más monómeros etilénicamente insaturados polimerizables que tienen grupos funcionales hidrófilos que tienen las siguientes estructuras (I) y/o (II):



o



5

en donde A se selecciona de H y alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>; B se selecciona de -NR<sup>1</sup> R<sup>2</sup>, -O<sup>3</sup> y -SR<sup>4</sup>, donde R<sup>1</sup> y R<sup>2</sup> se seleccionan independientemente de H, alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub>, alquilol C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub> y alquilamino C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub>, R<sup>3</sup> y R<sup>4</sup> se seleccionan independientemente de alquilol C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub>, alquilamino C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub>, -CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-(OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>)<sub>n</sub>-OH donde n es 0 a 30 y -CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-(OC(CH<sub>3</sub>)HCH<sub>2</sub>)<sub>m</sub>-OH donde m es 0 a 30, D se selecciona de H y alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>; y E se selecciona de -CH<sub>2</sub>CHOHCH<sub>2</sub>OH, alquilol C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub>, -CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-(OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>)<sub>n</sub>-OH donde n es 0 a 30 y -CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-(OC(CH<sub>3</sub>)HCH<sub>2</sub>)<sub>m</sub>-OH donde m es 0 a 30; y

(c) opcionalmente, el resto está compuesto por uno o más monómeros etilénicamente insaturados polimerizables, en donde (a), (b) y (c) son diferentes entre sí; y

(IV) La dispersión acuosa de poliuretano descrita anteriormente.

10

15

La presente invención se dirige además a un método para revestir un sustrato que incluye aplicar la composición termoestable descrita anteriormente sobre al menos una porción del sustrato; hacer coalescer la composición termoestable para formar una película sustancialmente continua sobre el sustrato; y curar la composición termoestable.

20

La presente invención se dirige adicionalmente a un revestimiento de composite multi-capa que incluye una capa de revestimiento base depositada a partir de una composición de revestimiento base que contiene pigmento de efecto, en donde la composición de revestimiento base es una composición de revestimiento termoestable como se define y una capa de revestimiento superior libre de pigmento depositada sobre al menos una porción de dicha capa de revestimiento base de una composición de revestimiento superior libre de pigmento.

25

La presente invención se dirige además más a un sustrato revestido que incluye un sustrato y la composición de revestimiento de composite multi-capa descrita anteriormente sobre al menos una porción del sustrato.

30

La presente invención también se dirige a una composición de revestimiento que incluye una emulsión de látex que comprende micropartículas poliméricas reticuladas dispersas en una fase acuosa continua como se describió anteriormente y la dispersión acuosa de poliuretano descrita anteriormente.

Adicionalmente, la presente invención se dirige a una composición de revestimiento que incluye la dispersión acuosa de poliuretano descrita anteriormente.

35

### Descripción detallada de la invención

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 o superior a 1 y un valor máximo igual o menor que 10. Puesto que los intervalos numéricos divulgados son continuos, pueden incluir todos y cada uno de los valores entre los valores mínimo y máximo. A menos que se indique expresamente lo contrario, los diversos intervalos numéricos especificados en la presente solicitud son aproximaciones.

40

45

Como se usa en el presente documento, la frase "sustancialmente libre" se entiende que indica que un material puede estar presente en una cantidad incidental. En otras palabras, el material no se añade intencionalmente a una composición indicada, pero puede estar presente en niveles menores o intrascendentes, por ejemplo, porque se transfirió como una impureza como parte de un componente de composición previsto.

50

Como se usa en el presente documento, por "composición termoestable" se entiende uno que "fragua" irreversiblemente al curar o reticular, en donde las cadenas poliméricas de los componentes poliméricos se unen entre sí por medio de enlaces covalentes. Esta propiedad normalmente se asocia a una reacción de reticulación de los constituyentes de la composición con frecuencia inducida, por ejemplo, por el calor o la radiación. Hawley, Gessner G., The Condensed Chemical Dictionary, Novena Edición, página 856; Surface Coatings, Vol. 2, Oil and Colour Chemists' Association, Australia, TAFE Educational Books (1974). Las reacciones de curado o reticulación también pueden llevarse a cabo en condiciones ambientales. Una vez curada o reticulada, una composición termoestable no se funde tras aplicación de calor y es insoluble en disolventes. Por el contrario, una "composición termoplástica" comprende componentes poliméricos que no están unidos por enlaces covalentes y, por lo tanto, pueden experimentar flujo de líquido al calentarse y son solubles en disolventes. Saunders, K.J., Organic Polymer Chemistry, pág. 41-42, Chapman y Hall, Londres (1973).

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

Como se usa en el presente documento, el término "poliisocianato", salvo que se indique otra cosa, está destinado a incluir isocianatos bloqueados (o protegidos) así como (poli)isocianatos no bloqueados.

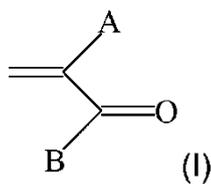
Como se usa en el presente documento, por "composición de revestimiento sustancialmente libre de pigmento" se entiende una composición de revestimiento que forma un revestimiento transparente, tal como un revestimiento transparente en una composición de revestimiento de composite multi-componente. Dichas 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.

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

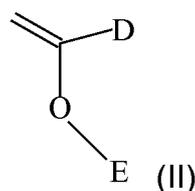
Como se usa en el presente documento, el término "curar" tal como se usa en relación con una composición, por ejemplo, "composición cuando cura", significará que cualquier componente reticulable de la composición está al menos parcialmente reticulado. En determinadas realizaciones de la presente invención, la densidad de reticulación de los componentes reticulables, es decir, el grado de reticulación, varía del 5 % al 100 % de la reticulación completa.

En el presente documento se describe una emulsión de látex que incluye micropartículas poliméricas reticuladas dispersas en una fase acuosa continua. Las micropartículas poliméricas pueden prepararse a partir de una mezcla de monómeros que incluye:

- (a) un monómero de reticulación que tiene dos o más sitios de insaturación reactiva y/o monómeros que tienen uno o más grupos funcionales capaces de reaccionar para formar reticulaciones después de la polimerización;
- (b) un monómero etilénicamente insaturado polimerizable que tiene grupos funcionales hidrófilos que tienen las siguientes estructuras (I) y/o (II):



y/o



en donde A se selecciona de H y alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>; B se selecciona de -NR<sup>1</sup>R<sup>2</sup>, -O<sup>3</sup> y -SR<sup>4</sup>, donde R<sup>1</sup> y R<sup>2</sup> se seleccionan independientemente de H, alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub>, alquilol C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub> y alquilamino C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub>, R<sup>3</sup> y R<sup>4</sup> se seleccionan

independientemente de alquilo  $C_1-C_{18}$ , alquilamino  $C_1-C_{18}$ ,  $-CH_2CH_2-(OCH_2CH_2)_n-OH$  donde  $n$  es 0 a 30 y,  $-CH_2CH_2-(OC(CH_3)HCH_2)_m-OH$  donde  $m$  es 0 a 30,  $D$  se selecciona de  $H$  y alquilo  $C_1-C_3$ ; y  $E$  se selecciona de  $-CH_2CHOHCH_2OH$ , alquilo  $C_1-C_{18}$ ,  $-CH_2CH_2-(OCH_2CH_2)_n-OH$  donde  $n$  es 0 a 30 y  $-CH_2CH_2-(OC(CH_3)HCH_2)_m-OH$  donde  $m$  es 0 a 30; y, opcionalmente,

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

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

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

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

40 El monómero reticulante (a) comprende al menos el 15 por ciento en peso, normalmente al menos el 20 por ciento en peso, en muchos casos al menos el 22,5 por ciento en peso y en algunos casos al menos el 25 por ciento en peso de la mezcla de monómero usada para preparar las micropartículas poliméricas. También, el monómero reticulante comprende no más del 45 por ciento en peso, en muchos casos no más del 40 por ciento en peso, normalmente no más del 35 por ciento en peso, y en algunos casos no más del 30 por ciento en peso de la mezcla de monómero utilizada para preparar las micropartículas poliméricas. El nivel del monómero de reticulación (a) usado está determinado por las propiedades deseadas que se incorporarán a la micropartícula resultante. El monómero de reticulación puede estar presente en la mezcla de monómeros en cualquier valor o en cualquier combinación de los intervalos indicados, incluyendo los valores indicados anteriormente.

50 Cualquiera de los monómeros polimerizables etilénicamente insaturados que tienen grupos funcionales hidrófilos descritos por las estructuras I y/o II anteriores puede usarse como el monómero (b) siempre que el monómero pueda polimerizarse en un sistema de polimerización en emulsión de látex y no afecte sustancialmente la estabilidad de la emulsión de látex o del proceso de polimerización.

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

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

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

En una realización adicional de la presente invención, los monómeros etilénicamente insaturados polimerizables que tienen grupos funcionales hidrófilos (b) incluyen solo los monómeros descritos por la estructura (II) anterior.

5 El monómero etilénicamente insaturado polimerizable que tiene grupos funcionales hidrófilos (b) comprende al menos el 2 por ciento en peso, a veces mayor del 2 por ciento en peso, a menudo al menos el 5 por ciento en peso, a menudo mayor del 5 por ciento en peso, generalmente al menos el 7 por ciento en peso, y normalmente al menos 8 por ciento en peso de la mezcla de monómero usada para preparar las micropartículas poliméricas. El monómero etilénicamente insaturado polimerizable que tiene grupos funcionales hidrófilos comprende no más del 35 por ciento en peso, en muchos casos no más del 30 por ciento en peso, normalmente no más del 20 por ciento en peso y con frecuencia no  
10 más del 15 por ciento en peso de la mezcla de monómero utilizada para preparar las micropartículas poliméricas. El nivel del monómero etilénicamente insaturado polimerizable que tiene grupos funcionales hidrófilos usado está determinado por las propiedades que se van a incorporar a la micropartícula resultante. El nivel del monómero etilénicamente insaturado polimerizable que tiene grupos funcionales hidrófilos presentes en la mezcla de monómeros puede variar entre cualquier combinación de los valores mencionados, incluyendo los valores mencionados.

15 Los monómeros etilénicamente insaturados polimerizables adecuados para su uso como monómero (c) que, opcionalmente, constituyen el resto de la mezcla de monómeros, y que son diferentes del monómero reticulante (a) y el monómero que tiene grupos funcionales hidrófilos (b), puede incluirse en las micropartículas poliméricas de la presente invención. Puede usarse cualquier monómero polimerizable etilénicamente insaturado adecuado, con la  
20 condición de que pueda polimerizarse en un sistema de polimerización en emulsión de látex y no afecte sustancialmente la estabilidad de la emulsión de látex o el proceso de polimerización. Los monómeros etilénicamente insaturados polimerizables adecuados incluyen, pero no se limitan a, (met)acrilato de metilo, (met)acrilato de etilo, (met)acrilato de propilo, (met)acrilato de n-butilo, (met)acrilato de t-butilo, (met)acrilato de 2-etilhexilo, (met)acrilato de isobornilo, (met)acrilato de dimetilaminoetilo, estireno, (met)acrilonitrilo, (met)acrilato de laurilo, (met)acrilato de  
25 ciclohexilo y (met)acrilato de 3,3,5-trimetilciclohexilo.

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

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

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

El agente tensioactivo puede estar presente en la emulsión de látex de la presente invención a cualquier nivel que estabilice la emulsión. El agente tensioactivo puede estar presente al menos un 0,001 por ciento en peso, muchas veces al menos un 0,005 por ciento en peso, normalmente al menos un 0,01 por ciento en peso y en algunos casos  
55 al menos un 0,05 por ciento en peso basado en el peso total de la emulsión de látex. El agente tensioactivo puede estar presente hasta en un 10 por ciento en peso, muchas veces hasta un 7,5 por ciento en peso, normalmente hasta 5 por ciento en peso, y en algunos casos hasta un 3 por ciento en peso basado en el peso total de la emulsión de látex. El nivel del agente tensioactivo usado está determinado por la cantidad requerida para estabilizar la emulsión de látex. El agente tensioactivo puede estar presente en la emulsión de látex en cualquier nivel o en cualquier rango  
60 de niveles, incluyendo los indicados anteriormente.

El agente tensioactivo puede ser un agente tensioactivo o dispersante aniónico, catiónico o no iónico, o mezclas compatibles de los mismos, tales como una mezcla de un tensioactivo aniónico y no iónico. Los agentes de dispersión catiónicos adecuados incluyen, pero no se limitan a cloruro de lauril piridinio, acetato de cetildimetilamina y cloruro de alquildimetilbencilamonio, en donde el grupo alquilo tiene de 8 a 18 átomos de carbono. Los agentes dispersantes  
65 aniónicos adecuados incluyen, pero no se limitan a sulfatos de alcohol graso alcalino, tales como laurilsulfato de sodio

y similares; arilalquil sulfonatos, tales como isopropilbencenosulfonato de potasio y similares; alquil sulfosuccinatos alcalinos, tales como octilsulfosuccinato de sodio, y similares; y sulfatos o sulfonatos de arilalquilpolietoxietanol alcalino, tales como octilfenoxipolietoxietil sulfato de sodio, que tiene de 1 a 5 unidades de oxietileno, y similares. Los agentes tensioactivos no iónicos adecuados incluyen, pero no se limitan a, alquilfenoxipolietoxietanoles que tienen grupos alquilo de aproximadamente 7 a 18 átomos de carbono y de aproximadamente 6 a aproximadamente 60 unidades de oxietileno tales como, por ejemplo, heptil fenoxipolietoxietanoles; derivados de óxido de etileno de ácidos carboxílicos de cadena larga tales como ácido láurico, ácido mirístico, ácido palmítico, ácido oleico y similares o mezclas de ácidos tales como los encontrados en aceite de resina que contiene de 6 a 60 unidades de oxietileno; condensados de óxido de etileno de alcoholes de cadena larga tales como alcoholes octílico, decílico, laurílico o cetílico que contienen de 6 a 60 unidades de oxietileno; condensados de óxido de etileno de aminas de cadena larga o ramificada tales como dodecil amina, hexadecil amina y octadecil amina, que contienen de 6 a 60 unidades de oxietileno; y copolímeros de bloques de secciones de óxido de etileno combinados con una o más secciones de óxido de propileno hidrófobas. Los polímeros de alto peso molecular como la hidroxietilcelulosa, metilcelulosa, poli(ácido acrílico), alcohol polivinílico y similares, pueden usarse como estabilizadores de emulsión y coloides protectores.

Un iniciador de radicales libres se usa normalmente en el proceso de polimerización en emulsión de látex. Puede usarse cualquier iniciador de radicales libres adecuado. Los catalizadores de radicales libres adecuados incluyen, pero no se limitan a iniciadores térmicos, fotoiniciadores e iniciadores de oxidación-reducción, todos los cuales pueden clasificarse como iniciadores solubles en agua o iniciadores no solubles en agua. Los ejemplos de iniciadores térmicos incluyen, pero no se limitan a compuestos azoicos, peróxidos y persulfatos. Los persulfatos adecuados incluyen, pero no se limitan a persulfato de sodio y persulfato de amonio. Los iniciadores de oxidación-reducción pueden incluir, como ejemplos no limitantes, sistemas de persulfato-sulfito así como sistemas que utilizan iniciadores térmicos en combinación con iones metálicos apropiados, tales como hierro o cobre.

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

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

En una realización de la presente invención, el tamaño medio de partícula de las micropartículas poliméricas puede ser de al menos 0,001 micrómetros, en muchos casos al menos 0,005 micrómetros, normalmente al menos 0,01 y en algunos casos al menos 0,02 micrómetros. El tamaño promedio de partícula de las micropartículas poliméricas generalmente no es más de 1 micrómetro, en muchos casos menos de 1 micrómetro, a menudo no más de 0,9 micrómetros y habitualmente no más de 0,8 micrómetros. Cuando el tamaño promedio de partícula es demasiado grande, Las micropartículas pueden tender a asentarse desde la emulsión de látex durante el almacenamiento. El tamaño medio de partícula de las micropartículas poliméricas puede ser cualquier valor o en cualquier intervalo de valores incluyendo los indicados anteriormente.

En otra realización de la presente invención, la emulsión de látex de micropartículas poliméricas reticuladas dispersas en una fase acuosa continua se prepara mediante un proceso de polimerización en emulsión de látex sembrado. Tal proceso de polimerización en emulsión de látex sembrado incluye:

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

(a) al menos un 20 por ciento en peso de la composición de monómero global que incluye un monómero reticulante tal como cualquiera de los descritos en detalle anteriormente;

(b) al menos un 2 por ciento en peso de la composición de monómero global de un monómero etilénicamente insaturado polimerizable que tiene grupos funcionales hidrófilos tales como cualquiera de los que tienen las estructuras (I) o (II) descritas anteriormente; y

(c) el resto de la composición de monómero global que incluye uno o más monómeros etilénicamente insaturados polimerizables como cualquiera de los descritos en detalle anteriormente con respecto al monómero etilénicamente insaturado polimerizable (c) en la emulsión de látex que incluye micropartículas reticuladas, donde (a), (b) y (c) son diferentes entre sí;

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

y

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

5 Sin desear quedar ligado a teoría alguna, se cree que la emulsión de látex resultante de micropartículas poliméricas sembradas tiene estabilidad mejorada. Por "estabilidad mejorada" se entiende resistencia mejorada a la sedimentación de las micropartículas. En la polimerización en emulsión sembrada, se cree que los monómeros etilénicamente insaturados polimerizables que tienen grupos funcionales hidrófilos se incorporan principalmente en la superficie de las micropartículas. Esta estructura añade un componente de repulsión electrostática y/o estérica considerable a las micropartículas, evitando de esta manera la aglomeración y/o sedimentación de las micropartículas resultantes.

10 Además, el monómero etilénicamente insaturado polimerizable que tiene grupos funcionales hidrófilos tiene más probabilidades de aglomerarse y formar micelas en las semillas hidrófobas formadas a partir de una porción de (a) y una porción de (c). Por lo tanto, los monómeros etilénicamente insaturados que tienen grupos funcionales hidrófilos tienen menos probabilidades de polimerizarse en la fase continua formando un grano, coágulo o gel indeseables.

15 Una realización adicional de la presente invención está dirigida a una composición termoestable que incluye:

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

En la composición termoestable de la presente invención, el primer reactivo (I) puede incluir cualquier grupo funcional reactivo. Por ejemplo, los grupos funcionales pueden comprender uno o más de epoxi, ácido carboxílico, hidroxilo, amida, oxazolona, acetoacetato, isocianato, metilol, amino, metilol éter y carbamato. De manera análoga, los grupos

30 funcionales del agente de curado (II) pueden incluir cualquier grupo funcional reactivo, siempre que dichos grupos sean reactivos con los del primer reactivo (I). Por ejemplo, los grupos funcionales del agente de curado (II) pueden comprender uno o más de epoxi, ácido carboxílico, hidroxilo, isocianato, isocianato protegido, amina, metilol, metilol éter y beta-hidroxialquilamida. En general, los grupos funcionales de (I) y (II) serán diferentes y reactivos entre sí.

35 Los ejemplos del primer reactivo (I) que son adecuados para su uso en las composiciones termoestables de la presente invención incluyen, pero no se limitan a, polímeros formadores de película con al menos un grupo funcional reactivo. Tales polímeros pueden incluir cualquiera de diversos polímeros funcionales conocidos en la técnica. Por ejemplo, los polímeros que contienen grupos hidroxilo adecuados pueden incluir polioles acrílicos, polioles de poliéster, polioles de poliuretano, polioles de poliéter y mezclas de los mismos. En una realización particular de la presente invención, el

40 polímero formador de película comprende un poliol acrílico que tiene un peso equivalente de hidroxilo que varía de 1000 a 100 gramos por equivalente sólido, normalmente de 500 a 150 gramos por equivalente sólido.

