

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 769 840**

51 Int. Cl.:

C09D 5/02	(2006.01)	C08G 18/75	(2006.01)
C09D 4/00	(2006.01)	C08G 18/79	(2006.01)
B05D 7/00	(2006.01)	C08F 290/06	(2006.01)
B05D 7/14	(2006.01)		
C09D 175/04	(2006.01)		
C09D 133/06	(2006.01)		
C08G 18/08	(2006.01)		
C08G 18/34	(2006.01)		
C08G 18/48	(2006.01)		
C08G 18/66	(2006.01)		

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **03.09.2015 PCT/US2015/048241**
- 87 Fecha y número de publicación internacional: **09.09.2016 WO16140704**
- 96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **03.09.2015 E 15871313 (1)**
- 97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **01.01.2020 EP 3191551**

54 Título: **Métodos y composiciones para recubrir sustratos**

30 Prioridad:

08.09.2014 US 201414479499

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

29.06.2020

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**SWARUP, SHANTI y
SADVARY, RICHARD J.**

74 Agente/Representante:

VALLEJO LÓPEZ, Juan Pedro

ES 2 769 840 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

Métodos y composiciones para recubrir sustratos

5 **Campo de la invención**

La presente invención se refiere a métodos para recubrir sustratos y a las composiciones de recubrimiento utilizadas en los métodos. Más en particular, la invención se refiere al recubrimiento de sustratos de automóviles con una capa base acuosa, recubrimiento compuesto de capa transparente en el que la capa base se cura a través de la deshidratación de la capa base.

Antecedentes de la invención

Los recubrimientos de automóviles comerciales, es decir, los recubrimientos para camiones y coches de pasajeros, requieren muchas etapas de aplicación y procesamiento. Normalmente, se aplica a la carrocería del automóvil una capa de imprimación para proporcionar resistencia a la corrosión mediante electrodeposición y después se cura mediante calentamiento en un horno. Después, la carrocería del automóvil puede hacerse pasar a una estación de recubrimiento donde se aplica una capa superficial de imprimación para proporcionar un recubrimiento pigmentado grueso y grueso que proporciona protección contra el daño de las piedras de la carretera y también protege la capa de imprimación electrodepositada de la luz ultravioleta que puede deteriorar la capa de imprimación. La capa superficial de imprimación se cura térmicamente por separado. A continuación, se aplica una capa base que transmite color a la capa superficial de imprimación curada. Como alternativa, en los denominados "procesos compactos", la capa superficial de imprimación y la etapa de curado separada se eliminan y se reemplazan con un recubrimiento que se cura conjuntamente con la capa de capa base. La capa de capa base deriva normalmente de una composición a base de agua que comprende un polímero, normalmente un poli(met)acrílico y un agente de curado de melamina. La capa de capa base se deshidrata normalmente a aproximadamente 80-85 °C, pero no se cura. Se aplica una capa transparente no pigmentada, denominada capa transparente, a la capa base deshidratada (color más recubrimiento transparente). La capa transparente es una composición curable y el color compuesto más la capa transparente se curan en una sola etapa a aproximadamente 140-150 °C. Se da este caso incluso si la capa transparente es curable a temperaturas más bajas, como con las capas transparentes que se basan en el curado con hidroxilo-isocianato porque la composición de capa base con el agente de curado de melamina requiere temperaturas más altas para el curado.

Sin embargo, existe el problema de que la capa de capa base solo se deshidrata pero no se cura antes de la aplicación de la capa transparente. La capa base no curada o parcialmente curada no tiene suficientes propiedades de "resistencia", es decir, los disolventes de la capa transparente pueden migrar a la capa base afectando negativamente a la orientación del pigmento en la capa base. Asimismo, la falta de curado puede afectar negativamente a la adhesión entre capas. La capa base podría curarse antes de la aplicación de la capa transparente, pero esto añadiría otra etapa que consume energía en el proceso de recubrimiento.

Para solucionar este problema, se ha sugerido en el documento US 2014/0242280 A1 (documento WO 2014/134039 A2) formular la composición de capa base acuosa que se cura a través de deshidratación usando específicamente un mecanismo de curado de cetohidrazida que da como resultado un alto grado de curado antes de que se aplique la capa transparente. Puesto que la capa base tiene un alto grado de curado, esto permite que la capa transparente se cure a una temperatura más baja.

La presente invención proporciona una mejora a la composición de capa base mencionada anteriormente mediante la adición a la formulación de un polímero que mejora la resistencia al desconchado y a la humedad, como se determina por el grado de formación de ampollas del recubrimiento de color más transparente, de la capa base y del recubrimiento base-transparente compuesto.

Sumario de la invención

La presente invención proporciona un método de aplicación de un recubrimiento multicapa a un sustrato que comprende:

(a) aplicar una composición de capa base que contiene pigmento y que transmite color directamente a un sustrato para formar una capa de capa base que transmite color curable, y
 (b) aplicar una composición de recubrimiento curable no pigmentada a la capa de capa base para formar una capa de recubrimiento transparente sobre la capa de capa base, en el que la capa de capa base se forma depositando una composición acuosa curable que contiene polihidrazida que comprende:

- (i) una fase continua que comprende agua, y
- (ii) una fase dispersa que comprende:

(A) partículas poliméricas preparadas a partir de la polimerización de una mezcla de compuestos de

monómeros etilénicamente insaturados, incluyendo monómeros etilénicamente insaturados que comprenden:

- 5 (1) un monómero multietilénicamente insaturado y
(2) un monómero etilénicamente insaturado que contiene grupos ceto o aldo; y

(B) un polímero preparado a partir de la polimerización de la siguiente mezcla de monómeros etilénicamente insaturados:

- 10 (I) un éster de alquilo C₈ a C₂₀ de ácido (met)acrílico;
(II) un monómero etilénicamente insaturado polimerizable que comprende un grupo funcional polar; y
(III) opcionalmente, un monómero etilénicamente insaturado polimerizable, en el que (I), (II) y (III) son diferentes entre sí; y

- 15 en el que el polímero tiene una temperatura teórica de transición vítrea de -10 °C o menos, calculada mediante el método de Fox sobre la base de la composición monomérica.

