(19) OFICINA ESPAÑOLA DE PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

(11) Número de publicación: **2 967 982**

(51) Int. Cl.:

C08G 18/67 (2006.01)
B05D 7/00 (2006.01)
C08G 18/75 (2006.01)
C08G 18/08 (2006.01)
C09D 175/04 (2006.01)

(12) TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA T3

(86) Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **11.06.2019** **PCT/US2019/036482**

(87) Fecha y número de publicación internacional: **19.12.2019** **WO19241203**

(96) Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **11.06.2019** **E 19734581 (2)**

(97) Fecha y número de publicación de la concesión europea: **27.12.2023** **EP 3802657**

(54) Título: **Recubrimientos de múltiples capas y métodos para preparar los mismos**

(30) Prioridad:

11.06.2018 US 201862683302 P

(45) Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
06.05.2024

(73) Titular/es:

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

(72) Inventor/es:

WANG, WEI y
FENN, DAVID R.

(74) Agente/Representante:

SÁNCHEZ SILVA, Jesús Eladio

ES 2 967 982 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

Recubrimientos de múltiples capas y métodos para preparar los mismos

Campo de la invención

La presente invención se refiere a los recubrimientos de múltiples capas que se pueden aplicar a sustratos tales como sustratos para automóviles y los métodos para preparar y aplicar tales recubrimientos.

Antecedentes de la invención

Los recubrimientos se aplican a una amplia variedad de sustratos para proporcionar color y otros efectos visuales, resistencia a la corrosión, resistencia a la abrasión, resistencia química, y similares. Además, pueden formarse varios tipos de recubrimientos, tales como recubrimientos aplicados a sustratos de automóviles, que incluye vehículos y motocicletas, a partir de las composiciones que pueden hornearse y formarse a bajas temperaturas de curado. Debido a que estas composiciones pueden hornearse a bajas temperaturas de curado, se ha encontrado que son útiles para formar recubrimientos de múltiples capas que frecuentemente incluyen una capa de acabado aplicada sobre la(s) capa(s) de base. Es en consecuencia, un objetivo de la presente invención para proporcionar recubrimientos de múltiples capas que puedan deshidratarse y curarse a temperaturas comparativamente bajas formar recubrimientos que tengan varias propiedades, para reducir de esta manera los costos y aumentar la eficiencia de los procesos de recubrimiento como en la industria automotriz, por ejemplo. En el documento núm. WO 2017/162475 A1 se describe un método para formar películas de recubrimiento de múltiples capas mediante el endurecimiento simultáneo de un sistema de múltiples capas que comprende una composición de recubrimiento de imprimación a base de agua, una primera y una segunda composición de recubrimiento colorante y una composición de recubrimiento transparente. En el documento núm. US 2015/0267077 A1, se describe un recubrimiento compuesto que comprende una primera composición de recubrimiento a base de agua, que comprende una dispersión acuosa de micropartículas poliméricas que tienen una morfología de núcleo y envoltura, y una segunda composición de recubrimiento transparente. En el documento núm. US 2017/0136493 A1 se describe otra composición de recubrimiento de múltiples capas que usa una composición de imprimación y/o selladora y una composición formadora de película que contiene una dispersión acuosa de partículas de núcleo y envoltura de uretano o acrílico polimérico.

Resumen de la invención

La presente invención se refiere a un sistema de recubrimiento de múltiples capas que comprende: (a) una primera capa de base formada a partir de una primera composición de recubrimiento que comprende un poliisocianato libre y partículas de núcleo y envoltura poliméricas con función hidroxilo en las que un núcleo polimérico y una envoltura polimérica de las partículas de núcleo y envoltura con función hidroxilo comprenden cada uno independientemente un polímero de adición derivado de monómeros etilénicamente insaturados; (b) una segunda capa de base aplicada sobre al menos una porción de la primera capa de base, la segunda capa de base formada a partir de una segunda composición de recubrimiento que comprende partículas de núcleo y envoltura poliméricas con función ácido carboxílico en las que un núcleo polimérico de las partículas de núcleo y envoltura con función ácido carboxílico comprende un polímero de adición derivado de monómeros etilénicamente insaturados y una envoltura polimérica de las partículas de núcleo y envoltura con función ácido carboxílico comprende enlaces uretano y grupos funcionales ácido carboxílico; y (c) una capa de acabado aplicada sobre al menos una porción de la segunda capa de base, la capa de acabado formada a partir de una composición de recubrimiento que comprende al menos un poliisocianato libre que tiene un peso molecular promedio en peso de menos de 600 g/mol y al menos una resina formadora de película que reacciona con el poliisocianato libre en la que una cantidad de poliisocianato libre que tiene un peso molecular promedio en peso de menos de 600 g/mol es mayor que 5 % en peso, basado en el total de sólidos de la resina de la composición de recubrimiento que forma la capa de acabado.

La presente invención también se refiere a un proceso de recubrimiento de un sustrato con un recubrimiento de múltiples capas que comprende: (i) formar una primera capa de base sobre al menos una porción de un sustrato al depositar una primera composición de recubrimiento sobre al menos una porción del sustrato, en donde la primera capa de base se forma a partir de una primera composición de recubrimiento que comprende un poliisocianato libre y partículas de núcleo y envoltura poliméricas con función hidroxilo en las que un núcleo polimérico y una envoltura polimérica de las partículas de núcleo y envoltura con función hidroxilo comprenden cada uno independientemente un polímero de adición derivado de monómeros etilénicamente insaturados; (ii) formar una segunda capa de base sobre al menos una porción de la primera capa de base al depositar una segunda composición de recubrimiento directamente sobre al menos una porción de (1) la primera capa de base después de que la primera composición de recubrimiento se haya deshidratado o (2) la primera composición de recubrimiento antes de que se deshidrate la primera composición de recubrimiento en la que la segunda capa de base se forma a partir de una segunda composición de recubrimiento que comprende partículas de núcleo y envoltura poliméricas con función ácido carboxílico en las que un núcleo polimérico de las partículas de núcleo y envoltura con función ácido carboxílico comprende un polímero de adición derivado de monómeros etilénicamente insaturados y una envoltura polimérica de las partículas de núcleo y envoltura con función ácido carboxílico comprende enlaces uretano y grupos

funcionales ácido carboxílico; y (iii) formar una capa de acabado sobre al menos una porción de la segunda capa de base, la capa de acabado formada a partir de una composición de recubrimiento que comprende al menos un poliisocianato libre que tiene un peso molecular promedio en peso de menos de 600 g/mol y al menos una resina formadora de película que reacciona con el poliisocianato libre en la que una cantidad de poliisocianato libre que tiene un peso molecular promedio en peso de menos de 600 g/mol es mayor que 5 % en peso, basado en el total de sólidos de la resina de la composición de recubrimiento que forma la capa de acabado. La primera composición de capa de base y la segunda composición de capa de base se deshidratan a una temperatura dentro de un intervalo de temperatura ambiente a 90 °C durante dos minutos o menos.