Los polímeros acrílicos que contienen grupos hidroxilo y/o carboxilo adecuados pueden prepararse a partir de monómeros etilénicamente insaturados polimerizables y son normalmente copolímeros de ácido (met)acrílico y/o

45 ésteres hidroxialquilo 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.

50 En una realización de la presente invención, el polímero acrílico puede prepararse a partir de monómeros beta-hidroxilo éster funcionales 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 de ácido insaturado. Algunos ejemplos de tales compuestos epoxi incluyen éteres y ésteres de glicidilo. Algunos éteres de glicidilo adecuados incluyen éteres de glicidilo de alcoholes y fenoles tales como butil glicidil éter, octil glicidil éter, fenil glicidil éter y similares. Algunos ésteres de glicidilo adecuados incluyen 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

55 comercial GLYDEXX-10. Alternativamente, los monómeros beta-hidroxilo éster funcionales 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.

60

Los grupos epoxi funcionales 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 los 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.

65

Los grupos carbamato funcionales 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 tales como un éster alquílico carbamato funcional de ácido metacrílico. Los ésteres de alquilo con funcionalidad carbamato 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. Todavía se pueden usar otros monómeros de vinilo carbamato funcionales, tal como el producto de reacción de ácido isocianico (HNCO) con un monómero acrílico o metacrílico hidroxilo funcional tal como acrilato de hidroxietilo y aquellos descritos en la Patente de EE.UU. N.º 3.479.328. Los grupos 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 tal como carbamato de metilo. Los grupos carbamato colgantes también pueden incorporarse al polímero acrílico mediante una reacción de "transcarbamoilación" en la que un polímero acrílico hidroxilo funcional se hace reaccionar con un carbamato de bajo peso molecular derivado de un alcohol o un glicol éter. Los grupos carbamato se 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. De manera análoga, los polímeros acrílicos con funcionalidad hidroxilo pueden hacerse reaccionar con urea para proporcionar grupos carbamato colgantes.

Los polímeros acrílicos, esto es, aquellos preparados a partir de monómeros etilénicamente insaturados polimerizables, puede prepararse mediante técnicas de polimerización en solución, que son bien conocidas por los expertos en la materia, en presencia de catalizadores adecuados, tales como peróxidos orgánicos o compuestos azo, como se describe anteriormente. La polimerización puede llevarse a cabo en una solución orgánica en la que los monómeros son solubles mediante técnicas convencionales en la técnica. Alternativamente, 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.

Los polímeros de poliéster también son útiles en las composiciones de revestimiento de la invención como el polímero formador de película. Los polímeros de poliéster útiles incluyen normalmente los productos de condensación de alcoholes polihídricos y ácidos policarboxílicos. Los alcoholes polihídricos adecuados pueden incluir etilenglicol, neopentil glicol, trimetilol propano y pentaeritritol. Los ácidos policarboxílicos adecuados pueden incluir ácido adípico, ácido 1,4-ciclohexil-dicarboxílico y ácido hexahidroftálico. 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. También, 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.

Por ejemplo, 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 mejorar el secado al aire, pueden usarse ácidos grasos de aceite de secado adecuados e incluyen aquellos derivados del aceite de linaza, aceite de soja, aceite de resina, aceite de ricino deshidratado o aceite de tung.

Los poliésteres carbamato funcionales pueden prepararse formando primero un carbamato de hidroxialquilo que puede hacerse reaccionar con los poliácidos y polioles usados en la formación del poliéster. Alternativamente, los grupos carbamato funcionales terminales pueden incorporarse al poliéster haciendo reaccionar ácido isocianico con un poliéster hidroxifuncional. También, la funcionalidad carbamato puede incorporarse al poliéster haciendo reaccionar un poliéster de hidroxilo con una urea. Adicionalmente, los grupos carbamato pueden incorporarse al poliéster mediante una reacción de transcarbamoilación. La preparación de poliésteres adecuados que contienen grupos funcionales carbamato son aquellos descritos en la Patente de EE.UU. N.º 5.593.733 en la columna 2, línea 40, a la columna 4, línea 9.

Los polímeros de poliuretano que contienen grupos isocianato o hidroxilo terminales también pueden usarse como el polímero (d) en las composiciones de revestimiento de la invención. Los polioles de poliuretano o los poliuretanos terminados en NCO que pueden usarse son los preparados haciendo reaccionar polioles que incluyen polioles poliméricos con poliisocianatos. Las poliureas que contienen isocianato terminal o grupos amina primaria y/o secundaria que también pueden usarse son aquellas preparadas haciendo reaccionar poliaminas que incluyen poliaminas poliméricas con poliisocianatos. La relación equivalente de hidroxilo/isocianato o amina/isocianato se ajusta y las condiciones de reacción se seleccionan para obtener los grupos terminales deseados. Los ejemplos de poliisocianatos adecuados incluyen aquellos descritos en la Patente de EE.UU. N.º 4.046.729 en la columna 5, línea 26, a la columna 6, línea 28. Los ejemplos de polioles adecuados incluyen aquellos descritos en la Patente de EE.UU. N.º 4.046.729 en la columna 7, línea 52, a la columna 10, línea 35. Los ejemplos de poliaminas adecuados incluyen

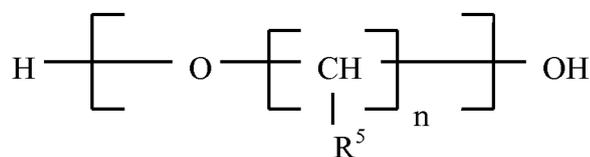
aquellos descritos en la Patente de EE.UU. N.º 4.046.729 en la columna 6, línea 61, a la columna 7, línea 32 y en la patente de EE.UU. N.º 3.799.854 en la columna 3, líneas 13 a 50.

5 Los grupos funcionales carbamato pueden introducirse en los polímeros de poliuretano haciendo reaccionar un poliisocianato con un poliéster que tiene funcionalidad hidroxilo y que contiene grupos carbamato colgantes. Alternativamente, el poliuretano puede prepararse haciendo reaccionar un poliisocianato con un poliéster poliol y un hidroxialquilcarbamato o ácido isocianico como reactivos separados. Algunos ejemplos de poliisocianatos adecuados son isocianatos aromáticos, tales como diisocianato de 4,4'-difenilmetano, diisocianato de 1,3-fenileno y diisocianato de tolueno y poliisocianatos alifáticos, tales como diisocianato de 1,4-tetrametileno y diisocianato de 1,6-hexametileno. 10 Los diisocianatos cicloalifáticos, tales como el diisocianato de 1,4-ciclohexilo y el diisocianato de isoforona también pueden emplearse.

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

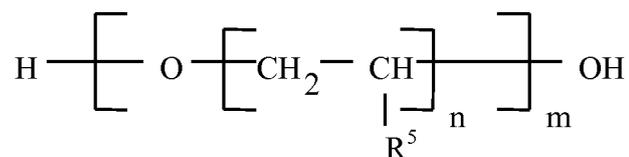
15

(III)



o

(IV)



20

en donde el sustituyente R<sup>5</sup> 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 normalmente varía de 2 a 6 y m tiene un valor que varía de 8 a 100 o más alto. Los ejemplos de polioles de éter de polialquileno incluyen poli(oxitetrametilen)glicoles, poli(oxitetraetilen)glicoles, poli(oxi-1,2-propilen)glicoles, y poli(oxi-1,2-butilen)glicoles. 25

También son útiles los polioles de poliéter formados a partir de la oxialquilación de diversos polioles, por ejemplo, glicoles tales como etilenglicol, 1,6-hexanodiol, Bisfenol A y similares, u otros polioles superiores tales como trimetilolpropano, pentaeritritol y similares. Los polioles de funcionalidad superior que pueden utilizarse como se ha indicado pueden fabricarse, por ejemplo, por oxialquilación de compuestos tales como sacarosa o sorbitol. Un método de oxialquilación utilizado habitualmente es la reacción de un polioliol con un óxido de alquileno, por ejemplo, óxido de propileno o etileno, en presencia de un catalizador ácido o básico. Algunos ejemplos específicos de poliéteres incluyen aquellos vendidos bajo los nombres de TERATHANE y TERACOL, disponibles de E. I. duPont de Nemours and Company, Inc. 30

35

En general, cuando el primer reactivo (I) comprende un polímero que tiene grupos funcionales reactivos, el polímero tendrá un peso molecular promedio en peso (Mw) que normalmente varía de 1.000 a 20.000, normalmente de 1.500 a 15.000 y en muchos casos de 2.000 a 12.000 como se determina por cromatografía de permeación en gel usando un patrón de poliestireno. 40

40

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

El primer reactivo (I) puede estar presente en las composiciones termoestables de la presente invención en una cantidad de al menos el 2 por ciento en peso, habitualmente al menos el 5 por ciento en peso, y normalmente al menos el 10 por ciento en peso basado en el peso del total de sólidos de resina en la composición de revestimiento. También, el primer reactivo (I) puede estar presente en las composiciones termoestables de la invención en una cantidad de no más del 80 por ciento en peso, generalmente no más del 60 por ciento en peso, y normalmente no más del 50 por ciento en peso basado en el peso de los sólidos de resina totales en la composición termoestable. La cantidad del primer reactivo (I) en las composiciones termoestables de la presente invención puede variar entre cualquier combinación de estos valores incluyendo los valores mencionados. 50

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

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

10 En una realización, el agente de curado (II) incluye una resina aminoplástica. Las resinas aminoplásticas, que pueden incluir fenoplastos, como agentes de curado para hidroxilo, ácido carboxílico y materiales que contienen grupos funcionales carbamato son bien conocidos en la técnica. Los aminoplastos pueden obtenerse a partir de la reacción de condensación de formaldehído con una amina o amida. Algunos ejemplos no limitantes de aminas o amidas incluyen melamina, urea o benzoguanamina. Pueden usarse condensados con otras aminas o amidas; por ejemplo,  
15 condensados de aldehído de glicolurilo, que dan un producto cristalino de alto punto de fusión útil en revestimientos en polvo. Si bien el aldehído utilizado es a menudo formaldehído, pueden usarse otros aldehídos tales como el acetaldehído, crotonaldehído y benzaldehído.

20 La resina de aminoplasto puede contener grupos imino y metilol y, en ciertos casos, al menos una porción de los grupos metilol se eterifica con un alcohol para modificar la respuesta de curado. Puede emplearse cualquier alcohol monohídrico para este fin incluyendo metanol, etanol, alcohol n-butílico, isobutanol y hexanol.

25 Los ejemplos no limitantes de aminoplastos incluyen condensados de melamina-, urea- o benzoguanamina-formaldehído, que en ciertos casos son monoméricos y al menos parcialmente eterificados con uno o más alcoholes que contienen de uno a cuatro átomos de carbono. Los ejemplos no limitantes de resinas de aminoplasto adecuadas están disponibles en el mercado, por ejemplo, de Cytec Industries, Inc. bajo la marca registrada CYMEL® y de Solutia, Inc. bajo la marca registrada RESIMENE®.

30 En otra realización de la presente invención, el agente de curado (II) incluye una resina aminoplástica que, cuando se añade a los otros componentes que forman la composición termoestable, está generalmente presente en una cantidad que varía del 2 por ciento en peso al 65 por ciento en peso, puede estar presente en una cantidad que varía del 5 por ciento en peso al 50 por ciento en peso y normalmente está presente en una cantidad que varía del 5 por ciento en peso al 40 por ciento en peso basado en el peso total de los sólidos de resina presentes en la composición termoestable.  
35

En otra realización más de la presente invención, el agente de curado (II) incluye un agente de curado de poliisocianato. El poliisocianato puede ser un poliisocianato alifático o aromático, o una mezcla de los dos anteriores. Pueden usarse diisocianatos, aunque a menudo se usan poliisocianatos superiores tales como isocianuratos de diisocianatos. Los poliisocianatos superiores también pueden usarse en combinación con diisocianatos. Los prepolímeros de isocianato, por ejemplo, productos de reacción de poliisocianatos con polioles, también pueden usarse. Pueden usarse mezclas de agentes de curado de poliisocianato.  
40

45 Si el poliisocianato está bloqueado (o protegido), cualquier monoalcohol de alquilo alifático, cicloalifático o aromático adecuado conocido por los expertos en la materia puede usarse como agente de bloqueo para el poliisocianato. Otros agentes bloqueantes adecuados incluyen oximas y lactamas. Cuando se usa, el agente de curado de poliisocianato (II) está normalmente presente, cuando se añade a los otros componentes que forman la composición termoestable de la presente invención, en una cantidad que varía del 5 al 65 por ciento en peso, puede estar presente en una cantidad que varía del 10 al 45 por ciento en peso, y a menudo está presente en una cantidad que varía del 15 al 40 por ciento en peso basado en el peso total de los sólidos de resina presentes en la composición termoestable.  
50

Otros agentes de curado útiles pueden incluir compuestos de isocianato bloqueados tales como, por ejemplo, los compuestos de tricarbamoil triazina descritos en detalle en la Patente de EE.UU. N.º 5.084.541. Cuando se usa, dicho agente de curado de isocianato bloqueado puede estar presente, cuando se añade a los otros componentes en la composición termoestable, en una cantidad que varía hasta el 20 por ciento en peso, y puede estar presente en una  
55 cantidad que varía del 1 al 20 por ciento en peso, basado en el peso total de los sólidos de resina en la composición termoestable.

60 En una realización de la presente invención, el agente de curado (II) incluye tanto una resina aminoplástica como un poliisocianato.

Los anhídridos tales como agentes de curado para materiales que contienen grupos hidroxilo funcionales también son bien conocidos en la técnica y pueden usarse en la presente invención. Los ejemplos no limitantes de anhídridos adecuados para su uso como agentes de curado en las composiciones de la invención incluyen aquellos que tienen al menos dos grupos anhídrido de ácido carboxílico por molécula que derivan de una mezcla de monómeros que comprende un anhídrido de ácido carboxílico etilénicamente insaturado y al menos un co-monómero de vinilo, por ejemplo, estireno, alfa-metilestireno, vinil tolueno y similares. Los ejemplos no limitantes de anhídridos de ácido  
65

carboxílico etilénicamente insaturados adecuados incluyen anhídrido maleico, anhídrido citracónico y anhídrido itacónico. Alternativamente, el anhídrido puede ser un aducto de anhídrido de un polímero de dieno tales como polibutadieno maleinizado o un copolímero maleinizado de butadieno, por ejemplo, un 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.

Los poliepóxidos como agentes de curado para materiales que contienen grupos funcionales de ácido carboxílico son bien conocidos en la técnica. Los ejemplos no limitantes de poliepóxidos adecuados para su uso en las composiciones termoestables de la presente invención comprenden ésteres de poliglicidilo (tales como los acrílicos de metacrilato de glicidilo), éteres de poliglicidilo de fenoles polihídricos y de alcoholes alifáticos, que puede prepararse por eterificación del fenol polihídrico o alcohol alifático con una epihalohidrina como la epiclorhidrina en presencia de álcali. 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.

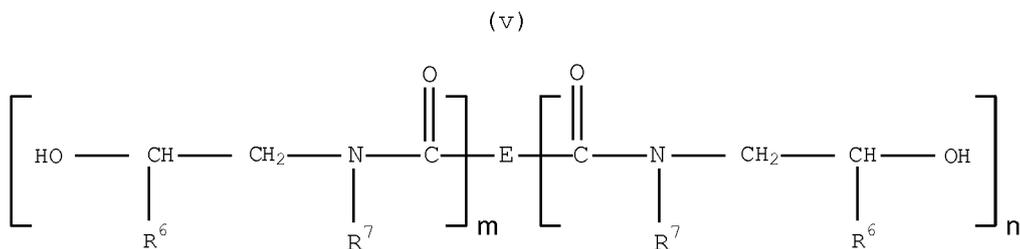
Los agentes de curado adecuados para materiales que contienen grupos funcionales epoxi comprenden agentes de curado poliácidos, tales como los polímeros acrílicos que contienen grupos ácidos preparados a partir de un monómero etilénicamente insaturado que contiene al menos un grupo ácido carboxílico y al menos un monómero etilénicamente insaturado que está libre de grupos ácido carboxílico. Dichos polímeros acrílicos con funcionalidad ácido pueden tener un índice de acidez que varía de 30 a 150. También pueden usarse igualmente 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.

También bien conocidos en la técnica como agentes de curado para materiales que contienen grupos funcionales isocianato son los polioles, esto es, materiales que tienen dos o más grupos hidroxilo por molécula. Los ejemplos no limitantes de tales materiales adecuados para su uso en las composiciones de la invención incluyen polioles de éter de polialquileno, incluyendo tioéteres; polioles de poliéster, incluyendo polihidroxi poliesteramidas; y policaprolactonas que contienen hidroxilo y copolímeros acrílicos que contienen hidroxilo. También son útiles los polioles de poliéter formados a partir de la oxialquilación de diversos polioles, por ejemplo, glicoles tales como etilenglicol, 1,6-hexanodiol, Bisfenol A y similares, o polioles superiores tales como trimetilolpropano, pentaeritritol y similares. También pueden usarse polioles de poliéster. Estos y otros agentes de curado de poliol adecuados se describen en la Patente de EE.UU. N.º 4.046.729 en la columna 7, línea 52, a 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.

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

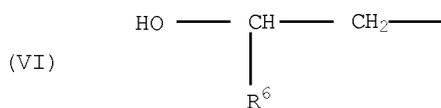
Cuando se usa un agente de curado de beta-hidroxi alquilamida, puede estar representado por la siguiente estructura V:

45



donde R<sup>6</sup> es H o alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>5</sub>; R<sup>7</sup> es H, alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>5</sub> estructura VI:

50



para la cual R<sup>6</sup> es como se describe anteriormente, E es un enlace químico o radical orgánico monovalente o polivalente derivado de radicales hidrocarburo saturados, insaturados o aromáticos incluyendo radicales hidrocarburo

sustituídos que contienen de 2 a 20 átomos de carbono, m es 1 o 2, n es de 0 a 2 y m+n es al menos 2.

5 Cuando se desee, pueden usarse mezclas apropiadas de agentes de curado. Debe mencionarse que las composiciones termoestables pueden 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. Alternativamente, la composición termoestable puede formularse como una composición de dos componentes donde un agente de curado de poliisocianato tales como aquellos descritos anteriormente puede 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.

15 En otra realización de la presente invención, la composición de revestimiento termoestable es una composición de revestimiento base que puede incluir uno o más pigmentos de efecto. Los ejemplos no limitantes de pigmentos de efecto adecuados incluyen, por ejemplo, pigmentos metálicos tales como copos de aluminio y copos de bronce de cobre, y pigmentos micáceos, por ejemplo, mica revestida con óxido metálico. Una ventaja particular de la composición de revestimiento termoestable de la presente invención es la orientación mejorada en escamas de pigmentos metálicos o micáceos, dando como resultado una apariencia de revestimiento mejorada y clasificaciones de índice de Flop mejoradas como se describe a continuación. El nivel de pigmentos de efecto presente en la composición termoestable de la presente invención puede variar dependiendo de los otros componentes de la composición, el color deseado y/o el uso final del sustrato a revestir.

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

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

$$30 \quad \text{CLASIFICACIÓN DE ÍNDICE DE FLOP} = \frac{2,69 \times (L15 - L110)^{1,11}}{(L45)^{0,86}}$$

en donde L15 es una medida de la cantidad de luz visible reflejada 15 grados fuera de la especular (visualmente L15 corresponde al color del ángulo de cara);

35 en donde L45 es una medida de la cantidad de luz visible reflejada 45 grados fuera de la especular (visualmente L45 corresponde al color del ángulo destello); y

en donde L110 es una medida de la cantidad de luz visible reflejada 110 grados fuera de la especular (visualmente L110 corresponde al color del ángulo de flop).