La invención también proporciona una composición de recubrimiento termoendurecible acuosa que comprende:

- 20 (i) una fase continua que comprende agua, y
(ii) una fase dispersa que comprende:

(A) partículas poliméricas preparadas a partir de la polimerización de una mezcla de compuestos etilénicamente insaturados que incluyen monómeros etilénicamente insaturados que comprenden:

- 25 (1) del 2 al 30 por ciento en peso de un monómero multietilénicamente insaturado y
(2) al menos el 30 por ciento en peso de un monómero etilénicamente insaturado que contiene grupos aldo o ceto,

- 30 basándose los porcentajes en peso en el peso total de los monómeros etilénicamente insaturados;
(B) un polímero preparado a partir de la polimerización de la siguiente mezcla de monómeros etilénicamente insaturados:

- 35 (I) un éster de alquilo C₈ a C₂₀ de ácido (met)acrílico;
(II) un monómero etilénicamente insaturado polimerizable que comprende un grupo funcional polar; y
(III) opcionalmente, un monómero etilénicamente insaturado polimerizable, en el que (I), (II) y (III) son diferentes entre sí; y

- 40 en el que el polímero tiene una temperatura teórica de transición vítrea de -10 °C o menos, calculada mediante el método de Fox sobre la base de la composición monomérica;
(C) una polihidrazida; y
(D) uno o más pigmentos.

Breve descripción del dibujo

- 45 La FIG. 1 es un diagrama de bloques esquemático de una línea de recubrimiento en una planta de ensamblaje automotriz que ilustra las características del método de la invención.

Descripción detallada

- 50 Como se usa en el presente documento, cualquier intervalo numérico mencionado tiene por objeto incluir todos los subintervalos subsumidos en el mismo. Por ejemplo, un intervalo de "1 a 10" tiene por objeto a incluir todos los subintervalos entre el valor de 1 y el valor máximo citado de 10, es decir, que tiene un valor mínimo igual o superior a 1 y un valor máximo igual o inferior a 10.

- 55 Asimismo, como se usa en el presente documento, el término "polímero" se refiere a oligómeros y tanto a homopolímeros como a copolímeros. A menos que se indique otra cosa, como se usa en la memoria descriptiva y las reivindicaciones, los pesos moleculares son pesos moleculares promedio en número indicados por "Mn" o pesos moleculares promedio en peso indicados por "Mw", ambos obtenidos por cromatografía de permeación en gel usando patrones de poliestireno de una manera reconocida en la técnica. El término (met)acrilatos se refiere tanto a los acrilatos como a los metacrilatos.

- 60 La FIG. 1 representa esquemáticamente una línea de recubrimiento 1 utilizada en una planta de ensamblaje automotriz. Los sustratos útiles 2 que pueden recubrirse de acuerdo con el método de la presente invención incluyen sustratos metálicos que pueden usarse para fabricar vehículos automotrices, tales como automóviles, camiones y tractores. Los sustratos pueden tener cualquier forma, pero en una realización están en forma de componentes de

carrocerías de automóviles tales como carrocerías (bastidores), capós, puertas, guardabarras, parachoques y/o embellecedores para vehículos automotrices.

5 Con referencia a la FIG. 1, un sustrato metálico 2 se hace pasar a una estación de electrodeposición 4 donde una composición de recubrimiento se electrodeposita sobre el sustrato metálico 2. Son recubrimientos de electrodeposición adecuados ED 6280 y ED 7000 disponibles en el mercado de PPG Industries. Los métodos de electrodeposición y las composiciones de recubrimiento por electrodeposición útiles incluyen composiciones de recubrimiento electrodepositables aniónicas o catiónicas convencionales, tales como recubrimientos a base de epoxi o poliuretano. Se desvelan recubrimientos electrodepositables adecuados en las Patentes de los EE.UU. N.º 4.933.056; 5.530.043; 10 5.760.107 y 5.820.987. La capa de recubrimiento por electrodeposición se cura en un horno 6, antes del procesamiento adicional. Las condiciones de curado son normalmente de 175 a 205 °C, de 20 a 60 minutos.

15 Después puede aplicarse una capa de imprimación a la capa de recubrimiento electrodepositada en una zona de imprimación 20 que comprende una o más estaciones de recubrimiento. La zona de imprimación 20 se ubica corriente abajo y adyacente al horno de electrodeposición 6. La estación de imprimación 8 tiene uno o más aplicadores 22 convencionales, por ejemplo, aplicadores de campana o pistola, conectados o en comunicación de flujo con una fuente 24 de una composición de imprimación. La composición de imprimación puede aplicarse, por ejemplo, pulverizarse, sobre el sustrato 2 mediante uno o más aplicadores 22 en la estación de imprimación 8 en uno o más pases de pulverización para formar una capa de imprimación sobre el sustrato 12. La capa de imprimación puede ser una capa superficial de imprimación convencional o, en el caso de una línea de recubrimiento que usa un proceso compacto, puede ser una imprimación acuosa que comprenda un aglutinante resinoso que se cure durante la deshidratación de la capa de imprimación y una composición de pigmento que transmita color que comprenda uno o más pigmentos colorantes.

25 Un dispositivo de curado (en el caso de una capa superficial de imprimación) o un dispositivo de secado (en el caso de una imprimación acuosa), tal como un horno 10 o cámara de evaporación instantánea, puede ubicarse corriente abajo y/o adyacente a la estación de imprimación 8 para opcionalmente curar o deshidratar y curar la capa de imprimación. Normalmente, el curado de la capa superficial de imprimación será a una temperatura de 50 a 100 °C y la deshidratación de la capa de imprimación acuosa será a temperatura de ambiente de 90 °C, por lo general 50-80 °C.

30 Una estación de capa base 12 puede ubicarse corriente abajo y/o adyacente a la estación de imprimación 8 y puede tener uno o más aplicadores 26 convencionales, por ejemplo, aplicadores de campana o pistola, conectados y en comunicación de flujo con una fuente 28 de una composición de capa base que se describe con más detalle a continuación. La composición de capa base puede aplicarse, por ejemplo, pulverizarse, sobre la capa de imprimación mediante uno o más aplicadores 26 en uno o más pases de pulverización para formar una capa de capa base sobre la capa de imprimación. Como se describe con mayor detalle a continuación, la composición de capa base es una composición acuosa que comprende un aglutinante resinoso que se cura durante la deshidratación de la capa de capa base. La composición de capa base también incluye uno o más pigmentos que transmiten color.

40 Un dispositivo de secado convencional 14 está ubicado corriente abajo y/o adyacente a la estación de capa base 12 donde la capa base puede secarse y curarse. Normalmente, la deshidratación de la capa de capa base será a una temperatura de ambiente de hasta 90 °C, por lo general 50-80 °C. Como alternativa, cuando la capa de capa base se aplica en húmedo sobre húmedo a la capa de imprimación acuosa, ambas capas pueden deshidratarse y curarse simultáneamente a una temperatura ambiente de hasta 90 °C, por lo general 50-80 °C.