Descripción de la invención

Para los propósitos de la siguiente descripción detallada, debe entenderse que la invención puede asumir varias variaciones alternativas y secuencias de etapas, excepto donde se especifique expresamente lo contrario. Además, excepto en cualquiera de los ejemplos operativos, o donde se indique de cualquier otra manera, todos los números que expresan, por ejemplo, cantidades de ingredientes usados en la descripción y reivindicaciones deben entenderse como modificados en todos los casos por el término “aproximadamente”. En consecuencia, a menos que se indique lo contrario, los parámetros numéricos que se exponen en la siguiente especificación y las reivindicaciones adjuntas son aproximaciones que pueden variar en dependencia de las propiedades que se desean obtener por la presente invención. Por lo menos, y no como un intento de limitar la aplicación de la doctrina de los equivalentes al alcance de las reivindicaciones, cada parámetro numérico se debe al menos interpretar a la luz del número de dígitos significativos informados y mediante la aplicación de técnicas de redondeo habituales.

A pesar de que los intervalos y parámetros numéricos que exponen el amplio alcance de la invención son aproximaciones, los valores numéricos que se exponen en los ejemplos específicos se informan tan precisos como sea posible. Cualquier valor numérico, sin embargo, contiene necesariamente determinados errores inherentes como resultado de la desviación estándar encontrada en sus respectivas mediciones de prueba.

Además, debe entenderse que cualquier intervalo numérico enumerado en la presente descripción pretende incluir todos los subintervalos incluidos en la misma. 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 enumerado de 10, o sea, tener un valor mínimo igual a o mayor que 1 y un valor máximo de igual a o menor que 10.

En esta solicitud, el uso del singular incluye el plural y el plural abarca el singular, a menos que se indique específicamente de cualquier otra manera. Además, en esta solicitud, el uso de “o” significa “y/o” a menos que se indique específicamente de cualquier otra manera, aunque “y/o” se puede usar explícitamente en ciertos casos. Además, en esta solicitud, el uso de “un” o “una” significa “al menos uno” a menos que se indique específicamente de cualquier otra manera. Por ejemplo, “una” partícula de núcleo y envoltura, “un” poliisocianato libre y similares se refieren a uno o más de cualquiera de estos elementos.

La presente invención se refiere a un recubrimiento de múltiples capas que comprende al menos una primera capa de base, una segunda capa de base y una capa de acabado. Una “capa base” se refiere a un recubrimiento que se deposita sobre un imprimador y/o directamente sobre un sustrato, que incluye opcionalmente componentes (tales como pigmentos) que impactan en el color y/o proporcionan otro impacto visual. Una “capa de acabado” se refiere a un recubrimiento superior que se deposita sobre otra capa de recubrimiento, como una capa base, para proporcionar una capa protectora y/o decorativa.

La primera capa de base puede formarse a partir de una composición de recubrimiento que comprende un poliisocianato libre y partículas de núcleo y envoltura poliméricas con función hidroxilo en el que un núcleo y una envoltura poliméricos de las partículas de núcleo y envoltura con función hidroxilo comprenden cada uno independientemente un polímero de adición derivado de monómeros etilénicamente insaturados

Como se usa en la presente, un “poliisocianato libre” se refiere a los poliisocianatos en los que al menos alguno de los grupos funcionales isocianato (también denominados en la presente descripción “grupos NCO”) no están bloqueados. Los ejemplos de isocianatos libres no limitantes incluyen cualquiera de los siguientes compuestos en los que los grupos NCO no están bloqueados: diisocianato de isoforona (IPDI), 4,4'-diisocianato de diciclohexilmetano (H12MDI), diisocianato de ciclohexilo (CHDI), diisocianato de m-tetrametilxilileno (m-TMXDI), diisocianato de p-tetrametilxilileno (p-TMXDI), diisocianato de etileno, 1,2-diisocianatopropano, 1,3-diisocianatopropano, 1,6-diisocianatohexano (diisocianato de hexametileno o HDI), diisocianato de 1,4-butileno, diisocianato de lisina, 1,4-metilen bis-(ciclohexil isocianato), diisocianato de tolueno (TDI), diisocianato de m-xilileno (MXDI) y diisocianato de p-xilileno, diisocianato de 4-cloro-1,3-fenileno, diisocianato de 1,5-tetrahidro-naftaleno, diisocianato de 4,4'-dibencilo y triisocianato de 1,2,4-benceno, diisocianato de xilileno (XDI) y las mezclas o sus combinaciones.

El poliisocianato libre puede comprender al menos el 15 % en peso, al menos el 20 % en peso o al menos el 25 % en peso, basado en el peso total de sólidos de la resina de la composición de recubrimiento que forma la primera capa de base. El poliisocianato libre comprende además hasta un 40 % en peso, hasta un 35 % en peso o hasta un

30 % en peso, basado en el peso total de sólidos de la resina de la composición de recubrimiento que forma la primera capa de base. El poliisocianato libre puede comprender además una cantidad dentro de un intervalo como, por ejemplo, del 15 % en peso al 40 % en peso, o del 20 % en peso al 30 % en peso, basado en el peso total de sólidos de la resina de la composición de recubrimiento que forma la primera capa de base.

Como se indicó, la composición de recubrimiento que forma la primera capa de base comprende además partículas de núcleo y envoltura poliméricas con función hidroxilo. Como se usa en la presente, una partícula de núcleo y envoltura en la que el núcleo está al menos parcialmente encapsulado por la envoltura se refiere a una partícula que comprende (i) al menos un primer material o materiales que forman el centro de la partícula (es decir, el núcleo) y (ii) al menos un segundo material o materiales (es decir, la envoltura) que forman una capa sobre al menos una porción de la superficie del primer material(es) (es decir, el núcleo). Las partículas de núcleo y envoltura pueden tener varias formas (o morfologías) y tamaños. Por ejemplo, las partículas de núcleo y envoltura pueden tener morfologías generalmente esféricas, cúbicas, laminares, poliédricas, o aciculares (alargadas o fibrosas). Las partículas de núcleo y envoltura también pueden tener un tamaño de partícula promedio de 30 a 300 nanómetros, o de 40 a 200 nanómetros, o de 50 a 150 nanómetros. Como se usa en la presente descripción, "tamaño de partícula promedio" se refiere al tamaño de la partícula promedio en volumen. El tamaño de partícula promedio se puede determinar, por ejemplo, con un Zetasize 3000HS siguiendo las instrucciones del manual Zetasize 3000HS.

Como se indicó, las partículas de núcleo y envoltura comprenden un núcleo polimérico así como también una envoltura polimérica. Un "núcleo polimérico" significa que el núcleo de la partícula de núcleo y envoltura comprende uno o más polímeros y una "envoltura polimérica" significa que la cubierta de la partícula de núcleo y envoltura comprende uno o más polímeros. Como se usa en la presente, un "polímero" se refiere a oligómeros y homopolímeros (por ejemplo, preparados a partir de una única especie de monómero), copolímeros (por ejemplo, preparados a partir de al menos dos especies de monómeros) y polímeros de injerto. El término "resina" se usa indistintamente con el término "polímero".

La envoltura y el núcleo poliméricos de las partículas de núcleo y envoltura con función hidroxilo comprenden polímeros de adición derivados de monómeros etilénicamente insaturados. Como se usa en la presente descripción, "etilénicamente insaturados" se refiere a un grupo que tiene al menos un doble enlace carbono-carbono. Los ejemplos de grupos etilénicamente insaturados no limitantes incluyen, pero no se limitan a, grupos (met)acrilato, grupos vinilo, y sus combinaciones. Como se usa en la presente descripción, el término "(met)acrilato" se refiere tanto al metacrilato como al acrilato.