40 Para los fines de la presente invención, las mediciones de clasificación del índice de flop se realizaron usando un instrumento de índice de flop Xrite MA68-11 disponible de Xrite Inc., Grandville, Michigan. La clasificación del índice Flop varía de 0 a 100, siendo 0 el mejor.

45 Además de los pigmentos metálicos, las composiciones de revestimiento base pueden contener pigmentos de color y/o de carga no metálicos usados convencionalmente en revestimientos superficiales tales como, por ejemplo, pigmentos inorgánicos como el dióxido de titanio, óxido de hierro, óxido de cromo, cromato de plomo y negro de carbono; y pigmentos orgánicos tales como azul de ftalocianina y verde de ftalocianina.

50 Los ingredientes opcionales en la composición de capa base pueden comprender aquellos que son bien conocidos en la técnica de formulación de revestimientos superficiales, y pueden comprender agentes tensioactivos, agentes de control de flujo, agentes tixotrópicos, cargas, agentes anti-formación de gases, co-disolventes orgánicos, catalizadores y otros adyuvantes habituales. Algunos ejemplos no limitantes de estos materiales y cantidades adecuadas se describen en las patentes de EE.UU. N.º 4.220.679; 4.403.003; 4.147.769; y 5.071.904.

55 La dispersión de poliuretano está presente en la composición de revestimiento termoestable de la presente invención en una cantidad suficiente para proporcionar un revestimiento curado liso tal como se mide usando un instrumento de escaneo de ondas Byk Gardner.

60 En general, el instrumento de escaneo de ondas es una medida de la topografía de la superficie de revestimiento. El escaneo de onda utiliza una fuente puntual (es decir, láser) para iluminar la superficie de revestimiento a una distancia predeterminada, por ejemplo 10 centímetros, a 60°. La luz reflejada se mide al mismo tiempo, pero en ángulo opuesto. Cuando el rayo de luz golpea un "pico" o "valle" de la superficie, se detecta una señal máxima; cuando el rayo golpea una "pendiente" de un pico/valle se registra una señal mínima. Por lo tanto, la frecuencia de señal medida es igual a la frecuencia espacial doble de la topografía de la superficie de revestimiento. Esto es, el instrumento de escaneo de ondas mide el perfil óptico de la superficie de revestimiento curada.

65

La "onda" de la superficie se diferencia en ondas a corto y largo plazo para simular la evaluación visual por el ojo humano. Los datos se dividen en señales de onda larga (tamaño de estructura >0,6 mm) y de onda corta (tamaño de estructura <0,6 mm) usando una función de filtro matemático. La ondulación a largo plazo representa la varianza de la amplitud de la señal de onda larga, mientras que la ondulación a corto plazo representa la varianza de la amplitud de la señal de onda corta. La ondulación a largo y corto plazo de una superficie de revestimiento puede proporcionar una medida indirecta de los factores que influyen en la topografía, como la rugosidad del sustrato y las propiedades de flujo y nivelación de los revestimientos. Véase [https://byk-gardnerusa.com/html/Byk/references/Applications/Application\\_4/application\\_4.h](https://byk-gardnerusa.com/html/Byk/references/Applications/Application_4/application_4.h). Para los fines de la presente invención, los valores de onda corta se correlacionan con la suavidad de la superficie de un revestimiento base en un sistema de revestimiento base/revestimiento transparente.

Un "revestimiento liso" es uno donde el sistema de revestimiento base/revestimiento transparente curado proporciona valores de onda corta de no más de 14, habitualmente no más de 12 y normalmente no más de 10 según lo medido utilizando el instrumento de escaneo de ondas Byk Gardner como se describió anteriormente.

En una realización adicional de la presente invención, la dispersión de poliuretano, está presente en una cantidad de al menos el 1 por ciento en peso, en algunos casos al menos el 2 por ciento en peso, en otros casos al menos el 3 por ciento en peso, algunos casos al menos el 5 por ciento en peso, y en otros casos al menos el 10 por ciento en peso, basado en el peso del total de sólidos de resina presentes en la composición termoestable. También, cuando está presente, la dispersión de poliuretano está presente en la composición termoestable en una cantidad de hasta el 50 por ciento en peso, en algunos casos hasta el 40 por ciento en peso, en otros casos hasta el 30 por ciento en peso, en algunos casos hasta el 25 por ciento en peso y en otros casos hasta el 20 por ciento en peso basado en el peso del total de sólidos de resina presentes en la composición termoestable. El nivel de dispersión de poliuretano presente en la composición termoestable de la presente invención puede variar entre cualquier combinación de estos valores incluyendo los valores mencionados.

La dispersión acuosa de poliuretano incluye partículas de acrilato de poliuretano dispersadas en un medio acuoso. Las partículas dispersadas incluyen el producto de reacción obtenido al polimerizar los componentes de una preemulsión formada a partir de:

(A) un prepolímero de acrilato de poliuretano que contiene hidrógeno activo, que incluye un producto de reacción obtenido haciendo reaccionar:

(i) un poliol;

(ii) un monómero etilénicamente insaturado polimerizable que contiene al menos un grupo hidroxilo;

(iii) un compuesto que comprende un grupo alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>30</sub> que tiene al menos dos grupos de hidrógeno activo seleccionados de grupos ácido carboxílico y grupos hidroxilo, en donde al menos un grupo de hidrógeno activo es un grupo hidroxilo; y

(iv) un poliisocianato;

(B) monómeros hidrófobos etilénicamente insaturados polimerizables; y

(C) un monómero reticulante que tiene dos o más sitios de insaturación etilénica polimerizable.

El prepolímero (A) de acrilato de poliuretano que contiene hidrógeno activo en las partículas de acrilato de poliuretano está presente en una cantidad de al menos el 20 por ciento en peso, en algunos casos al menos el 25 por ciento en peso, en otros casos al menos el 30 por ciento en peso, en algunos casos al menos el 35 por ciento en peso y en otros casos al menos el 40 por ciento en peso de los sólidos de las partículas de acrilato de poliuretano. Además, el prepolímero (A) de acrilato de poliuretano que contiene hidrógeno activo puede estar presente en una cantidad de hasta el 80 por ciento en peso, en algunos casos hasta el 75 por ciento en peso, en otros casos hasta el 70 por ciento en peso, en algunos casos al menos el 65 por ciento en peso y en otros casos al menos el 60 por ciento en peso de los sólidos de las partículas de acrilato de poliuretano. El nivel de prepolímero de acrilato de poliuretano que contiene hidrógeno activo (A) en las partículas de acrilato de poliuretano puede ser cualquier valor o intervalo entre cualquier combinación de estos valores incluyendo los valores mencionados.

Los monómeros (B) etilénicamente insaturados polimerizables hidrófobos en las partículas de poliuretano-acrilato están presentes en una cantidad de al menos el 20 por ciento en peso, en algunos casos al menos el 25 por ciento en peso, en otros casos al menos el 30 por ciento en peso, en algunos casos al menos el 35 por ciento en peso y en otros casos al menos el 40 por ciento en peso de los sólidos de las partículas de acrilato de poliuretano. Además, los monómeros (B) etilénicamente insaturados polimerizables hidrófobos pueden estar presentes en una cantidad de hasta el 80 por ciento en peso, en algunos casos hasta el 75 por ciento en peso, en otros casos hasta el 70 por ciento en peso, en algunos casos al menos el 65 por ciento en peso y en otros casos al menos el 60 por ciento en peso de los sólidos de las partículas de acrilato de poliuretano. El nivel de monómeros (B) etilénicamente insaturados polimerizables hidrófobos en las partículas de poliuretano-acrilato puede ser cualquier valor o intervalo entre cualquier combinación de estos valores incluyendo los valores mencionados.

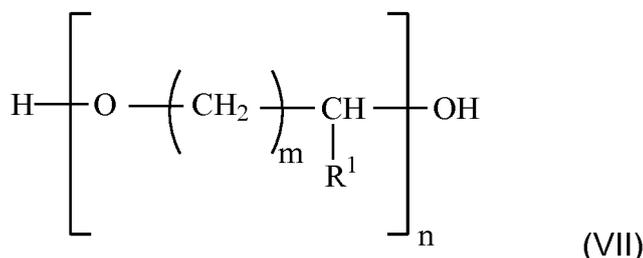
El monómero (C) reticulante en las partículas de poliuretano-acrilato está presente en una cantidad de al menos el 1

por ciento en peso, en algunos casos al menos el 2 por ciento en peso, en otros casos al menos el 3 por ciento en peso, en algunos casos al menos el 4 por ciento en peso y en otros casos al menos el 5 por ciento en peso de los sólidos de las partículas de acrilato de poliuretano. Además, el monómero (C) reticulante puede estar presente en una cantidad de hasta el 20 por ciento en peso, en algunos casos hasta el 17,5 por ciento en peso, en otros casos hasta el 15 por ciento en peso, en algunos casos al menos el 12,5 por ciento en peso y en otros casos al menos el 10 por ciento en peso de los sólidos de las partículas de acrilato de poliuretano. El nivel de monómero (C) reticulante en las partículas de poliuretano-acrilato puede ser cualquier valor o intervalo entre cualquier combinación de estos valores incluyendo los valores mencionados.

10 El valor de (A) + (B) + (C) normalmente será del 100 %, pero será inferior al 100 % cuando otros componentes conocidos por los expertos en la materia también se incluyen en las partículas de poliuretano-acrilato.

El poliol de (i) puede ser uno o más polioles seleccionados de polieterpolioles, poliésterpolioles y polioles acrílicos. En una realización de la presente invención, el poliol es uno o más polieterpolioles descritos por la estructura VII:

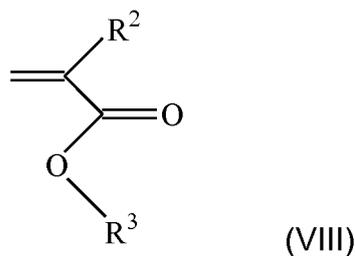
15



donde R<sup>1</sup> es H o alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>5</sub> que incluye sustituyentes mixtos por ejemplo, n es de 1 a 200 y m es de 1 a 5. Los ejemplos de polieterpolioles adecuados que pueden usarse incluyen, pero no se limitan a, poli(oxitetrametilen)glicoles; poli(oxietilen)glicoles; poli(oxi-1,2-propilen)glicoles; 1,6-hexanodiol; poli(tetrahidrofurano); trimetilolpropano; sorbitol; pentaeritritol; los productos de reacción de etilenglicol con una mezcla de óxido de 1,2-propileno y óxido de etileno; los productos de reacción obtenidos por la polimerización de óxido de etileno, óxido de propileno y tetrahidrofurano y mezclas de polioles pueden usarse como poliol (i).

20

25 En otra realización de la presente invención, el monómero polimerizable etilénicamente insaturado que contiene al menos un grupo hidroxilo de (ii) puede ser uno o más monómeros descritos por la estructura VIII:



30 donde R<sup>2</sup> es H o alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> y R<sup>3</sup> se selecciona de -(CHR<sup>4</sup>)<sub>p</sub>-OH, -CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-(O-CH<sub>2</sub>-CHR<sup>4</sup>)<sub>p</sub>-OH, -CH<sub>2</sub>-CHOH-CH<sub>2</sub>-O-CO-CR<sup>5</sup>R<sup>6</sup>R<sup>7</sup> y -CH<sub>2</sub>-CHR<sup>4</sup>-O-CH<sub>2</sub>-CHOH-CH<sub>2</sub>-O-CO-CR<sup>5</sup>R<sup>6</sup>R<sup>7</sup> donde R<sup>4</sup> es H o alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, R<sup>5</sup>, R<sup>6</sup> y R<sup>7</sup> son H o alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub> lineal o ramificado y p es un número entero de 0 a 20. Los ejemplos de monómero etilénicamente insaturado polimerizable que contiene al menos un grupo hidroxilo que puede usarse en la presente invención como componente (ii) incluyen, pero no se limitan a, hidroxietil(met)acrilato, hidroxipropil(met)acrilato, hidroxibutil(met)acrilato, éster de polietilenglicol de ácido (met)acrílico, éster de propilenglicol de ácido (met)acrílico, el producto de reacción de ácido (met)acrílico y el éster de glicidilo de ácido versático, el producto de reacción de hidroxietil(met)acrilato y el éster de glicidilo de ácido versático y el producto de reacción de hidroxipropil(met)acrilato y el éster de glicidilo de ácido versático. El éster glicidílico del ácido versático está disponible como Cardura™ Resin E-10 de Resolution Performance Products, Houston, TX. Pueden usarse mezclas de tales monómeros que contienen grupos hidroxilo. Los ejemplos adecuados no limitantes del compuesto de (iii) pueden incluir ácido dimetilolpropiónico y/o ácido 12-hidroxiesteárico.

35

40

El poliisocianato (iv) puede ser un poliisocianato alifático y/o aromático. Algunos ejemplos de poliisocianatos que pueden usarse como poliisocianato (iv) incluyen, pero no se limitan a, diisocianato de isoforona, diisocianato de 4,4'-difenilmetano, diisocianato de 1,3-fenileno, diisocianato de 1,4-fenileno, diisocianato de tolieno, diisocianato de 1,4-tetrametileno, diisocianato de 1,6-hexametileno, diisocianato de 1,4-ciclohexilo, diisocianato de alfa, alfa-xilileno, 4,4'-metilen-bis(ciclohexil isocianato), triisocianato de 1,2,4-benceno e isocianato de polimetilenpolifenilo. También pueden usarse mezclas de tales poliisocianatos.

45

Los monómeros (B) etilénicamente insaturados polimerizables hidrófobos pueden ser cualquier monómero etilénicamente insaturado polimerizable hidrófobo adecuado. Como se usa en el presente documento, por "monómero hidrófobo", lo que se quiere decir es un monómero que es "sustancialmente insoluble" en agua. Por "sustancialmente insoluble" en agua, lo que se entiende es que un monómero tiene una solubilidad en agua destilada de menos de 6 g/100 g a 25 °C determinada colocando 3 g de agua y 0,18 g de monómero en un tubo de ensayo a 25 °C y agitando el tubo de ensayo. En el examen visual, si se forman dos capas distintas, el monómero se considera hidrófobo. Si se forma una solución turbia, la turbidez de la mezcla se mide con un turbidímetro o nefelómetro (por ejemplo, Hach Modelo 2100AN, Hach Company, Loveland, CO). Una lectura de más de 10 unidades de turbidez nefelométrica (NTU) indica que el monómero se considera hidrófobo. Algunos ejemplos de monómeros hidrófobos adecuados incluyen, pero no se limitan a, (met)acrilato de metilo, (met)acrilato de etilo, (met)acrilato de propilo, (met)acrilato de n-butilo, (met)acrilato de t-butilo, (met)acrilato de 2-etilhexilo, (met)acrilato de isobornilo, (met)acrilato de glicidilo, N-butoximetil(met)acrilamida, estireno, (met)acrilonitrilo, (met)acrilato de laurilo, (met)acrilato de ciclohexilo y (met)acrilato de 3,3,5-trimetilciclohexilo. También pueden usarse mezclas de tales monómeros hidrófobos.

El monómero reticulante (C) tiene dos o más sitios de insaturación etilénica polimerizable. Puede usarse cualquier monómero de reticulación adecuado para preparar las partículas de acrilato de poliuretano de la presente dispersión acuosa de poliuretano. Por ejemplo, los monómeros de reticulación adecuados incluyen, pero no se limitan a, di(met)acrilato de etilenglicol, di(met)acrilato de trietilenglicol, di(met)acrilato de tetraetilenglicol, di(met)acrilato de 1,3-butilenglicol, tri(met)acrilato de trimetilopropano, di(met)acrilato de 1,4-butanodiol, di(met)acrilato de neopentilglicol, di(met)acrilato de 1,6-hexanodiol, di(met)acrilato de pentaeritritol, tri(met)acrilato de pentaeritritol, tetra(met)acrilato de pentaeritritol, di(met)acrilato de glicerol, di(met)acrilato de alioxiglicerol, di(met)acrilato de 1,1,1-tris(hidroximetil)etano, tri(met)acrilato de 1,1,1-tris(hidroximetil)etano, di(met)acrilato de 1,1,1-tris(hidroximetil)propano, tri(met)acrilato de 1,1,1-tris(hidroximetil)propano, cianurato de trialilo, isocianurato de trialilo, trimelitato de trialilo, ftalato de dialilo, tereftalato de dialilo, divinilbenceno, (met)acrilamida de metilol, trialilamina y metilenbis(met)acrilamida. También pueden usarse mezclas de tales monómeros reticulantes.

Sin desear quedar ligado a teoría alguna, se cree que las partículas de acrilato de poliuretano dispersas contienen una estructura macroscópica ordenada. La estructura ordenada se produce, en parte, debido al equilibrio composicional y al equilibrio hidrófobo-hidrófilo resultante, así como al peso molecular del prepolímero de acrilato de poliuretano que contiene hidrógeno activo. Estos equilibrios están controlados por las relaciones molares relativas del poliol (i); el monómero polimerizable etilénicamente insaturado que contiene al menos un grupo hidroxilo (ii); el compuesto que tiene al menos dos grupos de hidrógeno activo (iii); y el poliisocianato (iv) en el prepolímero de acrilato de poliuretano que contiene hidrógeno activo.

Como pueden apreciar los expertos en la materia de la ciencia de los polímeros, la incorporación de los diversos componentes del prepolímero de acrilato de poliuretano que contiene hidrógeno activo puede producirse de una manera estadísticamente predecible. Al preparar el presente prepolímero de acrilato de poliuretano que contiene hidrógeno activo, un exceso de funcionalidad hidroxilo de los compuestos (i), (ii) y (iii) está presente en relación con la funcionalidad isocianato del poliisocianato de (iv). Esto da como resultado la formación de moléculas de polímero que tienen grupos terminales que tienen funcionalidad hidroxilo de (i) o (iii), y/o un grupo final que contiene un grupo etilénicamente insaturado polimerizable de (ii). La distribución y la cantidad del grupo carboxílico del compuesto de (iii) en el prepolímero de acrilato de poliuretano resultante determina el equilibrio hidrófobo-hidrófilo del prepolímero.

Una distribución estadística de tres tipos de moléculas de prepolímero puede dar como resultado la preparación del prepolímero de acrilato de poliuretano. Un tipo de prepolímero que puede formarse es un primer prepolímero de tipo tensioactivo, que tiene un grupo funcional hidroxilo y/o carboxílico en un extremo del prepolímero y un grupo etilénicamente insaturado polimerizable en el extremo opuesto del prepolímero. Adicionalmente, puede resultar un segundo prepolímero de tipo tensioactivo, que tiene un grupo funcional hidroxilo y/o carboxílico en ambos extremos del prepolímero. Otro tipo de prepolímero que puede resultar es un prepolímero hidrófobo que no contiene ningún grupo de ácido carboxílico, que tiene grupos polimerizables etilénicamente insaturados en ambos extremos de la molécula prepolimérica.

Se cree que el primer y el segundo prepolímeros de tipo tensioactivo y el prepolímero hidrófobo proporcionan cada uno características estructurales únicas a las partículas de acrilato de poliuretano de la presente dispersión acuosa de poliuretano.

Debe entenderse que, para los fines de la presente invención, se considera que el producto de reacción (A) es una mezcla de los tres tipos de prepolímeros mencionados anteriormente, así como cualquier parte de los componentes (i), (ii), (iii) y (iv) sin reaccionar y cualquier subproducto de reacción.

Durante la preparación de la dispersión acuosa de poliuretano, los monómeros etilénicamente insaturados polimerizables hidrófobos (B) y el monómero reticulante (C) se añaden al prepolímero de acrilato de poliuretano (A) que contiene hidrógeno activo y se pasan a través de un procesador de fluido de alta cizalla para la desaglomeración y dispersión de partículas submicrométricas uniformes, dando como resultado una emulsión o dispersión estable. Los procesadores adecuados incluyen, pero no se limitan a los vendidos con el nombre comercial Microfluidizer®,

disponible en la división Microfluidics™ de MFIC Corporation, Newton, MA. Las partículas submicrométricas que se forman contienen los monómeros (B) y (C) y los diversos prepolímeros (A) como se describió anteriormente.