45 Después de que la capa de capa base se ha deshidratado y curado, pueden aplicarse una o más capas de capa transparente convencional sobre la capa de capa base en una estación de capa transparente 16. La estación de capa transparente incluye uno o más aplicadores 30 convencionales (por ejemplo, aplicadores de campana) conectados y en comunicación de flujo con una fuente 32 de composición de capa transparente. La composición de capa transparente no está pigmentada y contiene ingredientes resinosos que se disuelven en un diluyente que puede ser un disolvente orgánico o puede ser una mezcla de disolventes orgánicos y agua. En la realización que se muestra en la FIG. 1, un horno 18 está ubicado corriente abajo y/o adyacente a la estación de capa transparente 16 para curar la capa clara o transparente. Dependiendo de los ingredientes resinosos en la composición de capa transparente, el curado se produce normalmente a una temperatura de 80-150 °C durante un período de 20 a 40 minutos. Las composiciones de capa transparente son conocidas en la técnica para aplicaciones automotrices. Dichas composiciones se describen en las Patentes de los EE.UU. N.º 4.650.718; 5.814.410; 5.891.981 y el documento WO 98/14379. Hay composiciones de capa transparente para automóviles disponibles en el mercado en PPG Industries con las marcas registradas NCT, DIAMOND COAT y CERAMICLEAR.

60 Como se usa en el presente documento, "curar" significa que los componentes resinosos de las capas de recubrimiento están sustancialmente reticulados como se evidencia por la obtención de las propiedades físicas y químicas necesarias para recubrimientos de calidad automotriz. El curado o el grado de curado pueden determinarse mediante análisis térmico mecánico dinámico (DMTA, por sus siglas en inglés) usando un analizador DMTA MK III de Polymer Laboratories realizado en nitrógeno. En consecuencia, curar significa que un grado de curado debe ser de al menos el 50, tal como al menos el 85 y al menos el 90 por ciento de reticulación completa como se determina mediante el análisis mencionado anteriormente.

Las composiciones de capa base acuosas curables que son útiles en el método de la invención comprenden una dispersión de partículas poliméricas en una fase acuosa continua. Las partículas poliméricas se preparan a partir de la polimerización de una mezcla de compuestos etilénicamente insaturados que incluyen monómeros etilénicamente insaturados que comprenden al menos un monómero multietilénicamente insaturado y al menos un monómero etilénicamente insaturado que contiene grupos ceto o aldo.

La dispersión de partículas poliméricas puede realizarse mediante técnicas convencionales de polimerización en emulsión de aceite en agua normalmente hasta un contenido de sólidos del 20 al 50 por ciento en peso. La polimerización puede realizarse usando aditivos convencionales tales como emulsionantes, coloides protectores, iniciadores de radicales libres y agentes de transferencia de cadena. Generalmente, la polihidrazida se añade después de la polimerización. Las partículas poliméricas normalmente tienen un tamaño medio de partícula (diámetro) de 40 a 250 nanómetros.

Los monómeros multietilénicamente insaturados son normalmente monómeros dietilénicamente o trietilénicamente insaturados. Los monómeros adecuados incluyen compuestos divinil aromáticos tales como divinil benceno, diacrilatos y dimetacrilatos de dioles C_{2-24} tales como butanodiol y hexanodiol, divinil etilen urea y otras divinil ureas, y compuestos de dialilo y trialilo tales como ftalato de dialilo e isocianurato de trialilo. La cantidad de monómeros multietilénicamente insaturados es del 2 al 30 por ciento en peso basada en el peso total de los monómeros etilénicamente insaturados. La inclusión de dichos monómeros provoca la reticulación entre las cadenas principales de los polímeros, lo que es importante porque dicha reticulación permite que la capa base evite que la capa transparente aplicada posteriormente forme surcos en la capa base afectando negativamente al aspecto y las propiedades físicas. Cantidades inferiores al 2 por ciento en peso proporcionan una reticulación insuficiente, mientras que cantidades superiores al 30 por ciento tampoco son deseables porque la dispersión se vuelve muy viscosa y difícil de procesar.

El monómero etilénicamente insaturado que contiene grupos aldo o ceto es reactivo con la polihidrazida tras la deshidratación de la capa base dando como resultado un recubrimiento curado o reticulado. Los ejemplos de dichos monómeros incluyen (met)acroleína, diacetona de (met)acrilamida, (met)acrilato de acetoacetoxietilo y acetoacetato de vinilo. El monómero etilénicamente insaturado que contiene grupos aldo o ceto está normalmente presente en una cantidad de al menos el 30 por ciento en peso basada en el peso total de los monómeros etilénicamente insaturados. Cantidades inferiores al 30 por ciento no son deseables debido a las propiedades físicas deficientes, tales como la resistencia a los disolventes y la resistencia a la humedad. Normalmente, no se usan cantidades superiores al 60 por ciento en peso debido a la necesidad de incorporar otros monómeros etilénicamente insaturados como se describe a continuación para obtener las propiedades físicas y químicas requeridas para recubrimientos de calidad automotriz.

Además de los monómeros etilénicamente insaturados mencionados anteriormente, por lo general los ésteres alquílicos de ácido (met)acrílico se usan en la preparación de las partículas poliméricas. Normalmente, estos monómeros contienen al menos 4, tal como de 4 a 10 átomos de carbono y al menos 6, tal como de 6 a 10 átomos de carbono en el grupo alquilo. Estos monómeros están normalmente presentes en cantidades del 4 al 40 por ciento en peso basadas en el peso total de monómeros etilénicamente insaturados. Estos monómeros proporcionan bajas temperaturas de transición vítrea (T_v) en las capas de capa base curadas, lo que es deseable debido a la resistencia a las piedras de la carretera y el desconchado. Son deseables las T_v inferiores a 25 °C.

La T_v puede medirse en una película curada de las partículas poliméricas por colorimetría diferencial de barrido (velocidad de calentamiento de 10 °C/minuto con la T_v tomada en el primer punto de inflexión). Los ejemplos de monómeros adecuados incluyen acrilato de isooctilo, acrilato de 4-metil-2-pentilo, acrilato de 2-metil-butilo, acrilato de isoamilo, acrilato de sec-butilo, acrilato de n-butilo, acrilato de 2-etilhexilo, metacrilato de isodecilo, acrilato de isononilo, acrilato de isodecilo y similares, incluyendo mezclas de los mismos.

También pueden usarse otros monómeros etilénicamente insaturados, tales como ésteres hidroxialquílicos de ácido (met)acrílico tales como (met)acrilato de hidroxietilo e hidroxipropilo; ésteres alquílicos de ácido (met)acrílico que tienen de 1 a 2 átomos de carbono en el grupo alquilo tales como (met)acrilato de metilo; monómeros que contienen grupos ácidos tales como ácido (met)acrílico; y monómeros vinil aromáticos tales como estireno y vinil tolueno. Son típicas cantidades del 0 al 60 por ciento.