Los ejemplos de monómeros etilénicamente insaturados específicos no limitantes que pueden usarse para formar las partículas de núcleo y envoltura con función hidroxilo incluyen, pero no se limitan a, ésteres de alquilo de ácido (met)acrílico, ésteres de hidroxialquilo de ácido (met)acrílico, grupo ácido que contienen monómeros etilénicamente insaturados, monómeros vinil aromáticos y sus combinaciones.

Los ejemplos de ésteres de alquilo de ácido (met)acrílico no limitantes incluyen (met)acrilato de metilo, (met)acrilato de etilo, (met)acrilato de butilo, (met)acrilato de isobutilo, (met)acrilato de etilhexilo, (met)acrilato de laurilo, (met)acrilato de octilo, (met)acrilato de glicidilo, (met)acrilato de isononilo, (met)acrilato de isodecilo, (met)acrilato de vinilo, (met)acrilato de acetoacetoxietilo, (met)acrilato de acetoacetoxipropilo y sus combinaciones. Otros ejemplos no limitantes incluyen diésteres de di(met)acrilato de alquilo formados a partir de la condensación de dos equivalentes de ácido (met)acrílico tal como, por ejemplo, di(met)acrilato de etilenglicol. Además, se pueden usar alquil diésteres de di(met)acrilatos formados a partir de dioles C_{2-24} tales como butanodiol y hexanodiol.

Los ejemplos de ésteres de hidroxialquilo de ácido (met)acrílico no limitantes incluyen (met)acrilato de hidroximetilo, (met)acrilato de hidroxietilo, (met)acrilato de hidroxipropilo, (met)acrilato de hidroxibutilo, y sus combinaciones.

Los ejemplos de grupos ácidos que contienen monómeros etilénicamente insaturados no limitantes incluyen ácido (met)acrílico, ácido itacónico, ácido maleico, ácido fumárico, ácido crotónico, ácido aspártico, ácido málico, ácido mercaptosuccínico, y sus combinaciones.

Los ejemplos de monómeros de vinilo aromáticos no limitantes incluyen estireno, 2,4-dimetilestireno, etilestireno, isopropilestireno, butilestireno, vinil naftaleno, viniltolueno, monómeros de divinilo aromáticos, tales como divinil benceno y sus combinaciones.

El núcleo y la envoltura poliméricos de las partículas de núcleo y envoltura también se preparan para proporcionar una envoltura polimérica hidrófila con dispersabilidad/estabilidad en agua mejorada y un núcleo polimérico hidrófobo. Como se usa en la presente descripción, el término "hidrófilo" se refiere a polímeros, monómeros y otros materiales que tienen afinidad por el agua y que se dispersarán o disolverán en agua u otros medios de base acuosa. Los materiales hidrófilos, tales como los polímeros hidrófilos, típicamente tienen grupos dispersables en agua. Un "grupo dispersable en agua" se refiere a un grupo que tiene o se forma a partir de uno o más grupos funcionales hidrófilos que tienen afinidad por el agua y que ayudan a dispersar un compuesto, tal como un polímero, en agua u otros medios de base acuosa. Como se usa en la presente, el término "hidrófobo" se refiere a polímeros, monómeros y otros materiales que carecen de afinidad por el agua u otros medios de base acuosa y tienden a repeler, no disolverse

o dispersarse y/o no ser humedecidos por el agua u otros medios de base acuosa. Los materiales hidrófobos, tales como los polímeros hidrófobos, a menudo están libres de grupos dispersables en agua.

Por tanto, la envoltura polimérica puede comprender grupos dispersables en agua hidrófilos mientras que el núcleo polimérico puede estar libre de grupos dispersables en agua hidrófilos. Los grupos dispersables en agua hidrófilos pueden aumentar la dispersabilidad/estabilidad en agua de la envoltura polimérica en un medio acuoso de manera que la envoltura polimérica encapsula al menos parcialmente el núcleo hidrófobo.

Como se describió anteriormente, los grupos dispersables en agua comprenden uno o más grupos funcionales hidrófilos. Por ejemplo, el(los) polímero(s) que forman la envoltura polimérica hidrófila pueden comprender grupos iónicos o ionizables que incluyen los grupos hidroxilo y opcionalmente los grupos con función ácido carboxílico o sales de estos. Los grupos con función ácido carboxílico pueden neutralizarse al menos parcialmente (es decir, al menos el 30 % del equivalente de neutralización total) con una base, tal como una amina volátil, para formar un grupo de sal. Una amina volátil se refiere a un compuesto de amina que tiene un punto de ebullición inicial menor o igual a 250 °C que se mide a una presión atmosférica estándar de 101,3 kPa. Ejemplos de aminas volátiles adecuadas son amoniaco, dimetilamina, trimetilamina, monoetanolamina, y dimetiletanolamina. Se aprecia que las aminas se evaporarán durante la formación del recubrimiento para exponer los grupos con función ácido carboxílico y permitir que los grupos con función ácido carboxílico experimenten reacciones adicionales. Otros ejemplos de grupos dispersables en agua no limitantes incluyen grupos polioxialquileno tales como mediante el uso de materiales de éter de polietileno/propilenglicol, por ejemplo.

Se aprecia que las partículas de núcleo y envoltura con función hidroxilo se obtienen a partir de al menos monómeros etilénicamente insaturados con función hidroxilo y monómeros etilénicamente insaturados que están libres de grupos dispersables en agua. Además, la envoltura polimérica de las partículas de núcleo y envoltura con función hidroxilo comprende los grupos funcionales hidroxilo mientras que el núcleo polimérico puede estar libre de grupos funcionales hidroxilo.

Además, las partículas de núcleo y envoltura poliméricas con función hidroxilo de la primera composición de recubrimiento pueden obtenerse de componentes que comprenden más de 10 % en peso de un monómero etilénicamente insaturadocon función hidroxilo, o más de 25 % en peso de un monómero etilénicamente insaturado con función hidroxilo, o más de 35 % en peso de un monómeroetilénicamente insaturado con función hidroxilo, basado en el peso total de los componentes que forman la envoltura polimérica. Las partículas de núcleo y envoltura poliméricas con función hidroxilo de la primera composición de recubrimiento pueden obtenerse a partir de los componentes que comprenden hasta el 45 % en peso de un monómero etilénicamente insaturado con función hidroxilo, o hasta el 40 % en peso de un monómero etilénicamente insaturado con función hidroxilo, basado en el peso total de los componentes que forman la envoltura polimérica. Las partículas de núcleo y envoltura poliméricas con función hidroxilo de la primera composición de recubrimiento pueden obtenerse a partir de componentes que comprenden una cantidad dentro de un intervalo tal como de 20 % en peso a 40 % en peso de un monómero etilénicamente insaturado con función hidroxilo, basado en el peso total de los componentes que forman la envoltura polimérica.