5 Sin desear quedar ligado a teoría particular alguna, se cree que la especie de prepolímero hidrófobo se asocia con los monómeros (B) y (C) actuando como una esponja para contener los monómeros y evitar la fuga de los monómeros de las partículas submicrométricas. El primer prepolímero de tipo tensioactivo y el segundo prepolímero de tipo tensioactivo se orientan con la estructura de tipo esponja formada por el prepolímero hidrófobo de manera que los extremos de las moléculas de prepolímero que tienen grupos funcionales de ácido hidroxilo y/o ácido carboxílico se orientan hacia la fase continua acuosa de la dispersión. Se cree que esta orientación del primer y segundo prepolímeros de tipo tensioactivo proporciona estabilización electrostática a las partículas dispersas y ayuda a prevenir la aglomeración y/o floculación de las partículas dispersas, por lo tanto, minimizando la necesidad de estabilizar los tensioactivos como se usan comúnmente en la técnica anterior. La capacidad de proporcionar una dispersión estable de poliuretano sin la inclusión de tensioactivos aniónicos como en la técnica anterior permite una mejor resistencia a la humedad, adhesión y menos amarillamiento cuando la composición termoestable se usa como composición de revestimiento base, especialmente en composiciones de revestimiento multicapa y particularmente cuando el revestimiento superior o transparente incluye una composición de revestimiento en polvo.

20 La polimerización se realiza usando un iniciador de radicales libres adecuado como se definió anteriormente. Se cree que en la polimerización, la ubicación y orientación de las diversas especies de prepolímeros y los monómeros (B) y (C) están "bloqueados en su lugar". De esta manera, se cree que la estructura macroscópica ordenada de las partículas de poliuretano-acrilato deriva de las proporciones de composición y el equilibrio hidrófobo-hidrófilo resultante de las diversas especies de prepolímeros.

25 En consecuencia, el prepolímero de acrilato de poliuretano con ácido funcional (A) puede incluir al menos el 30 por ciento, en algunos casos al menos el 35 por ciento, en otros casos al menos el 40 por ciento, en algunos casos al menos el 45 por ciento y en otros casos al menos el 50 por ciento en peso del primer prepolímero de tipo tensioactivo. Cuando el primer contenido de prepolímero de tipo tensioactivo es demasiado bajo, se cree que las partículas dispersas pueden no estar suficientemente estabilizadas para evitar la aglomeración o floculación. El prepolímero de acrilato de poliuretano con ácido funcional (A) puede incluir hasta el 80 por ciento, en algunos casos hasta el 75 por ciento, en otros casos hasta el 70 por ciento, en algunos casos hasta el 65 por ciento y en otros casos hasta el 60 por ciento en peso del primer prepolímero de tipo tensioactivo. Cuando el primer contenido de prepolímero de tipo tensioactivo es demasiado alto, se cree que puede no haber suficiente prepolímero hidrófobo presente para evitar la fuga de monómero de las partículas como en la maduración de Oswald. El primer prepolímero de tipo tensioactivo puede estar presente en el prepolímero de acrilato de poliuretano con función ácido (A) en cualquier valor o intervalo entre los valores citados incluyendo los indicados anteriormente.

40 El prepolímero de acrilato de poliuretano ácido funcional (A) puede incluir al menos el 1 por ciento, en algunos casos al menos el 5 por ciento, en otros casos al menos el 10 por ciento, en algunos casos al menos el 15 por ciento y en otros casos al menos el 20 por ciento en peso del segundo prepolímero de tipo tensioactivo. Cuando el contenido del segundo prepolímero de tipo tensioactivo es demasiado bajo, se cree que las partículas dispersas pueden no estar suficientemente estabilizadas para evitar la aglomeración o floculación. El prepolímero de acrilato de poliuretano con ácido funcional (A) puede incluir hasta el 40 por ciento, en algunos casos hasta el 37 por ciento, en otros casos hasta el 35 por ciento, en algunos casos hasta el 33 por ciento y en otros casos hasta el 30 por ciento en peso del segundo prepolímero de tipo tensioactivo. Cuando el primer contenido de prepolímero de tipo tensioactivo es demasiado alto, se cree que puede no haber suficiente prepolímero hidrófobo presente para evitar la fuga de monómeros y la maduración de Oswald. El segundo prepolímero de tipo tensioactivo puede estar presente en el prepolímero de acrilato de poliuretano con función ácido (A) en cualquier valor o intervalo entre cualquiera de los valores citados incluyendo los indicados anteriormente.

50 El prepolímero de acrilato de poliuretano ácido funcional (A) puede incluir al menos el 10 por ciento, en algunos casos al menos el 12,5 por ciento, en otros casos al menos el 15 por ciento, en algunos casos al menos el 17,5 por ciento y en otros casos al menos el 20 por ciento en peso del prepolímero hidrófobo como se describe anteriormente. Cuando el contenido de prepolímero hidrófobo es demasiado bajo, se cree que la fuga de monómeros y/o la maduración de Oswald pueden no prevenirse adecuadamente. El prepolímero de acrilato de poliuretano con ácido funcional (A) puede incluir hasta el 50 por ciento, en algunos casos hasta el 45 por ciento, en otros casos hasta el 40 por ciento, en algunos casos hasta el 37,5 por ciento y en otros casos hasta el 35 por ciento en peso del prepolímero hidrófobo. Cuando el contenido de prepolímero hidrófobo es demasiado alto, se cree que puede resultar difícil estabilizar las partículas dispersas. El prepolímero hidrófobo puede estar presente en el prepolímero de acrilato de poliuretano ácido funcional (A) en cualquier valor o intervalo entre cualquiera de los valores, incluyendo aquellos mencionados anteriormente.

60 El peso molecular del prepolímero de acrilato de poliuretano que contiene hidrógeno activo puede medirse mediante cromatografía de permeación en gel (GPC) usando patrones de poliestireno. Sin embargo, Debido a las diferencias estructurales y químicas entre el prepolímero de acrilato de poliuretano que contiene hidrógeno activo y el estándar de poliestireno utilizado para calibrar el instrumento GPC, los valores para el peso molecular del prepolímero de acrilato de poliuretano que contiene hidrógeno activo son una estimación, y debe entenderse que los valores reales pueden ser menores. Cuando los métodos GPC descritos anteriormente se usan para determinar el peso molecular promedio

en peso del prepolímero de acrilato de poliuretano que contiene hidrógeno activo, el peso molecular es de al menos 2.000, en algunos casos al menos 2.100, en otros casos al menos 2.200, en algunos casos al menos 2.250 y en otros casos al menos 2.500. Cuando el peso molecular es demasiado bajo, se cree que las especies de prepolímeros hidrófobos pueden no ser capaces de evitar la migración de monómeros y/o la maduración de Oswald. El peso molecular, según se mide por GPC del prepolímero de acrilato de poliuretano que contiene hidrógeno activo puede ser de hasta 10.000, en algunos casos hasta 9.000, en otros casos hasta 7.500, en algunos casos hasta 6.000 y en otros casos hasta 5.000. Cuando el peso molecular es demasiado alto, se cree que las especies tensioactivas del prepolímero de acrilato de poliuretano que contiene hidrógeno activo pueden no ser capaces de estabilizar adecuadamente las partículas dispersas. El peso molecular del prepolímero de acrilato de poliuretano que contiene hidrógeno activo puede ser cualquier valor o intervalo entre cualquiera de los valores mencionados, incluyendo aquellos mencionados anteriormente.

En una realización actualmente preferida de la presente invención, la estructura macroscópica ordenada de las partículas dispersadas de acrilato de poliuretano está dispuesta de modo que más del 50 por ciento en peso de una porción externa de la partícula dispersa cerca del medio acuoso incluye residuos del primer prepolímero tensioactivo y una porción interior de la partícula dispersa incluye el prepolímero hidrófobo y más del 50 por ciento en peso del producto de reacción del uno o más monómeros etilénicamente insaturados polimerizables hidrófobos (B); y monómero reticulante (C).

El tamaño promedio de partícula de las partículas de poliuretano-acrilato de la presente dispersión acuosa de poliuretano puede ser de al menos 50 nanómetros, en algunos casos al menos 60 nanómetros, en otros casos al menos 75 nanómetros, en algunos casos al menos 100 nanómetros y en otros casos al menos 150 nanómetros. Cuando el tamaño de partícula es demasiado pequeño, se cree que el área superficial de las partículas puede ser tan grande que no habrá suficiente prepolímero similar a un tensioactivo para evitar la aglomeración o floculación de las partículas. El tamaño medio de partícula de las partículas de poliuretano-acrilato de la presente dispersión acuosa de poliuretano puede ser de hasta un micrómetro, en algunos casos hasta 500 nanómetros, en otros casos hasta 400 nanómetros, en algunos casos hasta 300 nanómetros y en otros casos hasta 250 nanómetros. Cuando el tamaño de partícula es demasiado grande, se cree que puede ser difícil evitar la sedimentación de las partículas. El tamaño de partícula de las partículas de poliuretano-acrilato puede ser cualquier valor o intervalo entre cualquiera de los valores enumerados incluyendo aquellos mencionados anteriormente.

Cuando la presente emulsión de látex que incluye micropartículas poliméricas reticuladas se usa en composiciones termoestables, especialmente composiciones de revestimiento, la película de revestimiento resultante a menudo tendrá un acabado rugoso. Las dispersiones de poliuretano de la técnica anterior pueden usarse junto con la emulsión de látex de micropartículas poliméricas reticuladas, sin embargo, el revestimiento resultante demuestra una disminución en el brillo como lo demuestra un índice Flop más bajo. Sin embargo, a diferencia de la técnica anterior, cuando la dispersión acuosa de poliuretano descrita anteriormente se usa junto con la emulsión de látex que incluye micropartículas poliméricas reticuladas descritas anteriormente, el excelente brillo, según lo medido por el índice Flop se mantiene mientras que el revestimiento curado final tiene un excelente acabado liso medido utilizando el instrumento de escaneo de ondas Byk Gardner. Se cree que esta mejora con respecto a la técnica anterior se debe a la estructura macroscópica ordenada de las partículas de la presente dispersión acuosa de poliuretano. Sin desear quedar ligado a teoría alguna, Se cree que esta estructura es más capaz de adaptarse y rellenar las áreas rugosas del revestimiento y presentar una superficie lisa sin pérdida de brillo.

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

- (A) aplicar la composición de revestimiento termoestable descrita anteriormente sobre al menos una porción del sustrato;
- (B) hacer coalescer la composición de revestimiento termoestable para formar una película sustancialmente continua sobre el sustrato; y
- (C) curar la composición de revestimiento termoestable.

La presente invención se dirige además a un sustrato revestido por el método descrito anteriormente.

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

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

La composición de revestimiento termoestable puede aplicarse al sustrato mediante cualquier técnica de revestimiento convencional tales como cepillado, pulverización, inmersión o fluidez. Pueden usarse técnicas de pulverización y equipo para la pulverización de aire, puede usarse pulverización sin aire y pulverización electrostática en métodos

manuales o automáticos conocidos en la técnica.

5 Durante la aplicación de la composición de revestimiento termoestable al sustrato, el espesor de la película del revestimiento formado sobre el sustrato puede variar de 2,54 a 127 micrómetros (0,1 a 5 milésimas de pulgada). En otra realización, el espesor de la película del revestimiento formado sobre el sustrato puede variar entre 2,54 a 25,4 micrómetros (0,1 y 1 milésimas de pulgada) y puede ser de 10,2 a 15,2 micrómetros (0,4 a 0,6 milésimas de pulgada). El sustrato revestido puede calentarse a una temperatura y durante un tiempo suficiente para efectuar el curado de la composición termoestable aplicada al mismo.

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

Una realización adicional más de la presente invención se dirige a un revestimiento de composite multi-capa que comprende:

15 (A) una capa de revestimiento base depositada a partir de una composición de revestimiento base formadora de película que contiene pigmento de efecto, donde la composición de revestimiento base incluye la composición termoestable descrita anteriormente; y  
 (B) una capa de revestimiento superior sustancialmente libre de pigmento depositada sobre al menos una porción de dicha capa de revestimiento base de una composición de revestimiento superior sustancialmente libre de pigmento. En una realización particular, la composición termoestable incluye la emulsión de látex de micropartículas poliméricas sembradas descritas anteriormente.

20

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

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

30 Después de formar una capa de revestimiento base en al menos una porción del sustrato de la composición de revestimiento termoestable, el revestimiento base puede curarse o alternativamente puede proporcionarse una etapa de secado en donde el disolvente se saca fuera de la película de revestimiento base por medio de calentamiento o un periodo de secado al aire antes de la aplicación del revestimiento transparente. Las condiciones de secado adecuadas pueden depender de la composición de revestimiento termoestable particular y de la humedad ambiental, pero un tiempo de secado de 1 a 15 minutos a una temperatura de 21 ° a 93 °C (70 ° a 200 °F) puede ser adecuado.

35

La composición de revestimiento superior sustancialmente libre de pigmentos (o transparente) puede aplicarse a la capa de revestimiento base mediante cualquier técnica de revestimiento convencional, incluyendo, pero no limitado a, pulverización por aire comprimido, pulverización electrostática, y métodos manuales o automáticos. El revestimiento protector transparente puede aplicarse a un revestimiento base curado o a uno seco antes de que haya curado el revestimiento base. En el último caso, los dos revestimientos pueden calentarse posteriormente para curar las capas de revestimiento de forma simultánea. Las condiciones de curado típicas pueden variar de 10 °C a 246 °C (50 °F a 475 °F) durante 1 a 30 minutos. El espesor del revestimiento superior transparente (espesor de película seca) puede variar de 25 a 150 micrómetros (1 a 6 milésimas de pulgada).

40

45 Puede aplicarse una segunda composición de revestimiento de revestimiento superior sustancialmente libre de pigmentos al primer revestimiento superior para formar un revestimiento superior "transparente sobre transparente". La primera composición de revestimiento de revestimiento superior puede aplicarse sobre el revestimiento base como se ha descrito anteriormente. La segunda composición de revestimiento de revestimiento superior que puede ser igual o diferente de la primera composición de revestimiento superior puede aplicarse a un primer revestimiento superior curado o seco antes de que el revestimiento base y el primer revestimiento superior hayan sido curados. El revestimiento base, el primer revestimiento superior y el segundo revestimiento superior pueden calentarse posteriormente para curar los tres revestimientos de forma simultánea.

50

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

60

65 Las composiciones formadoras de película pigmentadas descritas anteriormente son composiciones estables al

almacenamiento que proporcionan composiciones de revestimiento de composite multi-componente adecuadas para aplicaciones automotrices de color más transparente. Las capas base que contienen pigmento reflectante exhiben un excelente efecto "flip-flop" y excelentes propiedades de resistencia a la humedad y apariencia.

5 Una ventaja particular de la composición de revestimiento termoestable de la presente invención, es que cuando se usa como revestimiento base en un sistema de revestimiento multicapa, el revestimiento base puede resistir la penetración del revestimiento superior en el revestimiento base curado (denominado "remojo" o "golpeo"). Las composiciones termoestables de la presente invención proporcionan un sistema de revestimiento con excelente durabilidad y propiedades de apariencia general mejoradas (por ejemplo, flujo, suavidad y brillo mejorados).

10 La composición de revestimiento termoestable, cuando se usa como una composición de revestimiento base metálica, proporciona una excelente orientación de escamas metálicas según lo medido por el índice de Flop e incluye principalmente disolventes compatibles con HAPS. Además, los revestimientos derivados de la presente composición de capa base pueden usarse con una amplia diversidad de productos químicos de revestimiento transparente y son capaces de mantener una buena apariencia metálica minimizando el remojo o la penetración.

15 Como se ha mencionado anteriormente, los revestimientos compuestos multicapa de la presente invención pueden comprender dos o más revestimientos superiores transparentes aplicados sobre la capa de revestimiento base. Debe entenderse que cuando se emplea, las composiciones del segundo revestimiento de revestimiento transparente y el primer revestimiento de revestimiento transparente pueden ser las mismas o diferentes con la condición de que, cuando se apliquen húmedo-sobre-húmedo, un revestimiento superior no interfiera sustancialmente con el curado del otro, por ejemplo, inhibiendo la evaporación de disolvente/agua desde una capa inferior. Además, el primer revestimiento superior, el segundo revestimiento superior o ambos pueden ser la composición de revestimiento termoestable de la presente invención. Alternativamente, solo uno del primer revestimiento superior y el segundo revestimiento superior se forma a partir de la composición de revestimiento curable de la presente invención.

20 En este caso, el revestimiento superior que no comprende la composición de revestimiento termoestable de la presente invención puede incluir cualquiera de las composiciones de revestimiento reticulables que comprenden al menos un material de revestimiento termoestable y al menos un agente de curado. Los revestimientos transparentes adecuados al agua para este fin se describen en la Patente de EE.UU. N.º 5.098.947 y se basan en resinas acrílicas hidrosolubles. Los revestimientos transparentes a base de disolvente útiles se describen en las Patentes de EE.UU. N.º 5.196.485 y 5.814.410 e incluyen poliepóxidos y agentes de curado de poliácidos. Los revestimientos transparentes en polvo adecuados para este fin se describen en la Patente de EE.UU. N.º 5.663.240 e incluyen copolímeros acrílicos con funcionalidad epoxi y agentes de curado de ácido policarboxílico.

35 Cuando la presente composición termoestable se usa en un sistema de color más transparente que utiliza una composición de revestimiento en polvo como un revestimiento superior o transparente, se ha encontrado una resistencia mejorada al amarillamiento medida por las diferencias de color en un ángulo de 45° usando un X-Rite MA-68 disponible de X-Rite, Incorporated, Grandville, MI. El efecto que tiene un aditivo en el amarillamiento se mide comparando sustratos recubiertos de color más claro donde un sustrato revestido de color más transparente utiliza una composición de revestimiento base que incluye un aditivo con un sustrato recubierto de color más transparente donde la composición de revestimiento base no incluye el aditivo. El instrumento X-Rite MA-68 mide según la teoría del espacio de color  $L^*a^*b$ . La teoría del espacio de color  $L^*a^*b^*$  establece que cada color puede trazarse en un espacio tridimensional, con la claridad y la oscuridad en el eje "L" (vertical), los rojos y verdes en el eje "a" (de izquierda a derecha) y los amarillos y azules en el eje "b" (de adelante hacia atrás). Para el amarilleamiento, las mediciones se realizan con referencia particular a los valores b de las coordenadas  $L^*a^*b^*$ , ya que el eje b representa el color que va del amarillo (+) al azul (-). De esta manera, un valor medido en la dirección negativa (es decir, un cambio de amarillo a azul en el eje b) para una muestra en comparación con un valor medido para una muestra comparativa que se sabe que es amarilla, representaría un color menos amarillo como se observa visualmente. Tal desplazamiento de color de más de 0,2 representa una diferencia de color significativa.

40 En una realización de la presente invención, la dispersión acuosa de poliuretano está presente en una composición de revestimiento base en una cantidad suficiente para proporcionar un revestimiento compuesto de múltiples capas que tiene un valor b, medido de acuerdo con la teoría del espacio de color  $L^*a^*b$ , que es al menos 0,2 menos que el valor b de un revestimiento de composite multi-capa en donde la composición de revestimiento base no contiene la dispersión acuosa de poliuretano.

45 Normalmente, tras la formación del primer revestimiento superior sobre el revestimiento base, se proporciona una etapa de secado al primer revestimiento superior en donde al menos parte del disolvente se saca fuera de la película mediante calentamiento o, alternativamente, un período de secado al aire o etapa de curado antes de la aplicación del segundo revestimiento de protección. Las condiciones de secado adecuadas dependerán de la composición particular del primer revestimiento superior y de la humedad ambiental si la composición es a base de agua, pero, en general, será adecuado un tiempo de secado de 1 a 15 minutos a una temperatura de 21 °C a 93 °C (75 °F a 200 °F).