Además de los monómeros etilénicamente insaturados, pueden usarse otros compuestos etilénicamente insaturados. Un ejemplo de un compuesto de este tipo es un poliuretano etilénicamente insaturado. Estos materiales pueden prepararse mediante reacción de un poliisocianato, por lo general un diisocianato con un polioliol, un polioliol tal como un dioliol que contiene grupos ácido carboxílico, opcionalmente otro polioliol que tiene un peso molecular promedio en número de 60 a 10.000 y un monómero etilénicamente insaturado que contiene grupos hidroxilo.

Entre los poliisocianatos que pueden usarse están los alifáticos que incluyen diisocianatos cicloalifáticos tales como diisocianato de tetrametileno, diisocianato de 2,2,4-trimetilhexano, hexametileno diisocianato, lisina diisocianato, así como diisocianatos alicíclicos tales como diisocianato de 1,4-ciclohexileno, diisocianato de 4,4'-díciclohexilmetano, diisocianato de isoforona y similares.

Como polioles, pueden usarse glicoles de bajo peso molecular, glicoles de alto peso molecular, tales como poliéter polioles y similares, individualmente, o mezclas de glicoles de alto peso molecular y glicoles de bajo peso molecular.

5 Son ejemplos de glicoles de bajo peso molecular etilenglicol, dietilenglicol, trietilenglicol, 1,2-propilenglicol, 1,3-butilenglicol, tetrametilenglicol, hexametilenglicol y similares, que pueden usarse individualmente o en mezcla.

Son ejemplos de poliglicoles de alto peso molecular los poliéter glicoles tales como polietilenglicol, polipropilenglicol, politetrametilenglicol y similares, y poliéster glicoles.

10 Son ejemplos de polioles que contienen grupos ácido carboxílico el ácido 2,2-dimetilpropiónico, ácido 2,2-dimetilbutírico, ácido 2,2-dimetilvalérico y similares. Normalmente, los polioles que contienen grupos ácido carboxílico están presentes en cantidades del 5 al 30 por ciento en peso basadas en el peso de los sólidos de resina del poliuretano etilénicamente insaturado. El índice de acidez del poliuretano etilénicamente insaturado es normalmente de aproximadamente 20 a 60 basado en los sólidos de resina del poliuretano etilénicamente insaturado.

15 Son ejemplos de monómeros etilénicamente insaturados que contienen grupos hidroxilo los (met)acrilatos tales como el (met)acrilato de 2-hidroxietilo, (met)acrilato de hidroxipropilo, (met)acrilato de hidroxibutilo y similares.

20 Asimismo, pueden usarse compuestos alílicos tales como alcohol alílico.

La reacción de síntesis de la resina de poliuretano etilénicamente insaturado puede realizarse con uno o más de los monómeros acrílicos tales como el (met)acrilato de 2-etilhexilo que actúa como un disolvente reactivo. Asimismo, puede usarse un disolvente orgánico no reactivo que sea inactivo para el grupo isocianato y que tenga una alta compatibilidad con agua, tal como dioxano, acetona, metil etil cetona, metil isobutil cetona, N-metil pirrolidona, tetrahidrofurano y similares.

25 Las proporciones de los reactivos que contienen grupos hidroxilo pueden cambiarse de manera diversa, pero la relación de equivalentes entre los grupos isocianato y los grupos hidroxilo en todos los componentes es de 1:1 a 1:1,5, tal como de 1:1 a 1:1,3. La cantidad del monómero etilénicamente insaturado que contiene grupos hidroxilo puede ser de 0,01-1, por lo general 0,02-0,8 equivalente a 1 equivalente de grupo isocianato.

30 La preparación de la resina de poliuretano etilénicamente insaturado no se limita a ningún método y el diisocianato, un poliol, un diol que contiene grupos carboxilo y un monómero etilénicamente insaturado que contiene grupos hidroxilo pueden hacerse reaccionar simultáneamente o la resina puede prepararse mediante un método de reacción multietapa. En este último caso, se hace reaccionar un diisocianato con una parte del poliol y un diol que contiene grupos carboxilo para sintetizar un prepolímero que tiene el extremo isocianato y después se hace reaccionar el resto del poliol y un monómero etilénicamente insaturado que contiene grupos hidroxilo con el prepolímero. Generalmente, la reacción puede realizarse a la temperatura de 40-180 °C, generalmente 60-130 °C.

35 Con el fin de acelerar la reacción, pueden usarse catalizadores generalmente utilizados en las reacciones de uretano convencionales, tales como trietilamina, N-etil morfolina, trietildiamina y similares, así como catalizadores de tipo estaño tales como dilaurato de dibutilestaño, dilaurato de dioctilestaño y similares. Además, con el fin de evitar la polimerización de un compuesto etilénicamente insaturado durante la reacción de uretano, pueden usarse hidroquinona, hidroquinona monometil éter, p-benzoquinona y similares.

40 Para una estabilidad de la dispersión potenciada, las partículas poliméricas pueden contener un grupo de sal de amina. Normalmente, esto puede incorporarse a la partícula formando la sal de amina del ácido asociado al poliuretano etilénicamente insaturado. Los grupos ácidos pueden estar al menos parcialmente neutralizados, es decir, al menos el 30 por ciento del equivalente de neutralización total, por una base inorgánica tal como hidróxido de sodio o una amina, en particular una amina volátil. Son ejemplos de aminas adecuadas amoníaco, dimetilamina, trimetilamina, monoetanolamina y dimetiletanolamina. Por grupo funcional ácido carboxílico se entiende ácido carboxílico así como sales del mismo.

45 Los poliuretanos etilénicamente insaturados comprenden normalmente del 30 al 60 por ciento en peso de los compuestos etilénicamente insaturados utilizados en la preparación de las partículas poliméricas y los monómeros etilénicamente insaturados comprenden del 40 al 70 por ciento en peso de los compuestos etilénicamente insaturados; basándose los porcentajes en peso en el peso total de los compuestos etilénicamente insaturados.

50 Una polihidrazida que es un material que contiene dos o más grupos hidrazida también está presente en la composición de capa base acuosa curable. El grupo hidrazida es muy polar y por lo general la polihidrazida estará en la fase acuosa. Sin embargo, las polihidrazidas hidrófobas pueden estar en la fase dispersa. Las polihidrazidas son reactivas con el grupo funcional ceto o aldo presente en las partículas poliméricas durante la deshidratación de la capa de capa base para formar un recubrimiento reticulado. Los compuestos de polihidrazida adecuados para la presente invención tienen dos o más grupos hidrazino (-NH-NH₂) por molécula que se unen directamente a los átomos de carbono del grupo aldo o ceto. Son ejemplos de estos dihidrazida maleica, dihidrazida fumárica, dihidrazida itacónica, dihidrazida ftálica, dihidrazida isoftálica, dihidrazida tereftálica, trihidrazida trimelítica, dihidrazida oxálica, dihidrazida

adípica y dihidrazida sebácica, y otros. El compuesto de polihidrazida tiene normalmente entre 1 y 10 átomos de carbono con una relación de equivalentes de hidrazida a aldo o cetona de 0,5 a 1,5:1, lo que permite que la composición de recubrimiento se reticule para formar la película curada altamente reticulada. El compuesto de polihidrazida por lo general está presente en una cantidad entre aproximadamente el 0,1 por ciento en peso y aproximadamente el 3,0 por ciento en peso, basada en el peso total de la composición acuosa curable.