El monómero etilénicamente insaturado con función hidroxilo usado para formar las partículas de núcleo y envoltura poliméricas con función hidroxilo de la primera composición de recubrimiento también puede usarse para formar un homopolímero separado con el fin de evaluar el parámetro de solubilidad de Van Krevelen de los polímeros formados con el monómero. Por ejemplo, el homopolímero formado a partir del monómero etilénicamente insaturado con función hidroxilo usado para formar las partículas de núcleo y envoltura poliméricas con función hidroxilo, tales como para formar la envoltura polimérica, de la primera composición de recubrimiento puede tener un parámetro de solubilidad de Van Krevelen a 298 K mayor que 25,0 $MPa^{0,5}$, o un parámetro de solubilidad a 298 K mayor que 26,0 $MPa^{0,5}$. El parámetro de solubilidad de van Krevelen para un homopolímero se calcula mediante el uso de Synthia implementado en Material Studio 5.0, disponible de Accelrys, Inc., San Diego, CA.

La envoltura polimérica de las partículas de núcleo y envoltura poliméricas con función hidroxilo de la primera composición de recubrimiento puede comprender al menos 5 % en peso, al menos 10 % en peso o al menos 15 % en peso de cada partícula de núcleo y envoltura, basado en el peso total de sólidos de la partícula de núcleo y envoltura. La envoltura polimérica de las partículas de núcleo y envoltura poliméricas con función hidroxilo de la primera composición de recubrimiento puede comprender hasta 30 % en peso, hasta 25 % en peso o hasta 20 % en peso de cada partícula de núcleo y envoltura, basado en el peso total de sólidos de la partícula de núcleo y envoltura. La envoltura polimérica de las partículas de núcleo y envoltura poliméricas con función hidroxilo de la primera composición de recubrimiento puede comprender además una cantidad dentro de un intervalo tal como, por ejemplo, del 5 % en peso al 30 % en peso, o del 10 % en peso al 20 % en peso, de cada partícula de núcleo y envoltura, basado en el peso total de sólidos de la partícula de núcleo y envoltura.

Una o más, que incluye todas, por ejemplo, de las partículas de núcleo y envoltura poliméricas con función hidroxilo de la primera composición de recubrimiento pueden comprender una relación en peso del núcleo a la envoltura de 95:5 a 70:30, o de 90:10 a 75:25, o de 90:10 a 80:20, o de 85:15 a 80:20.

Las partículas de núcleo y envoltura con función hidroxilo comprenden además grupos funcionales adicionales. Los ejemplos de grupos funcionales adicionales no limitantes que pueden formarse en la envoltura polimérica y/o núcleo polimérico incluyen grupos amina, grupos epóxido, grupos ácido carboxílico, grupos tiol, grupos carbamato, grupos amida, grupos urea, grupos isocianato (que incluye grupos isocianato bloqueados), grupos aldo (grupos aldehído), grupos ceto (grupos cetona), grupos etilénicamente insaturados y sus combinaciones. Se aprecia que la envoltura polimérica, el núcleo polimérico o ambos pueden estar libres de (es decir, no contener) ninguno de los grupos funcionales descritos anteriormente, como por ejemplo estar libre de grupos aldo y grupos ceto.

La envoltura polimérica también está unida covalentemente a al menos una porción del núcleo polimérico. Por ejemplo, la envoltura polimérica se puede unir covalentemente al núcleo polimérico al hacer reaccionar al menos un grupo funcional en los monómeros y/o prepolímeros que se usan para formar la envoltura polimérica con al menos un grupo funcional en los monómeros y/o prepolímeros que se usan para formar el núcleo polimérico. Los grupos funcionales pueden incluir cualquiera de los grupos funcionales descritos previamente siempre y cuando al menos un grupo funcional de los monómeros y/o prepolímeros que se usan para formar la envoltura polimérica sea reactiva con al menos un grupo funcional de los monómeros y/o prepolímeros que se usan para formar el núcleo polimérico. Por ejemplo, los grupos etilénicamente insaturados de los monómeros y/o prepolímeros que se usan para formar la envoltura y el núcleo poliméricos pueden reaccionar entre sí para formar un enlace químico. Como se usa en la presente descripción, un “prepolímero” se refiere a un precursor de polímero capaz de reacciones adicionales o polimerización por uno o más grupos reactivos para formar una masa molecular más alta o un estado reticulado.

Las partículas de núcleo y envoltura poliméricas con función hidroxilo de la primera composición de recubrimiento pueden comprender al menos 20 % en peso, al menos 25 % en peso o al menos 30 % en peso, basado en el peso total de sólidos de la resina de la composición de recubrimiento que forma la primera capa de base. Las partículas de núcleo y envoltura poliméricas con función hidroxilo de la primera composición de recubrimiento comprenden además hasta 60 % en peso, hasta 50 % en peso o hasta 40 % en peso, basado en el peso total de sólidos de la resina de la composición de recubrimiento que forma la primera capa de base. Las partículas de núcleo y envoltura poliméricas con función hidroxilo de la primera composición de recubrimiento pueden comprender además una cantidad dentro de un intervalo tal como, por ejemplo, del 20 % en peso al 60 % en peso, o del 25 % en peso al 50 % en peso, o del 25 % 40 % en peso, o de 30 % en peso a 40 % en peso, basado en el peso total de sólidos de la resina de la composición de recubrimiento que forma la primera capa de base.

La composición de recubrimiento que forma la primera capa de base comprende además opcionalmente partículas de núcleo y envoltura poliméricas con función ácido carboxílico que son diferentes de las partículas de núcleo y envoltura poliméricas con función hidroxilo. Las partículas de núcleo y envoltura poliméricas con función ácido carboxílico comprenden un núcleo polimérico que comprende un polímero de adición derivado de monómeros etilénicamente insaturados y una envoltura polimérica que comprende enlaces uretano y grupos funcionales ácido carboxílico. La envoltura polimérica comprende además enlaces adicionales que incluyen, pero no se limitan a, enlaces éster, enlaces éter, enlaces urea y sus combinaciones.

Como se indicó, la envoltura polimérica comprende grupos con función ácido carboxílico. La envoltura polimérica y/o el núcleo pueden comprender además grupos funcionales adicionales. Otros ejemplos de grupos funcionales no limitantes que pueden formarse en la envoltura polimérica y/o núcleo polimérico incluyen grupos amina, grupos epóxido, grupos hidroxilo, grupos tiol, grupos carbamato, grupos amida, grupos urea, grupos isocianato (que incluye grupos isocianato bloqueados), grupos aldo, grupos ceto, grupos etilénicamente insaturados y sus combinaciones. Se aprecia que la envoltura polimérica, el núcleo polimérico o ambos pueden estar libres de (es decir, no contener) ninguno de los grupos funcionales descritos anteriormente, como por ejemplo estar libre de grupos aldo y grupos ceto.