65 Debe mencionarse que las composiciones termoestables de la presente invención pueden formularse ventajosamente como un "monorevestimiento", esto es, un revestimiento que forma esencialmente una capa de revestimiento cuando

se aplica a un sustrato. La composición de revestimiento monorevestimiento puede estar pigmentada. Los ejemplos no limitantes de pigmentos adecuados incluyen los mencionados anteriormente. Cuando se emplea como monorevestimiento, las composiciones de revestimiento de la presente invención pueden aplicarse (mediante cualquiera de las técnicas de aplicación convencionales discutidas anteriormente) en dos o más revestimientos sucesivos y, en determinados casos puede aplicarse solo con un período rápido ambiental entre revestimientos. Los multi-revestimientos cuando se curan pueden formar esencialmente una capa de revestimiento.

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, GALVANNEAL®, GALVALUME® y GALVAN® aleaciones de zinc-aluminio recubiertas sobre acero y 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 sustratos elastoméricos flexibles adecuados incluyen polietileno, polipropileno, poliolefina termoplástica ("TPO"), poliuretano moldeado inyectado por reacción ("RIM") y poliuretano termoplástico ("TPU").

Algunos ejemplos no limitantes de materiales termoestables útiles como sustratos en relación con la presente invención incluyen poliésteres, epóxidos, fenólicos, poliuretanos tales como materiales termoestables moldeados por inyección de reacción o "RIM" y mezclas de cualquiera de los anteriores. Algunos ejemplos no limitantes de materiales termoplásticos adecuados incluyen poliolefinas termoplásticas tales como polietileno, polipropileno, poliamidas tales como nailon, poliuretanos termoplásticos, poliésteres termoplásticos, polímeros acrílicos, polímeros de vinilo, policarbonatos, copolímeros de acrilonitrilo-butadieno-estireno ("ABS"), caucho de terpolímero de etileno propileno dieno ("EPDM"), copolímeros y mezclas de cualquiera de los anteriores.

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

Cuando la presente composición termoestable se usa en una operación de electrorevestimiento, el primer reactivo que tiene grupos funcionales reactivos y/o el agente de curado puede incluir adicionalmente un grupo iónico o de sal. El grupo iónico puede ser catiónico o aniónico. Cuando el grupo iónico es catiónico, puede ser, por ejemplo, una o más de sales de aminas, grupos de amonio cuaternario y sulfonio cuaternario. El grupo de sal catiónica puede derivar de un monómero que contiene un grupo epoxi que, después de la polimerización, ha reaccionado posteriormente con una sal de amina o una amina y ácido.

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

Ejemplos 1-7

Los siguientes Ejemplos 1 a 7 describen la preparación de dispersiones acuosas altamente reticuladas. Los Ejemplos 2, 3, 4, 7 tienen niveles más bajos de monómeros de reticulación y/o monómeros hidrófilos. Las dispersiones acuosas se prepararon como se describe a continuación a partir de los siguientes ingredientes. Las cantidades enumeradas a continuación indican partes en peso (gramos) a menos que se indique lo contrario.

<u>Carga 1</u>	Ej. 1	Ej. 2	Ej. 3	Ej. 4	Ej. 5	Ej. 6	Ej. 7
Agua desionizada	991,8	592,5	592,5	592,5	596,9	596,9	596,9
Sulfosuccinato de dioctilo <sup>1</sup>	1,5	0,9	0,9	0,9	0,9	0,9	0,9
<u>Suministro A</u>							
Metacrilato de metilo	15,6	9,3	9,3	9,3	9,3	9,3	9,3
Acrilato de butilo	8,2	4,9	4,9	4,9	4,9	4,9	4,9
Dimetacrilato de etilenglicol	12,0	7,2	7,2	7,2	7,2	7,2	7,2

(continuación)

<u>Suministro B</u>							
Agua desionizada	39,2	29,5	29,5	29,5	29,5	29,5	29,5
Ácido 4,4'-azobis(4-cianopentanoico)	4,0	2,4	2,4	2,4	2,4	2,4	2,4
Dimetiletanol amina	3,6	2,2	2,2	2,2	2,2	2,2	2,2
<u>Suministro C</u>							
Metacrilato de metilo	296,4	194,7	211,4	228,1	186,2	194,6	203,0
Acrilato de butilo	279,9	183,7	200,4	217,0	175,1	183,5	191,9
Dimetacrilato de etilenglicol	222,4	100,0	66,6	33,3	133,8	133,8	133,8
Acrilamida (50 % en agua)	155,6	93,0	93,0	93,0	67,1	33,6	
Agua desionizada	668,6	419,0	419,0	419,0	419,0	419,0	419
Sulfato de amonio nonilfenol etoxilado <sup>2</sup>	8,1	4,8	4,8	4,8	4,8	4,8	4,8
<u>Suministro D</u>							
Agua desionizada	247,6	148,0	148,0	148,0	148,0	148,0	148,0
Ácido 4,4'-azobis(4-cianopentanoico)	4,0	2,4	2,4	2,4	2,4	2,4	2,4
Dimetiletanol amina	3,6	2,2	2,2	2,2	2,2	2,2	2,2
<u>Suministro E</u>							
Biocida <sup>3</sup>	3,3	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0
Agua desionizada		1,5	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5
<u>Propiedades físicas</u>							
Sólidos <sup>4</sup> (% en peso)	30,0	30,0	30,0	30,0	30,0	30,0	30,0
Tamaño de partícula <sup>5</sup> (micrómetros)	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1

<sup>1</sup> Tensioactivo aniónico, disponible como AOT-75 de Cytec Industries, Inc., West Patterson, NJ.

<sup>2</sup> Tensioactivo aniónico, disponible como Alipal CO-436 de GAF.

<sup>3</sup> Proxel GXL de Syngenta Corporation, Wilmington, DE.

<sup>4</sup> Medido a 110 °C durante 1 hora

<sup>5</sup> Medido con un analizador de distribución de tamaño de partículas por dispersión láser Horiba LA-900, disponible de Horiba Instruments, Irvine, California.

- La carga n.º 1 se añadió a un reactor equipado con termopar, agitador y condensador de reflujo. El contenido del reactor se calentó a una temperatura de 83 °C, momento en cual se añadió el suministro A durante un período de 1 minuto, seguido de un período de espera de 2 minutos. Después se añadió el suministro B durante un período de 1 minuto y los contenidos del matraz se mantuvieron a una temperatura de 83 °C durante un período de 10 minutos. El suministro C se añadió después durante un período de 120 minutos. Aproximadamente diez minutos después del inicio de la adición del suministro C, el suministro D se añadió durante un período de 120 minutos. Tras completar la adición del Suministro D, la mezcla de reacción se mantuvo a una temperatura de 83 °C durante 60 minutos, seguido de enfriamiento del producto de reacción a temperatura ambiente. A temperatura ambiente se añadió después el suministro E.

#### Ejemplo 8

- 15 Este ejemplo describe la preparación de una dispersión acuosa de poliuretano que contiene partículas de acrilato de poliuretano dispersadas en un medio acuoso de la presente invención.

#### Ejemplo 8A

- 20 Preparación de un prepolímero de acrilato de poliuretano que contiene hidrógeno activo. Se preparó un látex que contenía un prepolímero de poliuretano hidrófilo añadiendo 313,3 g de N-metil pirrolidina, 234,4 g de metacrilato de hidroxietilo, 241,5 g de ácido dimetilolpropiónico, 2,3 g de 2,6-Di-*tert*-butil 4-metil fenol, 2,3 g de trifenilfosfito y 2,3 g de dilaurato de dibutil estaño en un matraz de fondo redondo de cuatro bocas equipado con un termopar, un agitador mecánico y un condensador y se calentó a 100 °C para obtener una solución homogénea. Después se añadieron 1200,0 g de politetrahidrofurano de peso molecular 1000. A esta mezcla a de 90 a 100 °C, se añadieron 666,9 g de diisocianato de isoforona durante 90 minutos. El recipiente de isocianato se enjuagó con 153,0 g de acrilato de butilo. La mezcla de reacción se agitó a 90 °C hasta que todos los grupos isocianato reaccionaron. Luego se añadieron 1100,0 g de acrilato de butilo y se enfrió a temperatura ambiente. Basándose en las proporciones de monómeros utilizados, la distribución teórica de las composiciones para este prepolímero es el 25 % de diol (segundo prepolímero de tipo tensioactivo), 25 % de diacrilato (prepolímero hidrofóbico) y 50 % de monofuncional en hidroxilo y acrilato (segundo prepolímero de tipo tensioactivo).

#### Ejemplo 8B

## ES 2 767 930 T3

Preparación de una dispersión acuosa de poliuretano. Se preparó una dispersión acuosa de poliuretano como se describe a continuación a partir de los siguientes ingredientes:

INGREDIENTES	CANTIDAD (gramos)
<u>CARGA 1</u>	
Agua destilada	13.320
Igepal CO-897 <sup>6</sup>	171,4
Diisopropanolamina	360
Prepolímero de poliuretano del Ejemplo 8B	8.000
Dimetacrilato de etilenglicol	360
Metacrilato de metilo	2.280
Butilacrilato	2.000
<u>SUMINISTRO 1</u>	
Agua destilada	480
t-Butilhidroperóxido	12
<u>SUMINISTRO 2</u>	
Agua destilada	480
Sulfato de amonio ferroso	0,24
Metabisulfito sódico	12
<u>SUMINISTRO 3</u>	
Agua destilada	48
Proxel GXL <sup>7</sup>	24

<sup>6</sup> Tensioactivo no iónico, 70 % en agua, disponible de RHODIA, París, Francia.  
<sup>7</sup> Biocida que contiene 9,3 % de 1,2-benzotiazolin-3-ona como Principio activo, disponible de Syngenta Corporation, Wilmington, DE.

- 5 La Carga 1 se mezcló en un vaso de precipitados de acero inoxidable hasta que se hizo homogénea y la mezcla se microfluidizó, pasando una vez por un Microfluidizer® M110T (división Microfluidics™ de MFIC Corporation, Newton, MA) a 55 Mpa (8000 psi) en un vaso de precipitados de acero inoxidable y se enjuagó con 600 g de agua. La mezcla microfluidizada se transfirió a un matraz de fondo redondo equipado con un termómetro, agitador mecánico y condensador, rociado con gas nitrógeno. El suministro 1 se añadió al matraz y se agitó durante un minuto. Después,
- 10 se añadió el suministro 2 al matraz durante 30 minutos, se observó una reacción exotérmica. El polímero se enfrió a 30 °C y se añadió el suministro 3.

### Ejemplo 9 (Comparativo)

- 15 Este ejemplo describe la preparación de una dispersión de poliuretano hidrófoba de la técnica anterior.

### Ejemplo 9A

- 20 Preparación de un prepolímero de poliuretano hidrófobo. Se preparó un látex que contenía un prepolímero de poliuretano hidrófobo mediante la adición de 1.000 g de poli(adipato de neopentilglicol) con un peso molecular (Mw) de 1.000 disponible como Fomrez 55-112 de Crompton Corporation, Greenwich, CT, 116 g de metacrilato de hidroxietilo, 1,4 g de hidroxitolueno butilado y 1,4 g de dilaurato de di butil estaño en un matraz de fondo redondo de cuatro bocas equipado con un termopar, un agitador mecánico y un condensador y se calentó a 70-76 °C para obtener una solución homogénea. Después se añadieron 244 g de diisocianato de tetrametilxileno (TMXDI) durante un periodo
- 25 de una hora. Se añadió acrilato de butilo (90 g) y la mezcla se mantuvo a 70 °C durante dos horas. Se añadieron 250 g de acrilato de butilo adicionales y la mezcla se enfrió a temperatura ambiente. La mezcla tenía 80 % de sólidos con una viscosidad Gardner-Holdt de X+, un valor de hidroxilo de 29 y un valor de acidez de 0,8.

### Ejemplo 9B

- 30 Preparación de una dispersión acuosa de poliuretano. Se preparó una dispersión acuosa de poliuretano como se describe a continuación a partir de los siguientes ingredientes para una pre-emulsión:

INGREDIENTES	CANTIDAD (gramos)
<u>CARGA 1</u>	
Agua destilada	1.760
Rhodapex CO-436 <sup>9</sup>	66,6
Poliglicidil nonilfenol <sup>10</sup>	59,8
Ácido dodecilbencenosulfónico (70 % en isopropanol)	28,4

(continuación)

INGREDIENTES	CANTIDAD (gramos)
Dimetiletanolamina	7
Sulfato de amonio ferroso (1 % en agua)	4
Antiespumante <sup>11</sup>	0,24
Ácido acrílico	50
Prepolímero de poliuretano del Ejemplo 9A	1.500
Dimetacrilato de etilenglicol	120
Metacrilato de metilo	210
Butilacrilato	100
N-metilolacrilamida (48 % en agua)	41,6

<sup>9</sup> Tensioactivo no iónico disponible de RHODIA; 70 % en agua.<sup>10</sup> aducto de un mol de nonilfenol y 15 moles de glicidol, solución acuosa al 70 %.<sup>11</sup> Foamkill 649 disponible de Rohm and Haas Company, Filadelfia, PA

5 La pre-emulsión se pasó una vez a través de un Microfluidizer® M110T (división Microfluidics™ de MFIC Corporation, Newton, MA) a 55 MPa (8000 psi) y se transfirió a un matraz de fondo redondo de cuatro bocas equipado con un agitador superior, un condensador, termómetro y una atmósfera de nitrógeno. La polimerización se inició mediante la adición de 3,0 g de ácido isoascórbico disuelto en 340 g de agua seguido de una adición de una hora de 4,2 g de peróxido de hidrógeno al 35 % disuelto en 500 g de agua. La temperatura de la reacción aumentó de 24 °C a 59 °C. La temperatura se redujo a 28 °C y se añadieron 122,9 g de diisopropanolamina acuosa al 50 % seguido de 3,8 g de Proxel GXL en 26,0 g de agua. El pH final del látex fue de 7,5, el contenido no volátil fue del 42,9 %, la viscosidad Brookfield fue de 92 cps (husillo n.º 1, 50 rpm), y el tamaño de partícula fue de 260 nanómetros, según se determinó por dispersión de luz, usando un analizador de tamaño de partícula submicrónico Coulter N4 disponible de Beckman Coulter, Inc., Miami, FL

Ejemplo 10

15 Este ejemplo describe la preparación de una dispersión acuosa de poliuretano que contiene partículas de acrilato de poliuretano dispersadas en un medio acuoso de la presente invención.

Ejemplo 10A

20 Preparación de un prepolímero de acrilato de poliuretano que contiene hidrógeno activo. Se preparó un látex que contenía un prepolímero de poliuretano hidrófilo añadiendo 783,2 g de N-metil pirrolidina, 585,6 g de metacrilato de hidroxietilo, 603,6 g de ácido dimetilolpropiónico, 5,9 g de hidroxitolueno butilado, 5,9 g de trifenilfosfito y 5,9 g de dilaurato de dibutil estaño en un matraz de fondo redondo de cuatro bocas equipado con un termopar, un agitador mecánico y un condensador y se calentó a 100 °C para obtener una solución homogénea. Después 3.000,0 g de poli (óxido de butileno) de peso molecular 1.000 se calentaron a 70 °C y se añadieron. A esta mezcla a 90 °C, se añadieron 1.667,3 g de diisocianato de isoforona durante 90 minutos. El recipiente de isocianato se enjuagó con 153,0 g de acrilato de butilo. La mezcla de reacción se calentó a 90 °C durante dos horas. Después se añadieron 2.979 g de acrilato de butilo y la mezcla se enfrió a temperatura ambiente. El producto final tenía un contenido no volátil del 59,1 % (medido a 110 °C durante una hora), una viscosidad Gardner-Holdt (ASTM D1545-89) de W- y un índice de acidez de 25,6 medido por valoración potenciométrica con KOH.

35 Basándose en las proporciones de monómeros utilizados, la distribución teórica de las composiciones para este prepolímero es el 25 % de diol (segundo prepolímero de tipo tensioactivo), 25 % de diacrilato (prepolímero hidrofóbico) y 50 % de monofuncional en hidroxilo y acrilato (segundo prepolímero de tipo tensioactivo).

Ejemplo 10B

40 Preparación de una dispersión acuosa de poliuretano. Se preparó una dispersión acuosa de poliuretano como se describe a continuación a partir de los siguientes ingredientes:

INGREDIENTES	CANTIDAD (gramos)
<u>Pre-emulsión - CARGA 1</u>	
Agua destilada Igepal CO-897 <sup>12</sup> Diisopropanolamina	13.320 171,4 360
Prepolímero de poliuretano del Ejemplo 10A	8.000
Dimetacrilato de etilenglicol	360
Metacrilato de metilo	2.280
Butilacrilato	2.000

(continuación)		CANTIDAD (gramos)
INGREDIENTES		
<u>SUMINISTRO 1</u>		
Agua destilada		480
t-Butilhidroperóxido		12
<u>SUMINISTRO 2</u>		
Agua destilada		480
Sulfato de amonio ferroso		0,24
Metabisulfito sódico		12
<u>SUMINISTRO 3</u>		
Agua destilada		48
Proxel GXL <sup>13</sup>		24
<sup>12</sup> Tensioactivo no iónico disponible de RHODIA; 70 % en agua.		
<sup>13</sup> Biocida que contiene 9,3 % de 1,2-benzotiazolin-3-ona como Principio activo, disponible de Syngenta Corporation, Wilmington, DE.		

- 5 La Carga 1 se mezcló en un vaso de precipitados de acero inoxidable hasta que se hizo homogénea y la mezcla se microfluidizó, pasando una vez a través de un Microfluidizer® M110T a 55 MPa (8000 psi) en un vaso de precipitados de acero inoxidable y se enjuagó con 600 g de agua. La mezcla microfluidizada se transfirió a un reactor de acero inoxidable equipado con un termómetro, agitador mecánico y condensador, rociado con gas nitrógeno. El suministro 1 se añadió al reactor y se agitó durante un minuto. Después, se añadió el suministro 2 al reactor durante 30 minutos, se observó una reacción exotérmica. El polímero se enfrió a 30 °C y se añadió el suministro 3.
- 10 El pH final del látex fue de 6,6, el contenido no volátil fue del 43,2 %, (medido a 110 °C durante una hora), la viscosidad Brookfield fue de 86 cps (husillo n.º 1, 50 rpm, 25 °C) y el tamaño de partícula fue de 96 nanómetros.

#### Ejemplo 11

- 15 Este ejemplo describe la preparación de una dispersión acuosa de poliuretano que contiene partículas de acrilato de poliuretano dispersadas en un medio acuoso de la presente invención.

#### Ejemplo 11A

- 20 Preparación de un polioli de poliéster. Se preparó un poliéster en un matraz de fondo redondo de cuatro bocas equipado con un termómetro, un agitador mecánico, un condensador, un rociador de nitrógeno seco y un manto calefactor con los siguientes ingredientes:

INGREDIENTES	CANTIDAD (gramos)
Ácido graso dimérico <sup>14</sup>	5.649
ciclohexanodimetanol (CHDM)	721
ácido dimetilolpropiónico (DMPA)	2.011
óxido de dibutilestano	0,84
trifenilfosfito	8,4
<sup>14</sup> Disponible como Empol 1008 de Cognis Emery Group, Roermond, Alemania	

- 25 Todos los ingredientes se agitaron en el matraz a 160 °C hasta que se recogieron 220 ml de destilado y después se calentaron a 130 °C hasta que se recogió un total de 267 ml de destilado. El producto final era un líquido amarillo viscoso muy viscoso con un valor de hidroxilo de 108, un valor de acidez de 82,3 y un contenido no volátil del 98,0 % (medido a 110 °C durante una hora).