Además de la polihidrazida, la composición acuosa curable puede contener una policarbodiimida que sea reactiva con el grupo funcional ácido carboxílico que está presente en la partícula de polímero debido al grupo funcional ácido carboxílico presente en los monómeros etilénicamente insaturados, por ejemplo, el grupo funcional ácido (met)acrílico o ácido carboxílico presente en el poliuretano etilénicamente insaturado, por ejemplo, del poliol que contiene grupos ácido carboxílico. Como se ha mencionado anteriormente, el grupo funcional ácido carboxílico se neutraliza normalmente al menos parcialmente con una amina volátil que se volatiliza durante la formación de la capa de capa base que expone los grupos ácido carboxílico que son reactivos con las policarbodiimidias a temperatura ambiente. La relación de equivalentes de policarbodiimida a ácido carboxílico es normalmente de 0,5 a 1,5:1 y la policarbodiimida cuando se usa está normalmente presente en la composición de recubrimiento en cantidades del 1,5 al 25 por ciento en peso basadas en el peso total de la composición acuosa curable. Se desvelan ejemplos de policarbodiimidias adecuadas en el documento US 2011/0070374 y están disponibles en Nisshinbo Industries, Inc. con el nombre comercial CARBODILITE.

Para mejorar la resistencia al desconchado y a la humedad de la capa de capa base y del recubrimiento compuesto, puede incluirse un polímero hidrófobo adyuvante en la formulación de capa base. El polímero comprende la polimerización de iniciación por radicales libres de la siguiente mezcla de monómeros etilénicamente insaturados:

(I) un éster de alquilo C₈ a C₂₀ de ácido (met)acrílico;
 (II) un monómero etilénicamente insaturado polimerizable que comprende un grupo funcional polar; y
 (III) opcionalmente, un monómero etilénicamente insaturado polimerizable diferente, en el que (I), (II) y (III) son diferentes entre sí; y en el que el polímero tiene una temperatura de transición vítrea de -10 °C o menos, tal como de -30 °C o menos.

Por hidrófobo se entiende que el polímero no es soluble en agua, incluso si el polímero contiene grupos ácidos que están neutralizados con una base; aunque el polímero neutralizado puede ser dispersable en agua. En una mezcla mixta del 50/50 por ciento en volumen de disolvente orgánico inmiscible en agua/agua, el polímero hidrófobo se repartirá principalmente, es decir, al menos al 90, tal como al 95 por ciento en peso en la fase orgánica.

Para el polímero hidrófobo, la expresión "temperatura de transición vítrea" es un valor teórico que es la temperatura de transición vítrea calculada mediante el método de Fox sobre la base de la composición monomérica de acuerdo con T. G. Fox, *Bull. Am. Phys. Soc.* (Ser. II) 1, 123 (1956) y J. Brandrup, E. H. Immergut, *Polymer Handbook 3rd edition*, John Wiley, Nueva York, 1989.

El éster de alquilo C₈ a C₂₀ de ácido (met)acrílico (I) del polímero puede comprender, por ejemplo, (met)acrilato de octilo, (met)acrilato de laurilo, (met)acrilato de cetilo, (met)acrilato de estearilo, (met)acrilato de behenilo y/o (met)acrilato de eicosilo. En una realización particular, el éster de alquilo C₈ a C₂₀ de ácido (met)acrílico comprende (met)acrilato de laurilo.

El éster de alquilo C₈ a C₂₀ de ácido (met)acrílico está normalmente presente en una cantidad del 50 al 95, tal como del 70 al 90 por ciento en peso basada en el peso total de monómeros etilénicamente insaturados.

Además del éster de alquilo C₈ a C₂₀ de ácido (met)acrílico como se ha descrito anteriormente, la mezcla monomérica comprende un monómero etilénicamente insaturado polimerizable que comprende un grupo funcional polar. Como se usa en el presente documento, la expresión "grupo funcional polar" se refiere a un grupo funcional que tiene una constante dieléctrica alta y una polaridad fuerte. Puede usarse cualquier monómero etilénicamente insaturado polimerizable adecuado que tenga un grupo funcional polar.

El grupo funcional polar puede comprender, por ejemplo, grupos carboxilo, grupos hidroxilo y/o grupos amina. En una realización de la presente invención, el grupo funcional polar comprende un grupo carboxilo. En una realización particular, el monómero etilénicamente insaturado (II) comprende ácido (met)acrílico.

En determinadas realizaciones, el monómero etilénicamente insaturado (II) está presente en una cantidad de al menos el 0,1 al 5, tal como del 1 al 4 por ciento en peso basada en el peso total de monómeros etilénicamente insaturados.

La mezcla de monómeros comprende opcionalmente un monómero etilénicamente insaturado polimerizable diferente (III), en el que (I), (II) y (III) son diferentes entre sí. Puede usarse cualquier monómero etilénicamente insaturado polimerizable adecuado, a condición de que el polímero tenga una temperatura de transición vítrea de -10 °C o menos. Además, si están presentes, estos monómeros etilénicamente insaturados polimerizables pueden estar presentes en cualquier cantidad adecuada a condición de que la temperatura de transición vítrea del polímero no supere los -10 °C. Son ejemplos de monómero (III) los ésteres alquílicos de ácido (met)acrílico que contienen de 2 a 4 átomos de carbono

en el grupo alquilo.

En determinadas realizaciones, el polímero está presente en la composición de recubrimiento en una cantidad del 2 al 30, tal como del 5 al 15 por ciento en peso basada en el peso total de sólidos de resina de la composición de recubrimiento.

Además de los componentes anteriores, la composición acuosa curable también contiene uno o más pigmentos que transmiten color, tales como pigmentos orgánicos e inorgánicos, incluyendo pigmentos con efecto de color tales como lacas de aluminio y micas recubiertas con óxido metálico. Los pigmentos están normalmente presentes en las composiciones acuosas curables de manera que la proporción de pigmento a resina sea de 0,02 a 1,5:1 y por lo general el pigmento está presente en la composición en cantidades del 2 al 70 por ciento en peso basadas en el peso total de la composición.

Otros ingredientes opcionales tales como colorantes, agentes humectantes, antiespumantes, agentes de nivelación, cargas, plastificantes, fungicidas y disolventes también pueden estar presentes en la composición acuosa curable. Estos ingredientes opcionales pueden estar presentes en cantidades de hasta el 20 por ciento en peso basadas en el peso total de la composición acuosa curable.