Las partículas de núcleo y envoltura poliméricas con función ácido carboxílico se preparan con varios componentes. Por ejemplo, las partículas de núcleo y envoltura de ácido carboxílico pueden formarse a partir de prepolímeros de poliuretano con función isocianato, poliaminas y monómeros etilénicamente insaturados. Los prepolímeros de poliuretano con funcionalidad isocianato pueden prepararse de acuerdo con cualquier método conocido en la técnica, tal como al reaccionar al menos un poliisocianato con uno o más compuesto(s) que tienen grupos funcionales que son reactivos con la funcionalidad isocianato del poliisocianato. Los grupos funcionales reactivos pueden ser grupos funcionales que contienen hidrógeno activo tales como grupos hidroxilo, grupos tiol, grupos amina, y grupos ácidos como grupos ácido carboxílico. Un grupo hidroxilo puede, por ejemplo, reaccionar con un grupo isocianato para formar un enlace uretano. Un grupo amina primaria o secundaria puede reaccionar con un grupo isocianato para formar un enlace urea. Los ejemplos de compuestos adecuados que pueden usarse para formar el poliuretano incluyen, pero no se limitan a, polioles, poliisocianatos, compuestos que contienen ácidos carboxílicos tales como dioles que contienen ácidos carboxílicos, poliaminas, componentes etilénicamente insaturados con función hidroxilo tales como ésteres hidroxialquílicos de ácido (met)acrílico y/u otros compuestos que tienen grupos funcionales reactivos, tales como grupos hidroxilo, grupos tiol, grupos amina y ácidos carboxílicos.

Los ejemplos de poliisocianatos adecuados y componentes etilénicamente insaturados con función hidroxilo no limitantes incluyen cualquiera de los compuestos descritos previamente.

Los ejemplos de polioles no limitantes incluyen glicoles, poliéter polioles, poliéster polioles, copolímeros de estos y sus combinaciones. Los ejemplos de glicoles de bajo peso molecular no limitantes incluyen etilenglicol, dietilenglicol, trietilenglicol, 1,2-propilenglicol, 1,3-butilenglicol, tetrametilenglicol, hexametilenglicol y sus combinaciones, así como también otros compuestos que comprenden dos o más grupos hidroxilo y combinaciones de cualquiera de los anteriores. Los ejemplos de poliéter polioles adecuados no limitantes incluyen politetrahidrofurano, polietilenglicol, polipropilenglicol, polibutilenglicol y sus combinaciones.

Otros polioles adecuados incluyen, pero no se limitan a, ciclohexanodimetanol, 2-etil-1,6-hexanodiol, 1,3-propanodiol, 1,4-butanodiol, neopentilglicol, trimetilolpropano, 1,2,6-hexantriol, glicerol y sus combinaciones.

Los ejemplos de dioles que contienen ácidos no limitantes incluyen, pero no se limitan a, ácido 2,2-bis(hidroximetil)propiónico que también se conoce como ácido dimetilolpropiónico (DMPA), ácido 2,2-bis(hidroximetil)butírico que es también denominado ácido dimetilolbutanoico (DMBA), ácido difenólico y sus combinaciones.

Las poliaminas adecuadas incluyen compuestos alifáticos y aromáticos, que comprenden dos o más grupos amina seleccionados de los grupos amina primaria y secundaria. Los ejemplos incluyen, pero no se limitan a, diaminas tales como, por ejemplo, etilendiamina, hexametilendiamina, 1,2-propanodiamina, 2-metil-1,5-penta-metilendiamina, 2,2,4-trimetil-1,6-hexanodiamina, isoforondiamina, diaminociclohexano, xililendiamina, 1,12-diamino-4,9-dioxadodecano y sus combinaciones.

Las partículas de núcleo y envoltura con función ácido carboxílico pueden tener varias formas (o morfologías) y tamaños, tales como las formas y tamaños descritos anteriormente y están preparadas para proporcionar una envoltura polimérica hidrófila con dispersabilidad/estabilidad en agua mejoradas y un núcleo polimérico hidrófobo de modo que la envoltura polimérica encapsula al menos parcialmente el núcleo hidrófobo. Además, los grupos con función ácido carboxílico pueden neutralizarse al menos parcialmente (es decir, al menos el 30 % del equivalente de neutralización total) mediante una base inorgánica, tal como una amina volátil, para formar un grupo de sal como se describió anteriormente. La envoltura polimérica también está unida covalentemente a al menos una porción del núcleo polimérico, por ejemplo, al reaccionar los grupos etilénicamente insaturados de la envoltura y el núcleo poliméricos.

La composición de recubrimiento que forma la primera capa de base puede comprender además materiales adicionales que incluyen, pero no se limitan a, resinas adicionales tales como resinas formadoras de película adicionales. Como se usa en la presente, una “resina formadora de película” se refiere a una resina que cuando se usa en una composición de recubrimiento puede formar una película continua de autosoporte sobre al menos una superficie horizontal mediante deshidratación y/o curado. El término “deshidratación” se refiere a la eliminación de agua y/u otros solventes. Se aprecia que la deshidratación también puede provocar un curado al menos parcial de un material resinoso. La composición de recubrimiento que comprende la resina adicional puede deshidratarse y/o curarse en condiciones ambientales, con calor o con otros medios tales como radiación actínica como se describió previamente. Además, “condiciones ambientales” se refiere a las condiciones del entorno circundante (por ejemplo, la temperatura, la humedad y la presión de la habitación o el entorno exterior en el que se encuentra el sustrato, tal como, por ejemplo, a una temperatura de 23 °C y a una humedad relativa en el aire del 35 % al 75 %).

La resina adicional puede incluir cualquiera de una variedad de resinas formadoras de películas termoplásticas y/o termoendurecibles conocidas en la técnica. El término “termoendurecible” se refiere a resinas que “endurecen” de forma irreversible al curar o reticular, en donde las cadenas poliméricas de las resinas se unen mediante enlaces covalentes. Una vez curada o reticulada, una resina termoendurecible no se fundirá con la aplicación de calor y es insoluble en solventes. Como se indicó, la resina formadora de película también puede incluir una resina formadora de película termoplástica. El término “termoplástico” se refiere a resinas que no están unidas por enlaces covalentes y, de esta manera, pueden experimentar flujo de líquido al calentarse y pueden ser solubles en ciertos solventes.

Los ejemplos de resinas adicionales adecuadas no limitantes incluyen poliuretanos, poliésteres tales como polioles de poliéster, poliamidas, poliéteres, polisiloxanos, fluoropolímeros, polisulfuros, politioéteres, poliureas, resinas (met)acrílicas, resinas epoxi, resinas vinílicas, y sus combinaciones. Las resinas adicionales también pueden incluir resinas en partículas y no en partículas.

La resina adicional puede tener cualquiera de una variedad de grupos funcionales reactivos que incluyen, pero sin limitarse a, grupos de ácido carboxílico, grupos amina, grupos epóxido, grupos hidroxilo, grupos tiol, grupos carbamato, grupos amida, grupos urea, grupos isocianato (incluidos los grupos isocianato bloqueados), grupos (met)acrilato y sus combinaciones. Las composiciones de recubrimiento termoendurecibles comprenden típicamente un reticulante que se puede seleccionar de cualquiera de los reticulantes conocidos en la técnica para reaccionar con la funcionalidad de las resinas usadas en las composiciones de recubrimiento. Alternativamente, puede usarse una resina formadora de película termoendurecible que tenga grupos funcionales que sean reactivos entre sí; de esta manera, tales resinas termoendurecibles son autorreticulables.