#### 30 Ejemplo 11B

Preparación de un prepolímero de acrilato de poliuretano que contiene hidrógeno activo. El poliuretano se preparó en un matraz de fondo redondo de cuatro bocas equipado con un termómetro, un agitador mecánico, condensador y una manta calefactora. Se usaron los siguientes ingredientes:

35

INGREDIENTES	CANTIDAD (gramos)
poliéster del Ejemplo 11A	1.857,6
N-metil pirrolidina	190,0
metacrilato de hidroxietilo (HEMA)	208,2
hidroxitolueno butilado	2,7
dilaurato de dibutilestaño	2,7
diisocianato de tetrametilxileno (TMXDI)	586,1
acrilato de butilo	949,9

5 Los primeros cinco ingredientes se agitaron en el matraz a una temperatura de 80 °C y el TMXDI se añadió durante un período de dos horas. Se añadieron 200 g de acrilato de butilo y la temperatura de la mezcla se mantuvo a 80 °C durante 3,5 horas adicionales. El resto del acrilato de butilo se añadió para producir una solución al 60 % con una viscosidad Gardner-Holdt de Z4+ y un valor de acidez de 48,5.

10 Basándose en las proporciones de monómeros utilizados, la distribución teórica de las composiciones para este prepolímero es el 25 % de diol (segundo prepolímero de tipo tensioactivo), 25 % de diacrilato (prepolímero hidrofóbico) y 50 % de monofuncional en hidroxilo y acrilato (segundo prepolímero de tipo tensioactivo).

### Ejemplo 11C

15 Preparación de una dispersión acuosa de poliuretano. Se preparó una pre-emulsión agitando juntos los siguientes ingredientes:

INGREDIENTES	CANTIDAD (gramos)
Agua	1.060
Igepal CO-897	14,2
Dimetiletanolamina	22
Poliuretano del Ejemplo 11B	857,1
Dimetacrilato de etilenglicol	30
Metacrilato de metilo	120
Acrilato de butilo	35,7

20 La preemulsión se microfluidizó pasando una vez a través de un Microfluidizer® M110T a 55 MPa (8000 psi) en un vaso de precipitados de acero inoxidable y se transfirió a un matraz de fondo redondo de cuatro bocas equipado con un agitador superior, un condensador, termómetro y una atmósfera de nitrógeno. El microfluidizador se enjuagó con 100 g de agua que se añadió al matraz. La polimerización se inició mediante la adición de 1,0 g de metabisulfito sódico y 0,02 g de sulfato de amonio ferroso disuelto en 40 g de agua seguido de una adición de 30 minutos de 1,0 g de hidroperóxido de t-butilo disuelto en 40 g de agua. La temperatura de la reacción aumentó de 30 °C a 60 °C. La temperatura se redujo a 29 °C. Se añadieron 14,9 g de dimetiletanolamina disuelta en 29,8 g de agua y 24,0 g de Proxel GXL en 48,0 g de agua. El pH final del látex fue de 7,2, el contenido no volátil fue del 43,1 % (medido a 110 °C durante una hora), la viscosidad Brookfield fue de 69 cps (husillo n.º 1, 50 rpm, 25 °C) y el tamaño de partícula fue de 111 nanómetros.

### Ejemplo 12

30 Este ejemplo describe la preparación de una dispersión acuosa de poliuretano que contiene partículas de acrilato de poliuretano dispersadas en un medio acuoso de la presente invención.

### Ejemplo 12A

35 Preparación de un prepolímero de acrilato de poliuretano que contiene hidrógeno activo. Se preparó un látex que contenía un prepolímero de poliuretano hidrófilo añadiendo 268,4 g de N-metil pirrolidina, 234,3 g de metacrilato de hidroxietilo, 241,5 g de ácido dimetilolpropiónico, 2,4 g de hidroxitolueno butilado, 2,4 g de trifenilfosfito y 2,4 g de dilaurato de dibutil estaño en un matraz de fondo redondo de cuatro bocas equipado con un termopar, un agitador mecánico y un condensador y se calentó a 100 °C para obtener una solución homogénea. Después 1.200,0 g de poli (óxido de butileno) de peso molecular 1.000 se calentaron a 70 °C y se añadieron. A esta mezcla a 100 °C, se añadieron 732,6 g de diisocianato de tetrametilxileno durante 3 horas. El recipiente de isocianato se enjuagó con 142,0 g de acrilato de butilo. La mezcla de reacción se calentó a 100 °C durante cinco horas. Después se añadieron 40 1.200,0 g de acrilato de butilo y la mezcla se enfrió a temperatura ambiente. El producto final tenía un contenido no volátil del 59,1 % (medido a 110 °C durante una hora), una viscosidad Gardner-Holdt de W- y un valor de ácido de 25,2.

Basándose en las proporciones de monómeros utilizados, la distribución teórica de las composiciones para este

prepolímero es el 25 % de diol (segundo prepolímero de tipo tensioactivo), 25 % de diacrilato (prepolímero hidrofóbico) y 50 % de monofuncional en hidroxilo y acrilato (segundo prepolímero de tipo tensioactivo).

Ejemplo 12B

5 Preparación de una dispersión acuosa de poliuretano. Se preparó una dispersión acuosa de poliuretano como se describe a continuación a partir de los siguientes ingredientes:

INGREDIENTES	CANTIDAD (gramos)
<u>Pre-emulsión - CARGA 1</u>	
Agua destilada	1060
Igepal CO-897	14,2
Dimetiletanolamina	22
Prepolímero de poliuretano	666,7
Dimetacrilato de etilenglicol	30
Metacrilato de metilo	190
Butilacrilato	157,7
<u>SUMINISTRO 1</u>	
Agua destilada	40
Sulfato de amonio ferroso	0,2
Metabisulfito sódico	1,0
<u>SUMINISTRO 2</u>	
Agua destilada	40
t-Butilhidroperóxido	1,0
<u>SUMINISTRO 3</u>	
Agua destilada	4,0
Proxel GXL	2,0

10 La Carga 1 se mezcló en un vaso de precipitados de acero inoxidable hasta que se hizo homogénea y la mezcla se microfluidizó, pasando una vez a través de un Microfluidizer® M110T a 55 MPa (8000 psi) en un vaso de precipitados de acero inoxidable y se enjuagó con 600 g de agua. La mezcla microfluidizada se transfirió a un matraz de fondo redondo equipado con un termómetro, agitador mecánico y condensador, rociado con gas nitrógeno. El suministro 1 se añadió al matraz y se agitó durante un minuto. Después, se añadió el suministro 2 al matraz durante 30 minutos, se observó una reacción exotérmica. El polímero se enfrió a 30 °C y se añadió el suministro 3.

15 El pH final del látex fue de 7,1, el contenido no volátil fue del 43,3 %, (medido a 110 °C durante una hora), la viscosidad Brookfield fue de 81 cps (husillo n.º 1, 50 rpm, 25 °C) y el tamaño de partícula fue de 88 nanómetros.

20 Ejemplo 13

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

INGREDIENTES	PARTES EN PESO (gramos)
EMPOL 1008 <sup>15</sup>	4206,3
Ciclohexildimetanol	1100,5
Ácido dimetanolpropiónico	301,5
Anhídrido trimelítico	150,0
Éter butílico de propilenglicol	2241,7

<sup>15</sup>Un dimerdiácido disponible de Cognis Emery Group, Roermond, Alemania

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

Ejemplos 14 y 15

Los siguientes Ejemplo 14 y Ejemplo Comparativo 15 describen la preparación de una composición de revestimiento base metálico de plata acuoso de acuerdo con la presente invención y una composición de revestimiento base que comprende un microgel convencional, respectivamente. Para cada composición, una suspensión de pigmento de aluminio, "Premezcla A", se preparó como se describe a continuación. Los componentes se mezclaron en agitación y la mezcla se dejó agitar durante 20 minutos hasta que se dispersó bien.

Premezcla A

COMPONENTE	Partes en peso (gramos)
Éter monobutílico de propilenglicol	7,4
Pasta de aluminio <sup>16</sup>	5,1
Tinuvin 1130	1,6
CYMEL® 303	3,7
Pasivador de aluminio	1,6
<sup>16</sup> Pasta de pigmento de aluminio 7670NS disponible de Toyal America, Inc.	

Composiciones de revestimiento base acuoso

Los siguientes ejemplos describen la preparación de dos composiciones de revestimiento base acuoso. El Ejemplo 14 describe la preparación de un revestimiento base acuoso que incluye la dispersión acuosa altamente reticulada del Ejemplo 1 anterior, y el Ejemplo Comparativo 15 describe la preparación de una composición de revestimiento base acuoso que contiene un microgel convencional. Las composiciones de revestimiento base se prepararon como se describe a continuación a partir de una mezcla de los siguientes componentes.

COMPONENTE	Ejemplo 14	Ejemplo 15 (Comparativo)
Dispersión de poliuretano del Ejemplo 8	13,1	13,1
DIPA acuoso al 50 %	0,7	0,7
Dispersión del Ejemplo 1	18,5	
Dispersión de poliuretano <sup>17</sup>		25,7
Líquidos Minerales	1,5	1,5
Agua Desionizada	7,2	
Premezcla A	19,4	19,4
Poliéster del Ejemplo 13	5,3	5,3
Solución espesante acuosa <sup>18</sup>	33,7	33,7
DIPA acuoso al 50 %	0,6	0,6
<b>Índice de Flop - BC</b>	<b>15,8</b>	<b>14,1</b>
<b>Índice de Flop - BC/CC</b>	<b>14,3</b>	<b>11,5</b>
<sup>17</sup> Del ejemplo 9.		
<sup>18</sup> Solución al 1 % de LAPONITE RD en agua desionizada. LAPONITE RD es una arcilla sintética disponible de Southern Clay Products, Inc., Gonzales, Texas.		

Cada una de las composiciones de revestimiento base de los Ejemplos 14 y 15 se preparó mezclando los ingredientes respectivos en agitación. El pH de cada composición se ajustó a 8,4-8,6 usando una cantidad apropiada de solución acuosa al 50 % de DIPA. La viscosidad de cada composición de capa base acuosa se redujo a una viscosidad de pulverización de 33 a 37 segundos (copa DIN n.º 4) con agua desionizada.

PREPARACIÓN DEL PANEL DE ENSAYO

Cada revestimiento base acuoso se aplicó en una cabina de pulverización con control de temperatura y humedad al 60 % de humedad relativa ("RH") y 21 °C (70 °F) sobre sustratos de acero laminado en frío que habían sido previamente revestidos con ED5000 e imprimados con imprimador gris 1177225A (ambos productos disponibles comercialmente de PPG Industries, Inc.), los paneles imprimados se han preparado por ACT Laboratories Inc., de Hillsdale MI. Cada composición de revestimiento base acuoso se aplicó por pulverización usando la pistola SATA LP90 con una boquilla MSB y un tapón de aire 135.

Se prepararon dos conjuntos de paneles de prueba como sigue. Para un conjunto, los revestimientos base acuosos se aplicaron de manera que el espesor de la película seca o curada de cada revestimiento estuviera en el intervalo de 10,2 a 15,2 micrómetros (0,4 a 0,6 milésimas de pulgada) de espesor. A los paneles de prueba con revestimiento base

se les permitió un período de evaporación del aire ambiente de 3 minutos a 21 °C (70 °F)/60 % HR, seguido de calentamiento durante 3 minutos a 80 °C (176 °F) para deshidratar aún más el revestimiento. Después de la deshidratación, los paneles con revestimiento base se curaron completamente calentando durante 30 minutos a una temperatura de 135 °C (275 °F) (en lo sucesivo denominados paneles "solo con revestimiento base" o "BC"). Se preparó un segundo conjunto de paneles de prueba aplicando cada una de las composiciones de revestimiento base descritas anteriormente, deshidratando los revestimientos base como se describió anteriormente y posteriormente aplicando por pulverización un revestimiento transparente (TKU1050, un revestimiento transparente que contiene isocianato de dos componentes disponible de PPG Industries, Inc.) sobre las capas base deshidratadas. Después de cada aplicación de revestimiento transparente, los paneles recubiertos recibieron un período de evaporación de aire a temperatura ambiente de 10 minutos seguido de curado a 135 °C (275 °F) durante 30 minutos. El revestimiento transparente se aplicó de manera tal que se alcanzó entre 35,6 a 40,6 micrómetros (1,4 y 1,6 milésimas de pulgada) de espesor de película de revestimiento transparente seca. (En lo sucesivo denominado "revestimiento base/revestimiento transparente" o "BC/CC").

15 EVALUACIÓN DEL PANEL DE PRUEBA

Los paneles de prueba preparados como se describió anteriormente se evaluaron para la calificación de "Índice de Flop" usando un instrumento de índice de flop Xrite MA68-II disponible de Xrite Inc, Grandville, MI. El índice de flop es una medida del cambio en el brillo en función del ángulo de visión. Cuanto mayor sea el número, mayor será el cambio de color con el ángulo. Un índice Flop más alto es más deseable para los revestimientos base de plata metálica. Las clasificaciones de "Bajo" y "Muy bajo" indican valores del índice Flop de menos de 10 y menos de 8, respectivamente.

Los resultados del índice Flop enumerados anteriormente ilustran que la composición de revestimiento base que contiene las dispersiones acuosas altamente reticuladas y la dispersión acuosa de poliuretano de la presente invención proporciona una orientación mejorada de la escama de aluminio en comparación con una composición de revestimiento base análoga que contiene una dispersión de poliuretano convencional.

Ejemplos 16 y 17

Los siguientes Ejemplos describen la preparación de composiciones de capa base metálicas de plata acuosa que contienen las dispersiones acuosas de los Ejemplos 11 y 12, respectivamente. Para cada una de las composiciones de capa base de los Ejemplos 16 y 17, una suspensión de pigmento de aluminio, "Premezcla B", primero se preparó como se describe a continuación. Los componentes de la Premezcla B se mezclaron en agitación y la mezcla se dejó agitar durante 20 minutos hasta que se dispersó bien.

Premezcla B

COMPONENTE	PARTES EN PESO (gramos)
Éter monobutílico de propilenglicol	60
Pasta de aluminio <sup>19</sup>	56,3
Tinuvin 1130 <sup>20</sup>	6
CYMEL 303 <sup>21</sup>	40
Pasivador de aluminio <sup>22</sup>	2
50 % de DMEA acuoso <sup>23</sup>	13,8
Poli(propilenglicol), M.W. 425	10
Byk 348 <sup>23</sup>	0,4
Surfynol 104E <sup>25</sup>	8
Octanol	16

<sup>19</sup> Pasta de pigmento de una proporción 4:1 p/p de Sparkle Silver 5271-AR y Sparkle Silver E-1745-AR disponible de Silberline Manufacturing Company, Tamaqua, PA.

<sup>20</sup> Absorbedor de luz UV de benzotriazol sustituido disponible de Ciba Additives, Tarrytown, NY.

<sup>21</sup> Resina de melamina formaldehído tipo HMMM totalmente alquilada disponible de Cytec Industries, Inc., West Patterson, NJ.

<sup>22</sup> Una solución 60/36/4 p/p de LUBRIZOL 2062/diisopropanolamina/Éter butílico de propilenglicol LUBRIZOL 2062 está disponible en Lubrizol Co., Cleveland, OH.

<sup>23</sup> dimetiletanolamina.

<sup>24</sup> Antiespumante disponible de BYK Chemie, Wesel, Alemania.

<sup>25</sup> Tensioactivo disponible de Air Products and Chemicals, Inc., Allentown, PA

Composiciones de revestimiento base acuoso

Las composiciones de revestimiento base acuoso de los Ejemplos 16 y 17 se prepararon como se describe a continuación a partir de los siguientes ingredientes. Las cantidades enumeradas a continuación están en partes en peso (gramos) a menos que se indique lo contrario.

COMPONENTE	(gramos)	(gramos)
	Ej. 16	Ej. 17
Shell Sol 71 <sup>26</sup>	20	20
Dispersión del EJEMPLO 12	232,6	
Dispersión del EJEMPLO 11		232,0
	Ej. 16	Ej. 17
Daotan 6462 <sup>27</sup>	138,9	138,9
DMEA acuoso al 50 %	6	6
Éter monobutílico de propilenglicol	20	20
Premezcla B	212,4	212,4
Agua Desionizada	231,6	80
<sup>26</sup> Licores minerales disponibles de Shell Chemical Co., Houston, TX.		
<sup>27</sup> Dispersión de poliuretano disponible de Solutia, Inc., St. Louis, MO.		

Cada una de las composiciones de revestimiento base acuoso de los Ejemplos 16 y 17 se preparó mezclando los ingredientes anteriormente enumerados en agitación. Después de dejar asentar durante la noche, se añadieron 68,1 g de agua al Ejemplo 16 y se añadieron 112,6 g de agua al EJEMPLO 17. El pH del Ejemplo 16 fue de 8,98 y la viscosidad (copa DIN n.º 4) fue de 30,0 segundos. La viscosidad del Ejemplo 17 fue de 30,0 segundos.

PREPARACIÓN DEL PANEL DE ENSAYO -

Los revestimientos de los Ejemplos 16 y 17 se compararon con la capa base acuosa Titan Silver disponible en el mercado de BASF, Monte oliva, NJ. Cada revestimiento base acuoso se aplicó en una cabina de pulverización con control de temperatura y humedad al 60 % de humedad relativa ("RH") y 21 °C (70 °F) sobre sustratos de acero laminado en frío que habían sido previamente revestidos con ED5000 e imprimados con imprimador gris 1177225A (ambos productos disponibles comercialmente de PPG Industries, Inc.), los paneles imprimados se han preparado por ACT Laboratories Inc., de Hillsdale MI. Cada composición de revestimiento base acuoso se aplicó por pulverización usando la pistola SATA LP90 con una boquilla MSB y un tapón de aire 135.

Los revestimientos base acuosos se aplicaron de manera que el espesor de la película seca o curada de cada revestimiento estuviera en el intervalo de 12 a 15 micrómetros (0,5 a 0,6 milésimas de pulgada) de espesor. Una vez aplicado por pulverización, a los paneles de prueba con revestimiento base se les permitió un período de evaporación del aire ambiente de 3 minutos a 21 °C (70 °F)/60 % HR, seguido de calentamiento durante 3 minutos a 80 °C (176 °F) para deshidratar aún más el revestimiento. Posteriormente, uno de los dos revestimientos transparentes se aplicó por pulverización sobre los revestimientos base deshidratados, ya sea un revestimiento transparente que contiene isocianato de dos componentes disponible de BASF (BASF 2K) o un revestimiento transparente en polvo conocido como PCC9711 disponible en el mercado de PPG Industries, Inc., Pittsburgh, PA. Después de cada aplicación de revestimiento transparente, los paneles recubiertos recibieron un período de evaporación de aire a temperatura ambiente de 10 minutos seguido de curado a 140 °C (285 °F) durante 30 minutos. El revestimiento transparente BASF 2K se aplicó de modo que se obtuvieron 50 micrómetros (1,98 milésimas de pulgada) de espesor de película de revestimiento transparente seco. El revestimiento transparente PCC9711 se aplicó de modo que se obtuvieron 62 micrómetros (2,48 milésimas de pulgada) de espesor de película de revestimiento transparente seco. Estos están etiquetados como "paneles OEM".

Después de 24 horas, los paneles OEM sin tocar se revistieron con las composiciones de capa base apropiadas y se destellaron como se describió anteriormente. Después los paneles se repararon con una capa superior con una solución transparente de reparación de isocianato de 2 componentes disponible en el mercado (catalizada con un 0,18 % de una solución al 5 % de dibutilestañodilaurato en propionato de 2-etoxietilo) de BASF para dar un espesor de película seca de 49 micrómetros (1,96 milésimas de pulgada). Después de un destello ambiental de 10 minutos, los paneles se curaron durante 50 minutos a 92 °C (195 °F). Estos paneles están etiquetados como "Paneles de reparación de baja cocción".