La composición acuosa curable puede formularse combinando la dispersión de las partículas poliméricas, el polímero y la polihidrazida con una mezcla de baja cizalla. La composición puede aplicarse al sustrato mediante técnicas convencionales tales como pulverización, cepillado y recubrimiento con rodillo. El sustrato recubierto se seca después a temperatura ambiente, es decir, 20-25 °C, o puede calentarse a 90 °C para curar la composición. El tiempo de curado variará dependiendo de la temperatura y la humedad relativa. Normalmente, los tiempos de curado son de 5 a 120 minutos.

Ejemplos

La invención se ilustra mediante los siguientes Ejemplos que no deben considerarse limitantes de la invención en sus detalles. Todas las partes y porcentajes en los Ejemplos, así como en toda la memoria descriptiva, son en peso a menos que se indique lo contrario.

Ejemplo A (poliuretano etilénicamente insaturado)

Se preparó una mezcla que contenía un prepolímero de acrilato de poliuretano mediante la adición de 270 g de acrilato de butilo (BA), 213,8 g de metacrilato de hidroxietilo, 242,6 g de ácido dimetilol propiónico, 4,1 g de 2,6-di-*terc*-butil 4-metil fenol, 2,1 g de fosfito de trifenilo, 10,8 g de trietilamina y 2,1 g de dilaurato de dibutilestano en un matraz de fondo redondo de cuatro bocas equipado con un termopar, un agitador mecánico y un condensador, y calentado a 90 °C para obtener una solución homogénea. Después se añadieron 1093,5 g de politetrahidrofurano de peso molecular 1000. A esta mezcla a 90 °C, se le añadieron 636,1 g de diisocianato de isoforona durante 90 minutos. El recipiente de isocianato se aclaró con 54,0 g de BA. La mezcla de reacción se agitó a 90 °C hasta que todos los grupos isocianato reaccionaron. Después se añadieron 1215 g de EHA y la mezcla se enfrió a temperatura ambiente.

Ejemplo B

Se preparó un látex acrílico de poliuretano que contenía un 9 por ciento en peso de diacetona de acrilamida (DAAM) y un 6 por ciento en peso de diacrilato de 1,6-hexanodiol, basándose los porcentajes en peso en el peso total de monómeros etilénicamente insaturados, como se indica a continuación:

Se cargaron sesenta y siete (67) g de Aerosol OT-75 (tensioactivo de Cytec Industries), 25,3 g de Adeka Reasoap SR-10 (emulsionante de Adeka Corp.), 73,8 g de dimetil etanol amina, 1715,7 g de mezcla de poliuretano/EHA preparada de Ejemplo A, 84,3 g de diacrilato de 1,6-hexanodiol, 606,7 g de metacrilato de metilo, 205,6 g de metacrilato de butilo, 252,7 g de diacetona de acrilamida y 4512,0 g de agua desionizada en un matraz de fondo redondo de cuatro bocas equipado con un termopar, un agitador mecánico y un condensador, y se calentaron a 33 °C para obtener una solución homogénea. Después se cargaron 4,1 g de hidroperóxido de t-butilo y 126,4 g de agua desionizada en el matraz y se mezclaron durante 10 minutos. Después de eso, se cargaron 0,063 g de sulfato de amonio ferroso, 3,2 g de metabisulfito de sodio y 126,4 g de agua desionizada durante 30 minutos. Durante esta carga, se esperaba una exotermia. Después del pico exotérmico, el sistema se mantuvo a 65 °C durante 1 hora. Después de que se enfrió a 45 °C, se cargaron 29,5 g de actícida MBS (biocida de Thor GmbH), 1,52 g de FOAMKILL 649 (antiespumante de Crucible Chemical Co.) y 12,6 g de agua desionizada en el matraz y se mezclaron durante 15 minutos.

Ejemplo C

Se preparó un polímero adyuvante como se indica a continuación:

Ingredientes	Partes en peso (gramos)
Carga 1	
Metil isobutil cetona	340,0
Alimentación 1	
Metacrilato de laurilo (LMA)	2082,0
Ácido metacrílico	42,1
Alimentación 2	
Peroxi-2-etilhexanoato de <i>t</i> -amilo	97,2
Metil isobutil cetona	151,9
Alimentación 3	
Acrilato de butilo	165,6
Metil isobutil cetona	10,0
Alimentación 4	
Peroxi-2-etilhexanoato de <i>t</i> -amilo	15,6
Metil isobutil cetona	120,0
Alimentación 5	
Mono butil éter de propilenglicol	359,4
Dimetiletanolamina	48,6

Se añadió Carga 1 a un matraz de fondo redondo de cuatro bocas equipado con un termopar, agitador mecánico y condensador y se calentó a reflujo. A esta temperatura, Se añadió Alimentación 1 durante 180 minutos. Quince minutos después del inicio de la Alimentación 1, se añadió Alimentación 2 durante 210 minutos. Después de una espera de 45 minutos, se añadió Alimentación 4 durante 120 minutos. Quince minutos después, se añadió Alimentación 3 durante 90 minutos. Después, la mezcla se mantuvo durante una hora y se añadió Alimentación 5 mientras se enfriaba la mezcla a temperatura ambiente.

El producto final tenía un 70 % en peso de sólidos (medido a 110 °C durante una hora). La T_v teórica (temperatura de transición vítrea) de este polímero fue de -62 °C.

Ejemplos 1-4

Se prepararon cuatro (4) composiciones de capa base metálica a partir de la siguiente mezcla de ingredientes:

Componentes	Partes en peso de Componente			
	Ejemplo 1 (Comparativo)	Ejemplo 2	Ejemplo 3 (Comparativo)	Ejemplo 4
Poliuretano-látex acrílico con DAAM al 9 %/ADH ¹	268,02	254,62	257,30	243,90
Carbodilite V-02-L2 ²	---	---	10,00	10,00
Resina de LMA ³	---	7,41	---	7,41
Tensioactivo Byk 348 ⁴	0,23	0,23	0,23	0,23
Disolventes derivados del petróleo inodoros ⁵	7,50	7,50	7,50	7,50
2-Etilhexanol ⁶	7,50	7,50	7,50	7,50
Agua Desionizada	218,02	201,02	244,42	199,62

(continuación)

Componentes	Partes en peso de Componente			
	Ejemplo 1 (Comparativo)	Ejemplo 2	Ejemplo 3 (Comparativo)	Ejemplo 4
Laponite RD ⁷	1,81	1,81	1,81	1,81
Butil Carbitol ⁸	10,00	10,00	10,00	10,00
Pasta de aluminio ⁹	31,43	31,43	31,43	31,43
Hexil Cellosolve ¹⁰	3,00	3,00	3,00	3,00
Pasivador de aluminio	10,11	10,11	10,11	10,11
DMEA al 50 % ¹¹	0,58	0,30	0,51	0,35
Total	558,20	534,93	583,81	532,86

¹ Ejemplo B, dihidrazida adípica (ADH) 1,2 g/100 g de látex.
² Reticulador de policarbodiimida disponible en el mercado en Nisshinbo.
³ Ejemplo C.
⁴ Aditivo disponible en el mercado en BYK Chemie.
⁵ Disolvente disponible en el mercado en Shell Chemical Co.
⁶ Disolvente disponible en el mercado en Dow Chemical Co.
⁷ Silicato de litio, magnesio y sodio disponible en Southern Clay Products.
⁸ Disolvente disponible en el mercado en Dow Chemical Co.
⁹ Pasta de aluminio TSB 2180A disponible en Toyal America.
¹⁰ Disolvente disponible en el mercado en Dow Chemical Co.
¹¹ Solución acuosa al 50 % de dimetiletanolamina.