La composición de recubrimiento que forma la primera capa de base puede incluir además uno o más reticulantes

adicionales distintos del poliisocianato libre. Como se usa en la presente descripción, un "agente de reticulación", "reticulante" y términos similares se refieren a una molécula que comprende dos o más grupos funcionales que son reactivos con otros grupos funcionales y que es capaz de unir dos o más monómeros o moléculas de polímero a través de enlaces químicos. Los ejemplos de reticulantes adicionales no limitantes incluyen polihidrazidas, carbodiimidas, polioles, resinas fenólicas, resinas epoxi, resinas de beta-hidroxi (alquil) amida, resinas de hidroxi (alquil) urea, oxazolina, resinas de carbamato alquilado, (met)acrilatos, isocianatos, isocianatos bloqueados, poliácidos, anhídridos, materiales con función ácido organometálico, poliaminas, poliamidas, aminoplastos, aziridinas y sus combinaciones. Por ejemplo, la composición de recubrimiento que forma la primera capa de recubrimiento puede comprender además una resina de aminoplasto tal como una resina de melamina-formaldehído. Las composiciones de recubrimiento de la presente invención también pueden estar libres de una cualquiera o de todas las resinas formadoras de película y/o reticulantes adicionales, por ejemplo, estar libres de polihidrazidas.

La composición de recubrimiento que forma la primera capa de base también puede incluir otros materiales adicionales tales como un colorante. Como se usa en la presente descripción, "colorante" se refiere a cualquier sustancia que imparte color y/u otra opacidad y/u otro efecto visual a la composición. El colorante se puede adicionar al recubrimiento en cualquier forma adecuada, como partículas discretas, dispersiones, soluciones y/o escamas. Puede usarse un solo colorante o una mezcla de dos o más colorantes en los recubrimientos de la presente invención.

Los ejemplos de colorantes incluyen pigmentos (orgánicos o inorgánicos), colorantes, y tintes, como los usados en la industria de la pintura y/o enumerados en la Dry Color Manufacturers Association (DCMA), así como también composiciones de efectos especiales. Un colorante puede incluir, por ejemplo, un polvo sólido finamente dividido que es insoluble, pero humectable, en las condiciones de uso. Un colorante puede ser orgánico o inorgánico y puede ser aglomerado o no aglomerado. Los colorantes pueden incorporarse en la composición de recubrimiento mediante el uso de un vehículo para triturar, tal como un vehículo para triturar acrílico, cuyo uso será familiar para un experto en la técnica.

Los ejemplos de pigmentos y/o composiciones de pigmentos incluyen, pero no se limitan a, pigmento crudo de carbazol dioxazina, azo, monoazo, diazo, naftol AS, tipo de sal (escamas), bencimidazolona, isoindolinona, isoindolina y ftalocianina policíclica, quinacridona, perileno, perinona, dicetopirrolo pirrol, tioíndigo, antraquinona, indantrona, antrapirimidina, flavantrona, piratrona, antantrona, dioxazina, triarilcarbonio, pigmentos de quinoftalona, diceto pirrolo rojo pirrol ("rojo DPPBO"), dióxido de titanio, hollín y mezclas de los mismos. Los términos "pigmento" y "relleno de color" pueden usarse indistintamente.

Los ejemplos de colorantes incluyen, pero no se limitan a, aquellos que son de base solvente y/o acuosa, tales como ftalo verde o azul, óxido de hierro, y vanadato de bismuto.

Los ejemplos de tintes incluyen, pero no se limitan a, pigmentos dispersos en portadores a base de agua o miscibles en agua tales como AQUA-CHEM 896 disponible comercialmente en Degussa, Inc., CHARISMA COLORANTS y MAXITONER INDUSTRIAL COLORANTS comercialmente disponibles en Accurate Dispersions Division de Eastman Chemical, Inc.

El colorante que puede usarse con la composición de recubrimiento que forma la primera capa de base comprende además una composición o pigmento de efecto especial. Como se usa en la presente descripción, una "composición o pigmento de efectos especiales" se refiere a una composición o pigmento que interactúa con la luz visible para proporcionar un efecto de apariencia diferente o además de un color continuo que no cambia. Ejemplos de composiciones y pigmentos de efectos especiales incluyen aquellos que producen uno o más efectos de apariencia tales como reflectancia, perlescencia, brillo metálico, textura, fosforescencia, fluorescencia, fotocromismo, fotosensibilidad, termocromismo, goniocromismo, y/o cambio de color. Los ejemplos de composiciones de efectos especiales no limitantes pueden incluir mica recubierta transparente y/o mica sintética, sílice recubierta, alúmina recubierta, escamas de aluminio, un pigmento de cristal líquido transparente, un recubrimiento de cristal líquido, y sus combinaciones.

Otros ejemplos de materiales adicionales no limitantes que pueden usarse opcionalmente con la composición de recubrimiento que forma la primera capa de base incluyen plastificantes, partículas resistentes a la abrasión, antioxidantes, estabilizadores de luz de amina impedida, absorbentes y estabilizadores de luz UV, tensioactivos, agentes de control de flujo y superficie, agentes tixotrópicos, catalizadores, inhibidores de reacción y otros auxiliares habituales.

Se aprecia que los componentes de la primera composición de recubrimiento descrita en la presente descripción se dispersan en un medio acuoso. Como se usa en la presente, un "medio acuoso" se refiere a un medio líquido que comprende más de 50 % en peso de agua, basado en el peso total del medio líquido. Dichos medios líquidos acuosos pueden comprender, por ejemplo, al menos 60 % en peso de agua, o al menos 70 % en peso de agua, o al menos 80 % en peso de agua, o al menos 90 % en peso de agua, o al menos 95 % en peso de agua, o 100 % en peso de agua, basado en el peso total del medio líquido. Los solventes que, si están presentes, constituyen menos del 50 % en peso del medio líquido incluyen solventes orgánicos. Ejemplos de solventes orgánicos adecuados no limitantes

incluyen solventes orgánicos polares, por ejemplo, solventes orgánicos próticos tales como glicoles, glicol éter alcoholes, alcoholes, cetonas volátiles, glicol diéteres, ésteres, y diésteres. Otros ejemplos de solventes orgánicos no limitantes incluyen hidrocarburos aromáticos y alifáticos.

La primera composición de recubrimiento puede aplicarse directa o indirectamente sobre al menos una porción del sustrato por cualquier medio estándar en la técnica, tal como pulverización, pulverización electrostática, inmersión, laminación, cepillado, y similares.

La primera composición de recubrimiento puede aplicarse a una amplia variedad de sustratos conocidos en la industria de los recubrimientos. Por ejemplo, la composición de recubrimiento puede aplicarse a sustratos de automóviles, sustratos industriales, aeronaves y sustratos y componentes de aeronaves, sustratos de empaque, suelos y muebles de madera, prendas de vestir, productos electrónicos, que incluyen carcasas y placas de circuitos, vidrio y transparencias, equipos deportivos, que incluyen pelotas de golf, y similares. Estos sustratos pueden ser, por ejemplo, metálicos o no metálicos. Los sustratos metálicos incluyen, pero no se limitan a, estaño, acero (que incluye acero electrogalvanizado, acero laminado en frío, acero galvanizado por inmersión en caliente, entre otros), aluminio, aleaciones de aluminio, aleaciones de zinc-aluminio, acero recubierto con una aleación de zinc-aluminio, y acero laminado en aluminio. Los sustratos no metálicos incluyen polimérico, plástico, poliéster, poliolefina, poliamida, celulósico, poliestireno, poliacrílico, poli(naftalato de etileno), polipropileno, polietileno, nailon, EVOH, ácido poliláctico, otros sustratos poliméricos “verdes”, poli(etilentereftalato) (PET), policarbonato, policarbonato acrilobutadieno estireno (PC/ABS), poliamida, madera, chapa, compuesto de madera, tablero de partículas, tablero de fibra de densidad media, cemento, piedra, vidrio, papel, cartón, textiles, cuero, tanto sintético como natural, y similares. El sustrato puede ser uno que ya haya sido tratado de alguna manera, como para impartir un efecto visual y/o de color, un pretratamiento protector u otra capa de recubrimiento, y similares.