Los resultados de adhesión de los paneles de reparación de baja cocción se muestran antes y después de las pruebas de humedad (10 días, cabina de condensación de humedad de 38 °C (100 °F)) en la Tabla 5. Se realizó una prueba de adhesión de rayado cruzado convencional con una garra multicuchilla de 2 mm 1 hora después de hornear o retirar

el panel de la cabina de humedad. Se usó cinta negra TESA® codificada 4651 de Beiersdorf AG, Hamburgo, Alemania para las pruebas. El método de puntuación es el siguiente. Una puntuación de 5 corresponde al 100 % de adhesión, para una puntuación de 4 se desprenden pequeñas escamas de revestimiento en las intersecciones y menos del 5 % de la red se ve afectada, un 3 corresponde a un desprendimiento del 5 al 15 %, un 2 es de 15 a 35 % de desprendimiento, un 1 es del 35 al 65 % de desprendimiento y un 0 es mayor que una pérdida de adhesión del 65 %.

5

	EJ. 16 PCC9711	EJ. 16 BASF2K	EJ. 17 PCC9711	EJ. 17 BASF2K	BASF TS PCC9711	BASF TS BASF2K
<u>Propiedades OEM</u>						
DOI <sup>28</sup>	90		90		89	
DOI después de la humedad <sup>29</sup>	72		77		41	
Adhesión <sup>30</sup>	5	5	5	5	4	5
Adhesión después de la humedad	4		1		0	
L15 <sup>31</sup>	128	123	132	127	116	112
L110 <sup>32</sup>	33	34	34	35	37	38
<u>Bajas propiedades de reparación de horneado</u>						
Adhesión <sup>30</sup>	5		0		0	
<sup>28</sup> La distinción de imagen (DOI) se midió con Dorigon II de Hunter Lab, donde los números más altos indican un mejor rendimiento. <sup>29</sup> 10 días en cabina de humedad de condensación a 38 °C (100 °F). <sup>30</sup> Prueba de adhesión de rayado cruzado descrita anteriormente. <sup>31</sup> L15 - véase la discusión anterior en relación con la calificación del índice Flop, L15 corresponde al color del ángulo de la cara. <sup>32</sup> L110 - véase la discusión anterior en relación con la calificación del índice Flop, L110 corresponde al color del ángulo del flop.						

Los resultados enumerados anteriormente ilustran que las composiciones de revestimiento base que contienen la dispersión acuosa de poliuretano de la presente invención proporcionan una mejor adhesión y distinción de imagen en comparación con una composición de revestimiento base análoga disponible comercialmente.

10

Ejemplos 18 (comparativo) y 19

Los siguientes Ejemplos 18 (comparativo) y 19 describen la preparación de composiciones de revestimiento base metálicas de plata acuosa que contienen las dispersiones acuosas de los Ejemplos 1 y 8. Para cada una de las composiciones de revestimiento base, una suspensión de pigmento de aluminio, "Premezcla C", primero se preparó como se describe a continuación. Los componentes de la Premezcla C se mezclaron en agitación y la mezcla se dejó agitar durante 20 minutos hasta que se dispersó bien.

20

Premezcla C

COMPONENTE	(gramos)	
	Premezcla A	Premezcla B
Éter monobutílico de propilenglicol	3,5	3,3
Pasta de aluminio <sup>33</sup>	5,0	4,8
Tinuvin 1130 <sup>34</sup>	0,2	0,2
CYMEL® 303 <sup>35</sup>	3,5	3,3
Pasivador de aluminio <sup>36</sup>	1,5	1,4
DIPA <sup>37</sup>	0,3	0,3

(continuación)

<sup>33</sup> Pasta de pigmento de una proporción 4:1 p/p de Sparkle Silver 5271-AR y Sparkle Silver E-1745-AR disponible de Silberline Manufacturing Company.  
<sup>34</sup> Absorbedor de luz UV de benzotriazol sustituido disponible de Ciba Additives.  
<sup>35</sup> Resina de melamina formaldehído tipo HMMM totalmente alquilada disponible de Cytec Industries, Inc.  
<sup>36</sup> Una solución 60/36/4 p/p de LUBRIZOL 2062/diisopropanolamina/Éter butílico de propilenglicol LUBRIZOL 2062 está disponible en Lubrizol Co., Cleveland, OH.  
<sup>37</sup> Diisopropanolamina.

Composiciones de revestimiento base acuoso

- 5 Las composiciones de revestimiento base acuoso de los Ejemplos 18 y 19 se prepararon como se describe a continuación a partir de los siguientes ingredientes. Las cantidades enumeradas a continuación están en partes en peso (gramos) a menos que se indique lo contrario.

	(gramos)	(gramos)
COMPONENTE	Ej. 18	Ej. 19
Solución DDBSA/DIPA <sup>38</sup>	0,2	0,2
Dispersión de poliuretano <sup>39</sup>	12,6	4,0
DIPA acuoso al 50 %	0,3	0,3
Dispersión del Ejemplo 1	16,8	16,1
Dispersión del Ejemplo 8		7,8
Líquidos Minerales <sup>40</sup>	1,4	1,4
Éter monobutílico de propilenglicol	3,5	3,3
Premezcla A	14,0	
Premezcla B		13,3
Poliéster del Ejemplo 13	5,0	4,8
Solución de laponita <sup>41</sup>	8,7	8,3
Acrysol ASE-60	1,9	1,8
Agua Desionizada	34,5	37,4
DIPA acuoso al 50 %	1,1	1,3

<sup>38</sup> Solución acuosa que contiene un 40 % p/p de ácido dodecibencensulfónico, neutralizado con diisopropanolamina ("DIPA").

<sup>39</sup> Del ejemplo 9

<sup>40</sup> Líquidos minerales disponibles de Shell Chemical Co., Houston, TX.

<sup>41</sup> Una solución acuosa al 2 % (p/p) de Laponite RD, disponible de Southern Clay Products, Gonzales, Texas.

<sup>42</sup> Espesante acrílico disponible de Rohm and Haas, Filadelfia, PA.

- 10 Cada una de las composiciones de revestimiento base acuoso de los Ejemplos 18 y 19 se preparó mezclando los ingredientes anteriormente enumerados en agitación. El pH de cada composición se ajustó a 8,4-8,6 usando una cantidad apropiada de una solución acuosa al 50 % de DIPA. La viscosidad de cada una de las composiciones de revestimiento base acuoso se redujo después a una viscosidad de pulverización de 33 a 37 segundos (copa DIN n.º 4) usando agua desionizada.

15 PREPARACIÓN DEL PANEL DE ENSAYO

- 20 Cada revestimiento base acuoso se aplicó en una cabina de pulverización con control de temperatura y humedad al 60 % de humedad relativa ("RH") y 21 °C (70 °F) sobre sustratos de acero laminado en frío que habían sido previamente revestidos con ED5000 e imprimados con imprimador gris 1177225A (ambos productos disponibles comercialmente de PPG Industries, Inc.), los paneles imprimados se han preparado por ACT Laboratories Inc., de Hillsdale MI. Cada composición de revestimiento base acuoso se aplicó por pulverización usando la pistola SATA LP90 con una boquilla MSB y un tapón de aire 135.

Se prepararon dos conjuntos de paneles de prueba como sigue. Para un conjunto, los revestimientos base acuosos se aplicaron de manera que el espesor de la película seca o curada de cada revestimiento estuviera en el intervalo de 10,2 a 15,2 micrómetros (0,4 a 0,6 milésimas de pulgada) de espesor. A los paneles de prueba con revestimiento base se les permitió un período de evaporación del aire ambiente de 3 minutos a 21 °C (70 °F)/60 % HR, seguido de calentamiento durante 3 minutos a 80 °C (176 °F) para deshidratar aún más el revestimiento. Después de la deshidratación, se aplicó un revestimiento transparente por pulverización en la parte superior del revestimiento base. En un conjunto de paneles el revestimiento transparente usado fue TKU1050 (un revestimiento transparente que contiene isocianato de dos componentes disponible de PPG Industries, Inc.) mientras que HiTech Clearcoat (un revestimiento transparente de melamina acrílica de sólidos medios disponible de PPG Industries, Inc.) se usó en el otro conjunto. Después de cada aplicación de revestimiento transparente, los paneles recubiertos recibieron un período de evaporación de aire a temperatura ambiente de 10 minutos seguido de curado a 140 °C (285 °F) durante 30 minutos. El revestimiento transparente se aplicó de manera tal que se alcanzó entre 35,6 a 40,6 micrómetros (1,4 y 1,6 milésimas de pulgada) de espesor de película de revestimiento transparente seca. (En lo sucesivo denominado "revestimiento base/revestimiento transparente" o "BC/CC").

EVALUACIÓN DEL PANEL DE PRUEBA

Los paneles de prueba preparados como se describió anteriormente se evaluaron para la calificación de "Índice de Flop" usando un instrumento de índice de flop Xrite MA68-II disponible de Xrite Inc, Grandville, MI. El índice de flop es una medida del cambio en el brillo en función del ángulo de visión. Cuanto mayor sea el número, mayor será el cambio de color con el ángulo. Un índice Flop más alto es más deseable para los revestimientos base de plata metálica. Los números de onda corta dan una indicación de la suavidad del revestimiento base debajo del revestimiento transparente. Se mide con el instrumento BYK Wavescan disponible de BYK-Gardner. Los números más altos indican películas de revestimiento base más rugosas.

TABLA 1

REVESTIMIENTO BASE	Revestimiento transparente	Índice de Flop	Onda corta	Adhesión <sup>43</sup> después de la humedad <sup>44</sup>	DOI <sup>45</sup> después de la humedad <sup>44</sup>
EJEMPLO 18	TKU1050	12,1	22		
EJEMPLO 19	TKU1050	12,7	15		
EJEMPLO 18	HiTech	12,9		0	58
EJEMPLO 19	HiTech	13,6		3	77

<sup>43</sup> Adhesión realizada por ASTM D3359. Los números más altos indican una mejor adhesión.

<sup>44</sup> La prueba de humedad es un tipo de prueba de inmersión en agua. Los paneles recubiertos se sumergen en agua a 63 °C durante 48 horas y después se prueban al retirarlos del agua.

<sup>45</sup> La DOI (distinción de imagen) se mide con un medidor Hunter-Dorigon II disponible de Hunter Associates. Los números más altos indican más apariencia mejor de espejo.

Los datos del índice Flop presentados en la Tabla 1 anterior ilustran que las composiciones de capa base metálicas acuosas que contienen la dispersión acuosa de poliuretano de la presente invención (es decir, la composición del Ejemplo 8) proporcionan una orientación mejorada de la escama de aluminio (y, por lo tanto, resultados mejorados del índice Flop) en comparación con la técnica anterior dispersiones hidrófobas de poliuretano. De los datos de onda corta, está claro que también se obtiene una suavidad mejorada. Los resultados de humedad (prueba de inmersión en agua) muestran la resistencia mejorada a la humedad de esta resina, ambos en términos de adhesión y DOI (distinción de imagen).

Ejemplos 20 - 24

Los siguientes Ejemplos 20-24 describen la preparación de dispersiones acuosas de poliuretano de la presente invención y su uso como una porción de revestimiento base de una composición de revestimiento multicapa donde el revestimiento superior o transparente es una composición de revestimiento en polvo.

Ejemplo 20

Este ejemplo describe la preparación de una dispersión acuosa de poliuretano que contiene partículas de acrilato de poliuretano dispersadas en un medio acuoso de la presente invención.

Ejemplo 20A

Preparación de un prepolímero de acrilato de poliuretano que contiene hidrógeno activo. Se preparó un látex que contenía un prepolímero de poliuretano hidrófilo añadiendo 1841,0 g de N-metil pirrolidina, 3200,0 g de poli(óxido de butileno) de peso molecular 2.000, 416,4 g de metacrilato de hidroxietilo, 858,5 g de ácido dimetilolpropiónico, 6,4 g

de hidroxitolueno butilado y 6,4 g de dilaurato de di butil estaño en un matraz de fondo redondo de cuatro bocas equipado con un termopar, un agitador mecánico y un condensador y se calentó a 100 °C para obtener una solución homogénea. Después la mezcla se enfrió a 80 °C y a esta mezcla se añadieron 1953,6 g de diisocianato de tetrametilxileno durante 2 horas. La mezcla de reacción se agitó a 80 °C durante 16 horas. El producto final tenía un contenido no volátil del 77,2 % (medido a 110 °C durante una hora), una viscosidad Gardner-Holdt de Z10+ y un valor de ácido de 40,9. Basándose en las proporciones de monómeros utilizados, la distribución teórica de las composiciones para este prepolímero es el 25 % de diol (segundo prepolímero de tipo tensioactivo), 25 % de diacrilato (prepolímero hidrofóbico) y 50 % de monofuncional en hidroxilo y acrilato (segundo prepolímero de tipo tensioactivo).

10 Ejemplo 20B

Preparación de una dispersión acuosa de poliuretano. Se preparó una dispersión acuosa de poliuretano como se describe a continuación a partir de los siguientes ingredientes:

INGREDIENTES	CANTIDAD (gramos)
<u>Pre-emulsión - CARGA 1</u>	
Agua destilada	3.072
Igepal CO-897	45,7
Dimetiletanolamina	80
Poliuretano del Ejemplo 20A	1.200
Dimetacrilato de etilenglicol	96
Metacrilato de metilo	704
Butilacrilato	1.440
<u>SUMINISTRO 1</u>	
Agua destilada	192
Sulfato de amonio ferroso	0,06
Metabisulfito sódico	3,84
<u>SUMINISTRO 2</u>	
Agua destilada	384
t-Butilhidroperóxido	3,2

15 La Carga 1 se mezcló en un vaso de precipitados de acero inoxidable hasta que se hizo homogénea y la mezcla se microfluidizó, pasando una vez a través de un Microfluidizer® M110T a 55 MPa (8000 psi) en un vaso de precipitados de acero inoxidable y se enjuagó con 320 g de agua. La mezcla microfluidizada se transfirió a un matraz de fondo redondo equipado con un termómetro, agitador mecánico y condensador, rociado con gas nitrógeno. El suministro 1 se añadió al matraz y se agitó durante un minuto. Después, se añadió el suministro 2 al matraz durante 30 minutos, se observó una reacción exotérmica.

20 El pH final del látex fue de 7,75, el contenido no volátil fue del 41,9 %, (medido a 110 °C durante una hora), la viscosidad Brookfield fue de 132 cps (husillo n.º 1, 50 rpm, 25 °C) y el tamaño de partícula fue de 93 nanómetros.

25 Ejemplo 21

Este ejemplo describe la preparación de una dispersión acuosa de poliuretano que contiene partículas de acrilato de poliuretano dispersadas en un medio acuoso de la presente invención. Se preparó una dispersión acuosa de poliuretano como se describe a continuación a partir de los siguientes ingredientes:

INGREDIENTES	CANTIDAD (gramos)
<u>Pre-emulsión - CARGA 1</u>	
Agua destilada	4.040
Igepal CO-897 EP	56,8
Dimetiletanolamina	118,6
Poliuretano del Ejemplo 20A	2.000
Dimetacrilato de etilenglicol	120
Metacrilato de metilo	760
Butilacrilato	1.520

## ES 2 767 930 T3

(continuación)

INGREDIENTES	CANTIDAD (gramos)
<b>SUMINISTRO 1</b>	
Agua destilada	480
Sulfato de amonio ferroso	0,08
Metabisulfito sódico	2,4
<b>SUMINISTRO 2</b>	
Agua destilada	240
t-Butilhidroperóxido	2

5 La Carga 1 se mezcló en un vaso de precipitados de acero inoxidable hasta que se hizo homogénea y la mezcla se microfluidizó, pasando una vez a través de un Microfluidizer® M110T a 55 MPa (8000 psi) en un vaso de precipitados de acero inoxidable y se enjuagó con 200 g de agua. La mezcla microfluidizada se transfirió a un matraz de fondo redondo equipado con un termómetro, agitador mecánico y condensador, rociado con gas nitrógeno. El suministro 1 se añadió al matraz y se agitó durante un minuto. Después, se añadió el suministro 2 al matraz durante 30 minutos, se observó una reacción exotérmica.

10 El pH final del látex fue de 7,02, el contenido no volátil fue del 41,7 %, (medido a 110 °C durante una hora), la viscosidad Brookfield fue de 346 cps (husillo n.º 1, 50 rpm, 25 °C) y el tamaño de partícula fue de 88 nanómetros.

### Ejemplos 22-24

15 Las composiciones de revestimiento base identificadas como los Ejemplos 22, 23 y 24 a continuación se prepararon usando los componentes y las cantidades (partes en peso de la solución) mostradas y se procesaron de la siguiente manera. Los primeros cuatro componentes de la Parte 1 se añaden a un recipiente de mezcla bajo agitación y se agitan para lograr homogeneidad. La dispersión de poliéster o poliuretano se añade después en agitación. Por separado, los espíritus minerales y el agua DI de la Parte 2 se colocan en un segundo recipiente en agitación, con los componentes restantes añadidos uno a uno. Después de agitar por uniformidad, la Parte 1 se añade después a la 20 Parte 2 en agitación moderada.

Descripción	Ejemplo 22 (Comparativo)	Ejemplo 23	Ejemplo 24
<b>Parte 1</b>			
Propasol B <sup>46</sup>	27,65	27,65	27,65
Dowanol DPM <sup>47</sup>	7,45	7,45	7,45
HEQ-9346 <sup>48</sup>	0,97	0,97	0,97
Resimene 750 <sup>49</sup>	22,51	22,51	22,51
HP-68-6665 <sup>50</sup>	9,40		
Dispersión de poliuretano Ejemplo 20		111,17	
Dispersión de poliuretano Ejemplo 21			111,97
<b>Parte 2</b>			
Líquidos Minerales <sup>51</sup>	7,84	7,84	7,84
Agua Desionizada	29,41	29,41	29,41
Poliéster/Látex Acrílico <sup>52</sup>	91,02		
Setalux 6802 AQ-24 <sup>53</sup>	42,26	42,26	42,26
Solución DMEA <sup>54</sup>	0,98	0,98	0,98
86T-7 <sup>55</sup>	182,39	182,39	182,39

(continuación)

Descripción	Ejemplo 22 (Comparativo)	Ejemplo 23	Ejemplo 24
Parte 1			
Witcobond W-242 <sup>56</sup>	24,66	24,66	24,66
<b>Total</b>	<b>446,54</b>	<b>457,29</b>	<b>458,09</b>

<sup>46</sup> Disponible en el mercado de Dow Chemical Co. como Dowanol PNB.  
<sup>47</sup> Disponible en el mercado de Dow Chemical Co., Midland, Michigan.  
<sup>48</sup> Preparado de acuerdo con la Patente de EE.UU. N.º 5.071.904, Ejemplo 1, Parte B, Pie de nota 1  
<sup>49</sup> Disponible en el mercado de Solutia, Inc., St. Louis, MO.  
<sup>50</sup> Producto de reacción de condensación del 39,2 por ciento en peso de ácido isoesteárico, 23,8 por ciento en peso de ácido 1,4-ciclohexanodicarboxílico y 37 por ciento en peso de trimetilol propano, con un contenido de sólidos del 93 % en una mezcla 60/40 de metil n-amil cetona y xileno.  
<sup>51</sup> Disponible en el mercado de Shell Chemical Co., Houston, TX.  
<sup>52</sup> Patente de EE.UU. 6.281.272 Ejemplo III.  
<sup>53</sup> Disponible en el mercado de Akzo Nobel Resins, Arnheim, Países Bajos.  
<sup>54</sup> Solución acuosa al 50 % de dimetiletanolamina disponible de Dow Chemical Co.  
<sup>55</sup> Pasta de pigmento blanco disponible de PPG Industries, Inc.  
<sup>56</sup> Disponible en el mercado de Crompton Corporation, Greenwich, CT.