- 5 Cada capa base se aplicó mediante pulverización en un ambiente controlado a 21-24 °C (70-75 °F) y una humedad relativa del 50-60 % sobre paneles de acero de 10,2 por 30,5 cm (4 pulgadas por 12) que estaban recubiertos con PPG Electrocoat (ED 6465) disponible en el mercado en PPG Industries, Inc. Los paneles de sustrato se obtuvieron en ACT Test Panels, LLC de Hillsdale, Michigan. Las capas base se aplicaron en dos capas, sin una evaporación instantánea entre capas y después se evaporaron instantáneamente a temperatura ambiente durante 5 minutos y después se deshidrataron durante 5 minutos a 80 °C. El espesor de la película fue de aproximadamente 14 µm (0,55 mils). La capa transparente 2K CeramiClear Low Bake Repair disponible en PPG Industries, Inc. se modificó con equivalentes de NCO al 25 % de Desmodur Z-4470 BA y después se aplicó sobre los paneles de capa base en dos capas sin una evaporación instantánea entre capas (recubrimiento de color más transparente). Los paneles con capa transparente se dejaron evaporar instantáneamente durante 10 minutos en condiciones ambientales y se hornearon durante 30 minutos a 80 °C o 140 °C. El espesor de la película fue de aproximadamente 44 µm (1,75 mils).
- 10
- 15 Se determinaron y se presentan a continuación la resistencia al desconchado y la resistencia a la humedad como se determina por el grado de formación de ampollas del recubrimiento de color más transparente.

Resistencia al desconchado y resistencia a la humedad¹² a 80 °C. Curado

Ejemplo	Resistencia al desconchado de Erichsen ¹³	Clasificación de ampolla después de humedad ¹⁴
1	2,0-2,5	Media 4
2	2,0	Media 4
3	2,0	Media-densa 4
4	1,5	Media 4

¹² Ensayo de resistencia a la humedad de diez días similar a la norma ASTM D 1735-92 realizado en una cámara de ensayo de corrosión Harshaw Equipment GS "Uni-Fog" a 38 °C (100 °F) y una humedad relativa del 100 %.

¹³ Instrumento de ensayo de desconchado por piedra Erichsen 508. Dos disparos de 500 gramos de acero (angular 4-5 mm) a 200 kPa (2,0 bar) de aire comprimido; cuanto menor sea el valor, mejor será la resistencia al desconchado.

¹⁴ Norma ASTM D 714 Grado de formación de ampollas en pinturas. Tamaño de las ampollas evaluadas en una escala de 2-10, siendo 2 ampollas grandes y 8 ampollas pequeñas; siendo 10 ninguna ampolla; frecuencia de ampollas clasificada como Densa, Media-Densa, Media y Pocas.

Resistencia al desconchado y resistencia a la humedad a 140 °C. Curado		
Ejemplo	Resistencia al desconchado de Erichsen	Clasificación de ampollas después de humedad
1	1,5	Media 8
2	1,5	Pocas 8
3	1,5	Media 8
4	1,5	Pocas 8

Aunque se han descrito realizaciones de la invención en términos de "que comprende", las realizaciones que consisten esencialmente o que consisten en también están comprendidas en el alcance de la presente invención.

REIVINDICACIONES

1. Un método de aplicación de un recubrimiento multicapa a un sustrato, que comprende:

- 5 (a) aplicar una composición de capa base que contiene pigmento y que transmite color a un sustrato para formar una capa de capa base que transmite color curable, y
 (b) aplicar una composición de recubrimiento curable no pigmentada a la capa de capa base para formar una capa de recubrimiento translúcida o transparente sobre la capa de capa base, en donde la capa de capa base se forma depositando una composición acuosa curable que contiene polihidrazida que comprende:

10

- (i) una fase continua que comprende agua, y
 (ii) una fase dispersa que comprende:

15

(A) partículas poliméricas preparadas a partir de la polimerización de una mezcla de compuestos de monómeros etilénicamente insaturados, incluyendo monómeros etilénicamente insaturados que comprenden:

20

- (1) un monómero multietilénicamente insaturado y
 (2) un monómero etilénicamente insaturado que contiene grupos aldo o ceto; y

25

(B) un polímero hidrófobo preparado a partir de la polimerización de la siguiente mezcla de monómeros etilénicamente insaturados:

- (I) un éster de alquilo C₈ a C₂₀ de ácido (met)acrílico;
 (II) un monómero etilénicamente insaturado polimerizable que comprende un grupo funcional polar; y
 (III) opcionalmente, un monómero etilénicamente insaturado polimerizable, en donde (I), (II) y (III) son diferentes entre sí; y

30

en donde el polímero tiene una temperatura teórica de transición vítrea de -10 °C o menos, calculada mediante el método de Fox sobre la base de la composición monomérica.

2. El método de la reivindicación 1, en el que la capa de capa base se deshidrata a una temperatura dentro del intervalo de temperatura ambiente de hasta 90 °C para curar la capa de capa base o la composición de recubrimiento no pigmentada curable comprende un polímero que contiene hidrógeno activo y un agente de curado de poliisocianato.

35

3. El método de la reivindicación 1, en el que la mezcla de compuestos etilénicamente insaturados para preparar partículas poliméricas (A) incluye un poliuretano etilénicamente insaturado tal como un poliuretano etilénicamente insaturado que se prepara a partir de la reacción de un poliisocianato orgánico con un polioli que contiene grupos funcionales ácido carboxílico y un (met)acrilato de hidroxialquilo, de manera que el poliuretano etilénicamente insaturado esté libre de grupos NCO.

40

4. El método de la reivindicación 1, en el que una película de partículas poliméricas tiene una T_v inferior a 25 °C o la polihidrazida es una bishidrazida de un ácido dicarboxílico que tiene de 2 a 16 átomos de carbono.