Los recubrimientos de la presente invención son particularmente beneficiosos cuando se aplican a un sustrato metálico. Por ejemplo, los recubrimientos de la presente invención son particularmente beneficiosos cuando se aplican a sustratos metálicos que se usan para fabricar vehículos automotores, tales como automóviles, camiones, y tractores.

Después de aplicar la primera composición de recubrimiento, la segunda composición de recubrimiento puede aplicarse directamente sobre al menos una porción de la primera composición de recubrimiento como un proceso húmedo sobre húmedo (es decir, antes de la deshidratación de la primera composición de recubrimiento), o de la segunda composición de recubrimiento puede aplicarse después de que se haya deshidratado la primera composición de recubrimiento. La segunda composición de recubrimiento puede aplicarse por cualquier medio estándar en la técnica, tal como pulverización, pulverización electrostática, inmersión, laminación, cepillado, y similares.

La segunda composición de recubrimiento que forma la segunda capa de base comprende las partículas de núcleo y envoltura poliméricas con función ácido carboxílico descritas anteriormente. Se aprecia que las partículas de núcleo y envoltura poliméricas con función ácido carboxílico se obtienen a partir de los materiales previamente descritos e incluyen cualquiera de las características descritas previamente con respecto a las partículas de núcleo y envoltura poliméricas con función ácido carboxílico.

Las partículas de núcleo y envoltura poliméricas con función ácido carboxílico de la segunda composición de recubrimiento pueden comprender más de 20 % en peso, más de 25 % en peso o más de 30 % en peso, basado en el peso total de sólidos de la resina de la composición de recubrimiento que forma la segunda capa de base. Las partículas de núcleo y envoltura poliméricas con función ácido carboxílico de la segunda composición de recubrimiento también pueden comprender hasta 60 % en peso, hasta 50 % en peso o hasta 45 % en peso, basado en el peso total de sólidos de la resina de la composición de recubrimiento que forma la segunda capa de base. Las partículas de núcleo y envoltura poliméricas con función ácido carboxílico de la segunda composición de recubrimiento pueden comprender además una cantidad dentro de un intervalo tal como, por ejemplo, de 20 % en peso a 60 % en peso, o de 25 % en peso a 50 % en peso, o de 30 % en peso a 45 % en peso, basado en el peso total de sólidos de la resina de la composición de recubrimiento que forma la segunda capa de base.

La segunda composición de recubrimiento puede incluir además componentes adicionales. Por ejemplo, la segunda composición de recubrimiento puede comprender además partículas de núcleo y envoltura con función hidroxilo. Las partículas de núcleo y envoltura poliméricas con función hidroxilo se obtienen a partir de los materiales previamente descritos e incluyen cualquiera de las características descritas previamente con respecto a las partículas de núcleo y envoltura poliméricas con función hidroxilo de la primera composición de recubrimiento. La segunda composición de recubrimiento comprende además cualquiera de las resinas, reticulantes, colorantes y/u otros materiales opcionales adicionales descritos anteriormente. Por ejemplo, la segunda composición de recubrimiento puede comprender además un poliisocianato libre y/o un aminoplasto tal como una resina de melamina-formaldehído. Alternativamente, la segunda composición de recubrimiento puede estar libre de cualquiera o de todos los componentes adicionales descritos previamente, tales como estar libre de poliisocianato libre o libre de un aminoplasto tal como una resina de melamina-formaldehído o libre de polihidrazidas. Se aprecia que los componentes de la segunda composición de recubrimiento descrita en la presente descripción están dispersos en

un medio acuoso.

La segunda composición de recubrimiento comprende además componentes que formen una composición de un componente. Una composición de un componente también se denomina sistema de un solo paquete o un 1K. Como se usa en la presente, una "composición de un componente" se refiere a una composición en donde todos los componentes del recubrimiento se mantienen en el mismo contenedor después de la fabricación, durante el almacenamiento, etc. Por el contrario, una composición de múltiples componentes, como una composición de dos componentes ("2K") o más, tiene al menos dos componentes que se mantienen en un contenedor diferente después de la fabricación, durante el almacenamiento, etc. antes de la aplicación y formación del recubrimiento sobre un sustrato. Por tanto, la segunda composición de recubrimiento puede estar libre de componentes que se usan típicamente para formar una composición de múltiples componentes, tal como por ejemplo estar libre de poliisocianatos libres. Se aprecia que la primera composición de recubrimiento contiene poliisocianatos libres y es una composición de múltiples componentes, tal como una composición de dos componentes ("2K").

Una composición de un componente se cura típicamente a temperaturas elevadas, tales como durante 1 a 30 minutos a aproximadamente 250 °F a aproximadamente 450 °F (121 °C a 232 °C). Sin embargo, se encontró que la segunda composición de recubrimiento puede ser una composición de un componente pero que se cura a temperaturas más bajas debido a la composición de la primera capa de recubrimiento y la capa de acabado.

Como se describió anteriormente, la primera composición de recubrimiento puede aplicarse directa o indirectamente sobre al menos una porción del sustrato, seguida de la segunda composición de recubrimiento que se aplica directamente antes o después de deshidratar la primera composición de recubrimiento. Cuando la segunda composición de recubrimiento se aplica antes de que la primera composición de recubrimiento se deshidrate, la primera y la segunda composición de recubrimiento pueden deshidratarse simultáneamente a temperatura ambiente (por ejemplo, 20 °C) a 90 °C, o de temperatura ambiente a 80 °C, o de temperatura ambiente a 70 °C, o de temperatura ambiente a 60 °C, o de 40 °C a 80 °C, o de 40 °C a 70 °C. Las composiciones de recubrimiento pueden deshidratarse a las temperaturas anteriores durante un período de tiempo de menos de 2 minutos o menos de 1 minuto. El período de tiempo para deshidratar la composición de recubrimiento es el período de tiempo designado para la deshidratación y no incluye el tiempo que se tarda en transferir y someter la composición de recubrimiento a otra etapa, como una etapa de curado.

La segunda composición de capa de base también se puede aplicar directamente sobre al menos una porción de la primera capa de base que se ha deshidratado como se describió anteriormente. La segunda composición de capa de base puede deshidratarse a temperatura ambiente (por ejemplo, 20 °C) a 90 °C, o de temperatura ambiente a 80 °C, o de temperatura ambiente a 70 °C, o de temperatura ambiente a 60 °C, o de 40 °C a 80 ° C, o de 40 °C a 70 °C. Las composiciones de recubrimiento pueden deshidratarse a las temperaturas anteriores durante un período de tiempo de menos de 2 minutos, o menos de 1 minuto.