Paneles de prueba del sistema de revestimiento

- 5 Para simular sistemas de revestimiento comerciales reales, los paneles de prueba se prepararon de la siguiente manera: paneles de acero laminados en frío, pre-recubiertos con ED5000, un electrorevestimiento gris disponible comercialmente de PPG Industries, Inc., y completamente curado, según está disponible de ACT Laboratories, se revistieron con una imprimación/de superficie blanca disponible comercialmente de Akzo Nobel Corporation. Los revestimientos base del Ejemplo Comparativo 22 y los Ejemplos 23 y 24 se aplicaron después por pulverización a los
- 10 paneles preparados de este modo para proporcionar un espesor de película de aproximadamente 25,4 micrómetros (1 milésimas de pulgada). Después se deshidrataron los revestimientos base mediante un horneado de 10 minutos a 80 °C (176 °F). Un revestimiento transparente en polvo, disponible en el mercado de PPG Industries, Inc. como ENVIRACRYL™, se aplicó electrostáticamente después a las capas base deshidratadas para proporcionar un espesor de película de aproximadamente 63,5 micrómetros (2,5 milésimas de pulgada). Los paneles de prueba transparentes
- 15 de color más polvo se curaron después para simular un escenario de sobrecocción calentando durante cuatro cocciones consecutivas de 30 minutos a una temperatura de 145 °C (293 °F).

20 El grado de amarillamiento de cada sistema se midió usando un X-Rite MA-68 disponible de X-Rite, Incorporated, Grandville, MI en un ángulo de 45°, con referencia particular a los valores b de las coordenadas de la teoría del color de los oponentes L\*a\*b\*. El eje b representa el color que va del amarillo (+) al azul (-). De esta manera, un valor medido en la dirección negativa (es decir, un cambio de amarillo a azul en el eje b) para una muestra en comparación con un valor medido para una muestra comparativa que se sabe que es amarilla, representaría un color menos amarillo como se observa visualmente. Tal desplazamiento de color de más de 0,2 representa una diferencia de color significativa.

25 El valor medido del eje "b" a 45° para el sistema de revestimiento transparente de color más polvo que usa el revestimiento base del Ejemplo Comparativo 22 que no contiene dispersión de poliuretano fue 3,27. El valor medido del eje "b" a 45° para los sistemas de revestimiento transparente de color más polvo que usan los revestimientos base de los Ejemplos 23 y 24 (que contienen una dispersión de poliuretano de acuerdo con la presente invención) fueron 2,59 y 2,62 (promedio de dos ejecuciones), respectivamente. Nótese que estos valores están en la dirección negativa (o azul) de la del sistema comparativo.

35 Los valores informados en la tabla a continuación reflejan el valor absoluto de la diferencia en la medición del color del sistema transparente de color más polvo que comprende el revestimiento base del Ejemplo comparativo 22 (que no contiene dispersión de poliuretano) y los sistemas transparentes de color más polvo que comprende los revestimientos base de los Ejemplos 23 y 24, respectivamente, que contienen la dispersión de poliuretano. Esto es, los valores informados a continuación reflejan la extensión del cambio de color de amarillo a azul para cada uno de los sistemas que comprenden revestimientos base preparados de acuerdo con la presente invención.

Revestimiento base	Ejemplo 23	Ejemplo 24
Alcance del cambio de color a azul	0,68	0,65

40 Los datos presentados en la tabla anterior ilustran que la inclusión en la composición de revestimiento base de una dispersión de poliuretano de acuerdo con la presente invención proporciona un sistema transparente de color más

polvo que tiene una mejora significativa (es decir, una reducción muy superior a 0,2) en color amarillento al cocer sobre un sistema transparente de color más polvo transparente en el que la capa base no contiene poliuretano.

REIVINDICACIONES

1. Una dispersión acuosa de poliuretano, que comprende partículas de poliuretano-acrilato dispersadas en un medio acuoso, comprendiendo dichas partículas el producto de reacción obtenido polimerizando los componentes de una preemulsión formada a partir de:

(A) un prepolímero de acrilato de poliuretano que contiene hidrógeno activo, que comprende un producto de reacción obtenido haciendo reaccionar:

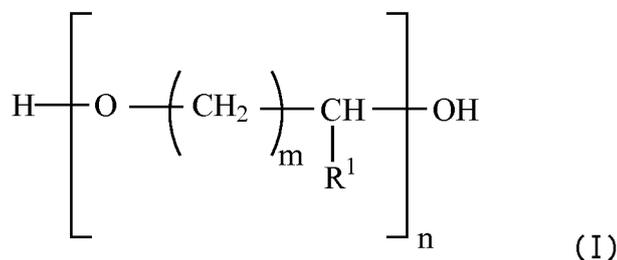
- (i) un poliol;
- (ii) un monómero etilénicamente insaturado polimerizable que contiene al menos un grupo hidroxilo;
- (iii) un compuesto que comprende un grupo alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>30</sub> que tiene al menos dos grupos que contienen hidrógeno activo seleccionados de grupos ácido carboxílico y grupos hidroxilo, en donde al menos un grupo que contiene hidrógeno activo es un grupo hidroxilo; y
- (iv) un poliisocianato;

(B) uno o más monómeros etilénicamente insaturados polimerizables hidrófobos; y  
 (C) un monómero reticulante que tiene dos o más sitios de insaturación etilénica polimerizable;

en donde el prepolímero de acrilato de poliuretano que contiene hidrógeno activo de (A) incluye al menos el 30 por ciento en peso de prepolímero de acrilato de poliuretano que comprende uno o más prepolímeros que tienen al menos un sitio polimerizable terminal de insaturación etilénica en un extremo de la molécula y al menos un grupo que contiene hidrógeno activo en el extremo opuesto de la molécula; y al menos el 10 por ciento en peso del prepolímero de acrilato de poliuretano que comprende uno o más prepolímeros que tienen al menos un sitio polimerizable terminal de insaturación etilénica en cada extremo de la molécula.

2. La dispersión acuosa de poliuretano de la reivindicación 1, en donde el poliol son uno o más polioles seleccionados del grupo que consiste en polieterpolioles, poliésterpolioles y polioles acrílicos.

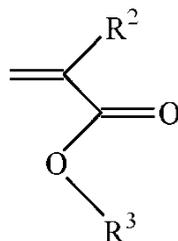
3. La dispersión acuosa de poliuretano de la reivindicación 2, en donde el poliol son uno o más polieterpolioles que comprenden la siguiente fórmula (I):



en donde R<sup>1</sup> es H o alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>5</sub> que incluye sustituyentes mixtos, n es de 0 a 200 y m es de 1 a 5.

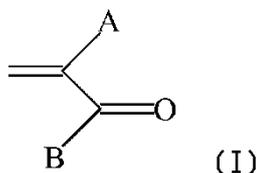
4. La dispersión acuosa de poliuretano de la reivindicación 2, en donde el poliol son uno o más polieterpolioles seleccionados del grupo que consiste en poli(oxitetrametileno)glicoles, poli(oxietileno)glicoles, poli(oxi-1,2-propileno)glicoles, los productos de reacción de etilenglicol con una mezcla de óxido de 1,2-propileno y óxido de etileno, poli(tetrahidrofurano), los productos de reacción obtenidos por la polimerización de óxido de etileno, óxido de propileno y tetrahidrofurano, 1,6-hexanodiol, trimetilolpropano, sorbitol y pentaeritritol.

5. La dispersión acuosa de poliuretano de la reivindicación 1, en donde el monómero etilénicamente insaturado polimerizable que contiene al menos un grupo hidroxilo son uno o más monómeros que comprenden la fórmula

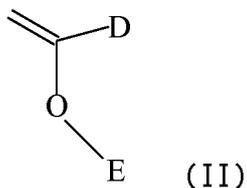


donde R<sup>2</sup> es H o alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> y R<sup>3</sup> se selecciona de -(CHR<sup>4</sup>)<sub>p</sub>-OH, -CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-(O-CH<sub>2</sub>-CHR<sup>4</sup>)<sub>p</sub>-OH, -CH<sub>2</sub>-CHOH-CH<sub>2</sub>-O-CO-CR<sup>5</sup>R<sup>6</sup>R<sup>7</sup> y -CH<sub>2</sub>-CHR<sup>4</sup>-O-CH<sub>2</sub>-CHOH-CH<sub>2</sub>-O-CO-CR<sup>5</sup>R<sup>6</sup>R<sup>7</sup> donde R<sup>4</sup> es H o alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, R<sup>5</sup>, R<sup>6</sup> y R<sup>7</sup> son H o alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub> lineal o ramificado y p es un número entero de 0 a 20.

6. La dispersión acuosa de poliuretano de la reivindicación 1, en donde el monómero polimerizable etilénicamente insaturado que contiene al menos un grupo hidroxilo (ii) comprende uno o más monómeros seleccionados del grupo que consiste en hidroxietil(met)acrilato, hidroxipropil(met)acrilato, hidroxibutil(met)acrilato, éster de polietilenglicol de ácido (met)acrílico, éster de propilenglicol de ácido (met)acrílico, el producto de reacción de ácido (met)acrílico y el éster de glicidilo de ácido versático, el producto de reacción de hidroxietil(met)acrilato y el éster de glicidilo de ácido versático y el producto de reacción de hidroxipropil(met)acrilato y el éster de glicidilo de ácido versático.
7. La dispersión acuosa de poliuretano de la reivindicación 1, en donde el compuesto (iii) comprende un compuesto seleccionado del grupo que consiste en ácido dimetilolpropiónico y ácido 12-hidroxiesteárico.
8. La dispersión acuosa de poliuretano de la reivindicación 1, en donde el poliisocianato (iv) comprende uno o más de un poliisocianato alifático y aromático.
9. La dispersión acuosa de poliuretano de la reivindicación 1, en donde el poliisocianato (iv) comprende uno o más seleccionados del grupo que consiste en diisocianato de isoforona, diisocianato de 4,4'-difenilmetano, diisocianato de 1,3-fenileno, diisocianato de 1,4-fenileno, diisocianato de tolleno, diisocianato de 1,4-tetrametileno, diisocianato de 1,6-hexametileno, diisocianato de 1,4-ciclohexilo, diisocianato de alfa,alfa-xilileno, 4,4'-metilen-bis(ciclohexil isocianato), triisocianato de 1,2,4-benceno e isocianato de polimetilfenileno.
10. La dispersión acuosa de poliuretano de la reivindicación 1, en donde las partículas dispersadas de poliuretano-acrilato de la dispersión de poliuretano tienen una arquitectura núcleo-cubierta en donde más del 50 por ciento en peso de la cubierta comprende restos del prepolímero de acrilato de poliuretano que contiene hidrógeno activo, que comprende prepolímeros con un doble enlace polimerizable en un extremo del prepolímero y un grupo que contiene hidrógeno activo en el otro extremo del prepolímero, y el núcleo comprende más del 50 por ciento en peso del producto de reacción de uno o más monómeros etilénicamente insaturados polimerizables hidrófobos (B) y monómero reticulante (C).
11. La dispersión acuosa de poliuretano de la reivindicación 1, en donde el monómero reticulante (C) comprende uno o más monómeros seleccionados del grupo que consiste en di(met)acrilato de etilenglicol, di(met)acrilato de trietilenglicol, di(met)acrilato de tetraetilenglicol, di(met)acrilato de 1,3-butilenglicol, tri(met)acrilato de trimetilolpropano, di(met)acrilato de 1,4-butanodiol, di(met)acrilato de neopentilglicol, di(met)acrilato de 1,6-hexanodiol, di(met)acrilato de pentaeritritol, tri(met)acrilato de pentaeritritol, tetra(met)acrilato de pentaeritritol, di(met)acrilato de glicerol, di(met)acrilato de aliloxiglicerol, di(met)acrilato de 1,1,1-tris(hidroximetil)etano, tri(met)acrilato de 1,1,1-tris(hidroximetil)etano, di(met)acrilato de 1,1,1-tris(hidroximetil)propano, tri(met)acrilato de 1,1,1-tris(hidroximetil)propano, cianurato de trialilo, isocianurato de trialilo, trimelitato de trialilo, ftalato de dialilo, tereftalato de dialilo, divinilbenceno, (met)acrilamida de metilol, trialilamina y metilolbis(met)acrilamida.
12. La dispersión acuosa de poliuretano de la reivindicación 1, en donde el uno o más monómeros etilénicamente insaturados polimerizables hidrófobos (B) comprenden uno o más monómeros seleccionados del grupo que consiste en (met)acrilato de metilo, (met)acrilato de etilo, (met)acrilato de propilo, (met)acrilato de n-butilo, (met)acrilato de t-butilo, (met)acrilato de 2-etilhexilo, (met)acrilato de isobornilo, (met)acrilato de glicidilo, (met)acrilamida de N-butoximetilo, estireno, (met)acrilonitrilo, (met)acrilato de laurilo, (met)acrilato de ciclohexilo y (met)acrilato de 3,3,5-trimetilciclohexilo.
13. Una composición de revestimiento que comprende la dispersión acuosa de poliuretano de cualquiera de las reivindicaciones 1 a 12.
14. La composición de revestimiento de la reivindicación 13 que comprende:
- (III) una emulsión de látex que comprende micropartículas poliméricas reticuladas dispersadas en una fase acuosa continua, las micropartículas poliméricas preparadas a partir de una mezcla de monómeros compuesta por:
- (a) al menos el 20 por ciento en peso de un monómero de reticulación que tiene dos o más grupos de insaturación reactiva y/o monómeros que tienen uno o más grupos funcionales capaces de reaccionar para formar reticulaciones después de la polimerización;
- (b) al menos el 2 por ciento en peso de uno o más monómeros etilénicamente insaturados polimerizables que tienen grupos funcionales hidrófilos que tienen las siguientes estructuras (I) y/o (II):



o



5 en donde A se selecciona de H y alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>; B se selecciona de -NR<sup>1</sup>R<sup>2</sup>, -O<sup>3</sup> y -SR<sup>4</sup>, donde R<sup>1</sup> y R<sup>2</sup> se seleccionan independientemente de H, alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub>, alquilol C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub> y alquilamino C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub>, R<sup>3</sup> y R<sup>4</sup> se seleccionan independientemente de alquilol C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub>, alquilamino C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub>, -CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-(OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>)<sub>n</sub>-OH donde n es 0 a 30 y, -CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-(OC(CH<sub>3</sub>)HCH<sub>2</sub>)<sub>m</sub>-OH donde m es 0 a 30, D se selecciona de H y alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>; y E se selecciona de -CH<sub>2</sub>CHOHCH<sub>2</sub>OH, alquilol C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub>, -CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-(OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>)<sub>n</sub>-OH donde n es 0 a 30 y -CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-(OC(CH<sub>3</sub>)HCH<sub>2</sub>)<sub>m</sub>-OH donde m es 0 a 30; y

10 (c) opcionalmente, el resto está compuesto por uno o más monómeros etilénicamente insaturados polimerizables, en donde (a), (b) y (c) son diferentes entre sí; y

(IV) la dispersión acuosa de poliuretano de cualquiera de las reivindicaciones 1 a 12.

15

15. La composición de revestimiento de la reivindicación 13 es termoestable y comprende:

- (I) un primer reactivo que comprende grupos funcionales reactivos;
- (II) un agente de curado que tiene grupos funcionales reactivos con los grupos funcionales del primer reactivo en (I);
- (III) la emulsión de látex como se define en la reivindicación 14, y
- (IV) la dispersión acuosa de poliuretano de cualquiera de las reivindicaciones 1 a 12.

20

16. La composición de revestimiento de cualquiera de las reivindicaciones 14 y 15, en donde la composición de revestimiento está libre de emulsionantes poliméricos y/o coloides protectores.

25

17. La composición de revestimiento de la reivindicación 15, en donde los grupos funcionales del primer reactivo (I) se seleccionan del grupo que consiste en epoxi, ácido carboxílico, hidroxilo, amida, oxazolona, acetoacetato, isocianato, metilol, amino, metilol éter, carbamato y mezclas de los mismos.

30

18. La composición de revestimiento de la reivindicación 15, en donde los grupos funcionales del agente de curado (II) se seleccionan del grupo que consiste en epoxi, ácido carboxílico, hidroxilo, isocianato, isocianato protegido, amina, metilol, metilol éter, betahidroxialquilamida y mezclas de los mismos.

35

19. La composición de revestimiento de la reivindicación 15, en donde los grupos funcionales del agente de reticulación (II) son diferentes de y reactivos con aquellos del primer reactivo (I).

20. La composición de revestimiento de la reivindicación 15, en donde el primer reactivo (I) es un polímero que contiene grupos funcionales hidroxilo y el agente de curado (II) comprende uno o más materiales seleccionados de poliaminas, resinas aminoplásticas y poliisocianatos.

40

21. La composición de revestimiento de la reivindicación 15, en donde la dispersión de poliuretano está presente en una cantidad del 1 - 50 por ciento en peso basado en el peso del total de sólidos de resina presentes en la composición termoestable.

45

22. Un método para recubrir un sustrato que comprende:

- (A) aplicar una composición de revestimiento sobre al menos una porción del sustrato;
- (B) hacer coalescer dicha composición de revestimiento para formar una película sustancialmente continua sobre el sustrato; y
- (C) curar la composición termoestable,

50

en donde la composición de revestimiento se define como en cualquiera de las reivindicaciones 15 a 20.

55 23. Un revestimiento de composite multi-capa que comprende:

- (A) una capa de revestimiento base depositada a partir de una composición de revestimiento base que contiene pigmento de efecto, en donde dicha composición de revestimiento base comprende la composición de cualquiera

de las reivindicaciones 15 a 20 y

(B) una capa de revestimiento superior libre de pigmento depositada sobre al menos una porción de dicha capa de revestimiento base de una composición de revestimiento superior libre de pigmento.

5 24. Un sustrato revestido que comprende:

(a) un sustrato; y

(b) cualquiera de las composiciones de las reivindicaciones 15 a 20 y 23 sobre al menos una porción del sustrato

(a).

10 25. El sustrato revestido de la reivindicación 24, en donde la composición termoestable comprende además uno o más pigmentos de efecto.

15 26. El sustrato revestido de la reivindicación 25, en donde la composición termoestable cuando se cura tiene un Índice de Flop de al menos 10 calculado usando la siguiente ecuación:

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

20 en donde L15 es una medida de la cantidad de luz reflejada 15 grados fuera de la especular (visualmente L15 corresponde al color del ángulo de cara);

en donde L45 es una medida de la cantidad de luz reflejada 45 grados fuera de la especular (visualmente L45 corresponde al color del ángulo destello); y

25 en donde L110 es una medida de la cantidad de luz reflejada 110 grados fuera de la especular (visualmente L110 corresponde al color del ángulo de flop), usando las mediciones de clasificación del índice de flop un instrumento de índice de flop Xrite MA68-11 disponible de Xrite Inc., Grandville, Michigan; y

valores de onda corta de no más de 14 medidos con un instrumento de exploración de ondas BYK Gardner.

30 27. El sustrato revestido de la reivindicación 24, en donde el sustrato se selecciona de un sustrato metálico, un sustrato elastomérico y combinaciones de los mismos.

28. Un revestimiento de composite multi-capas que comprende:

(A) una capa de revestimiento base depositada a partir de una composición de revestimiento base, en donde dicha composición de revestimiento base se define como en la reivindicación 17; y

35 (B) una capa de revestimiento superior sustancialmente libre de pigmento en donde dicha capa de revestimiento superior comprende una composición de revestimiento en polvo sustancialmente libre de pigmento depositada sobre al menos una porción de dicha capa de revestimiento base de la composición de revestimiento en polvo.