45

5. El método de la reivindicación 1, en el que el monómero multietilénicamente insaturado está presente en cantidades del 2 al 30 por ciento en peso basadas en el peso total de los monómeros etilénicamente insaturados o el monómero etilénicamente insaturado que contiene grupos ceto está presente en cantidades de al menos el 30 por ciento en peso basadas en el peso total de monómeros etilénicamente insaturados.

50

6. El método de la reivindicación 1, en el que los monómeros etilénicamente insaturados para preparar partículas poliméricas (A) comprenden del 4 al 30 por ciento en peso de un éster alquílico del ácido (met)acrílico que tiene al menos 6 átomos de carbono en el grupo alquilo; basándose el porcentaje en peso en el peso total de los monómeros etilénicamente insaturados.

55

7. El método de la reivindicación 3, en el que el poliuretano etilénicamente insaturado comprende del 30 al 60 por ciento en peso de la mezcla de compuestos etilénicamente insaturados y los monómeros etilénicamente insaturados comprenden del 40 al 70 por ciento en peso de la mezcla de compuestos etilénicamente insaturados; basándose los porcentajes en peso en el peso total de la mezcla de compuestos etilénicamente insaturados.

60

8. El método de la reivindicación 1, en el que la relación de equivalentes de hidrazida a aldo o ceto es de 0,5 a 1,5:1.

9. El método de la reivindicación 1, en el que la mezcla de compuestos etilénicamente insaturados para preparar partículas poliméricas (A) contiene al menos un compuesto que contiene grupos funcionales ácido carboxílico que se neutraliza al menos parcialmente con una amina tal como una amina volátil.

65

10. El método de la reivindicación 3 o 9, en el que la composición acuosa contiene adicionalmente (C) una

policarbodiimida y en el que la relación de equivalentes de carbodiimida a ácido carboxílico es normalmente de 0,5 a 1,5:1.

5 11. El método de la reivindicación 1, en el que el éster de alquilo C₈ a C₂₀ de ácido (met)acrílico (I) comprende (met)acrilato de octilo, (met)acrilato de laurilo, (met)acrilato de cetilo, (met)acrilato de estearilo, (met)acrilato de behenilo y/o (met)acrilato de eicosilo, normalmente (met)acrilato de laurilo, o está presente en una cantidad de al menos el 50 por ciento en peso y no más del 95 por ciento en peso basada en el peso total de sólidos monoméricos presentes en el polímero (B).

10 12. El método de la reivindicación 1, en el que el grupo funcional polar del monómero etilénicamente insaturado (II) comprende grupos carboxilo, grupos hidroxilo y/o grupos amina, normalmente un grupo carboxilo, normalmente el monómero etilénicamente insaturado (II) comprende ácido (met)acrílico, o en donde el monómero etilénicamente insaturado (II) está presente en una cantidad de al menos el 0,1 por ciento en peso y no más del 5 por ciento en peso basada en el peso total de sólidos monoméricos utilizados en la preparación de polímero (B).

15 13. El método de la reivindicación 1, en el que el polímero (B) tiene una temperatura de transición vítrea teórica de -30 °C o menos, o está presente en la fase dispersa en una cantidad de al menos el 2 por ciento en peso y no más del 30 por ciento en peso de sólidos de resina basada en el peso total de sólidos de resina de la fase dispersa.

20 14. Una composición de recubrimiento termoendurecible acuosa que comprende:

- (i) una fase continua que comprende agua, y
- (ii) una fase dispersa que comprende:

25 (A) partículas poliméricas preparadas a partir de la polimerización de una mezcla de compuestos etilénicamente insaturados que incluyen monómeros etilénicamente insaturados que comprenden:

- (1) del 2 al 30 por ciento en peso de un monómero multietilénicamente insaturado y
- (2) al menos el 30 por ciento en peso de un monómero etilénicamente insaturado que contiene grupos aldo o ceto,

30 basándose los porcentajes en peso en el peso total de los monómeros etilénicamente insaturados;
 (B) un polímero preparado a partir de la polimerización de la siguiente mezcla de monómeros etilénicamente insaturados:

- (I) un éster de alquilo C₈ a C₂₀ de ácido (met)acrílico;
- (II) un monómero etilénicamente insaturado polimerizable que comprende un grupo funcional polar; y
- (III) opcionalmente, un monómero etilénicamente insaturado polimerizable, en donde (I), (II) y (III) son diferentes entre sí; y

40 en donde el polímero tiene una temperatura de transición vítrea teórica de -10 °C o menos calculada mediante el método de Fox sobre la base de la composición monomérica;

- (C) una polihidrazida; y
- (D) pigmento o pigmentos.

45 15. La composición de la reivindicación 14, en la que los componentes (A), (B) y (C) están definidos como en cualquiera de las reivindicaciones 3, 4, 6, 9, 11, 12 o 13, o como en las reivindicaciones 3 o 9 y que adicionalmente contiene (E) una policarbodiimida en donde la relación de equivalentes de carbodiimida a ácido carboxílico es normalmente de 0,5 a 1,5:1, o como en la reivindicación 7, en la que el poliuretano etilénicamente insaturado se prepara a partir de la
 50 reacción de un poliisocianato orgánico con un grupo funcional ácido carboxílico que contiene polioliol y un (met)acrilato de hidroxialquilo de manera que el poliuretano etilénicamente insaturado esté libre de grupos NCO.

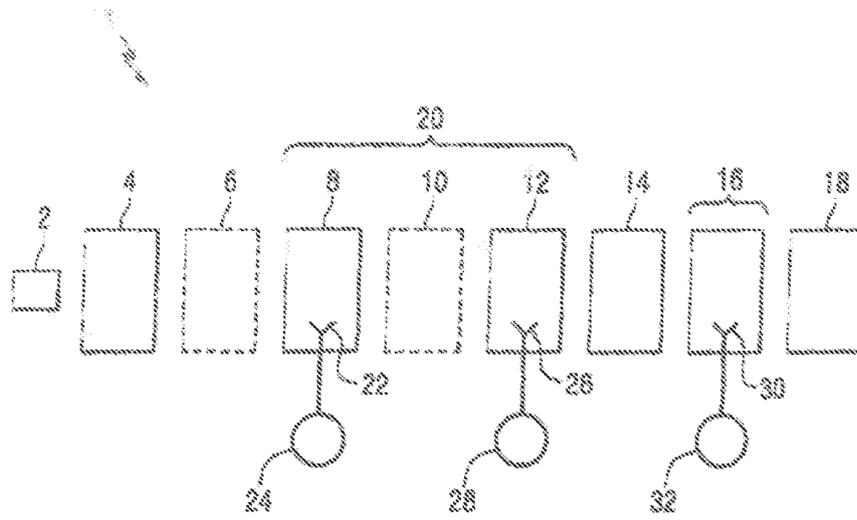


FIG. 1