La primera y la segunda capas base tomadas juntas después de la deshidratación pueden tener un alto contenido de sólidos. Por ejemplo, la primera y la segunda capas base tomadas juntas después de la deshidratación pueden comprender un contenido de sólidos de al menos 80 % en peso, basado en el peso total de la primera y la segunda capas base.

Después de deshidratar la segunda composición de recubrimiento, las capas base pueden curarse a temperaturas de menos de 120 °C, o menos de 100 °C o menos de 80 °C. Los términos "curable", "curado" y similares, significan que al menos una porción de los materiales resinosos en una composición, están reticulados o son reticulables. El curado o el grado de curado puede determinarse mediante un análisis térmico mecánico dinámico (DMTA) mediante el uso de un analizador de polímeros DMTA de los Laboratorios MK III, realizado bajo nitrógeno. El grado de curado puede ser, por ejemplo, al menos el 10 %, tal como al menos el 30 %, tal como al menos el 50 %, tal como al menos el 70 %, o al menos el 90 % de reticulación completa determinada por el análisis mencionado anteriormente.

Se encontró que los recubrimientos de la presente invención pueden formarse a temperaturas de deshidratación/curado más bajas que las requeridas típicamente en otros recubrimientos comúnmente aplicados a los sustratos de automóviles. Como tales, los recubrimientos de la presente invención ayudan a reducir los costos y acelerar el proceso de recubrimiento general.

El recubrimiento de múltiples capas comprende además una capa de acabado que se aplica directamente sobre al menos una porción de la segunda capa de base antes o después de curar las capas de base. La capa de acabado se forma a partir de una composición de recubrimiento que comprende una resina formadora de película y un poliisocianato libre reactivo con la resina formadora de película. Se aprecia que la primera composición de recubrimiento contiene poliisocianatos libres y es una composición de múltiples componentes, tal como una composición de dos componentes ("2K").

La resina formadora de película, por ejemplo, puede incluir cualquiera de las resinas en películas descritas anteriormente. Por ejemplo, la resina formadora de película puede comprender una resina formadora de película basada en poliol. Los ejemplos de resinas formadoras de película no limitantes también pueden incluir las resinas

formadoras de película disponibles en el producto disponible comercialmente de PPG Industries, Inc. bajo los nombres comerciales CERAMICLEAR®.

Se aprecia que pueden usarse uno o más, tales como al menos dos poliisocianatos libres diferentes, en la composición de recubrimiento que forma la capa de acabado. De acuerdo con la presente invención, al menos uno de los poliisocianatos libres que forman la composición de recubrimiento de la capa de acabado tiene un peso molecular promedio en peso de menos de 600 g/mol. Una cantidad de poliisocianato libre que tiene un peso molecular promedio en peso de menos de 600 g/mol en la composición de recubrimiento que forma la capa de acabado es mayor que 5 % en peso, o mayor que 5,5 % en peso, o mayor que 6 % en peso, o mayor de 6,5 % en peso, o al menos 7 % en peso, basado en el total de sólidos de la resina de la composición de recubrimiento que forma la capa de acabado.

El peso molecular promedio en peso se determina mediante la cromatografía de filtración en gel con relación a los patrones de poliestireno lineal de 800 a 900 000 Da mediante el uso de un módulo de separación Waters 2695 con un refractómetro diferencial Waters 2414 (detector RI). Se usa el tetrahidrofurano (THF) como el eluyente a un régimen de flujo de 1 ml min-1, y se usaron dos columnas PLgel Mixed-C (300×7,5 mm) para la separación a temperatura ambiente.

El(los) poliisocianato(s) libre(s) usado(s) en la composición que forma la capa de acabado pueden comprender además más del 30 % en peso, o más del 35 % en peso, de un dímero de uretdiona, basado en el peso total de sólidos de la resina de todo el poliisocianato libre en la composición de recubrimiento que forma la capa de acabado. El(los) poliisocianato(s) libre(s) usado(s) en la composición que forma la capa de acabado pueden comprender además hasta el 50 % en peso, o hasta el 45 % en peso, o hasta el 40 % en peso, de un dímero de uretdiona, basado en el peso total de sólidos de la resina de todo el poliisocianato libre en la composición de recubrimiento que forma la capa de acabado. El(los) poliisocianato(s) libre(s) usado(s) en la composición que forma la capa de acabado pueden comprender además una cantidad dentro de un intervalo de 30 % en peso a 50 % en peso, o de 35 % en peso a 45 % en peso, de un dímero de uretdiona, basado en el peso total de los sólidos de la resina de todo el poliisocianato libre en la composición de recubrimiento que forma la capa de acabado.

La cantidad de dímero de uretdiona se determina mediante la cromatografía de filtración en gel descrita anteriormente.

Se encontró que las cantidades descritas anteriormente de poliisocianatos libres que tienen un peso molecular promedio en peso de menos de 600 g/mol y las cantidades de poliisocianato a base de dímero de uretdiona usadas para formar la capa de acabado pueden proporcionar propiedades mejoradas a la capa de acabado y al recubrimiento de múltiples capas. Por ejemplo, se encontró que la capa de acabado que comprende los poliisocianatos descritos anteriormente proporciona una resistencia mejorada a la humedad.

La capa de acabado usada con el recubrimiento de múltiples capas de la presente invención puede ser una capa de acabado transparente. Como se usa en la presente, una “capa de recubrimiento transparente” se refiere a una capa de recubrimiento que es al menos sustancialmente transparente o completamente transparente. El término “sustancialmente transparente” se refiere a un recubrimiento, en donde una superficie más allá del recubrimiento es al menos parcialmente visible a simple vista cuando se ve a través del recubrimiento. El término “completamente transparente” se refiere a un recubrimiento, en donde una superficie más allá del recubrimiento es completamente visible a simple vista cuando se ve a través del recubrimiento. Se aprecia que la capa de acabado transparente puede comprender colorantes, tales como pigmentos, siempre y cuando los colorantes no interfieran con la transparencia deseada de la capa de acabado transparente. Alternativamente, la capa de acabado transparente está libre de colorantes como pigmentos (es decir, no pigmentada).

Como se indica, la capa de acabado puede curarse simultáneamente con la primera y segunda capas de base. Por ejemplo, la capa de acabado y las capas de base pueden curarse simultáneamente a temperaturas de menos de 120 °C, o menos de 100 °C, o menos de 80 °C.

El recubrimiento de múltiples capas de acuerdo con la presente invención también puede comprender otras capas opcionales que incluyen, pero sin limitarse a, capas de base adicionales así como también una capa de recubrimiento de imprimación como se indicó anteriormente. Como se usa en la presente descripción, una “capa de recubrimiento de imprimación” se refiere a una subcapa que puede depositarse sobre un sustrato para preparar la superficie para la aplicación de un sistema de recubrimiento protector o decorativo. La capa de recubrimiento de imprimación se puede formar sobre al menos una porción del sustrato y la primera o segunda capa de base se puede formar sobre al menos una porción de la capa de recubrimiento de imprimación. Además, las capas de base adicionales se pueden preparar a partir de cualquiera de las partículas de núcleo y envoltura y otros materiales descritos anteriormente. Las capas de base adicionales pueden aplicarse, por ejemplo, sobre la primera o la segunda capa de base antes de aplicar la capa de acabado.

La capa de recubrimiento de imprimación usada opcionalmente con el recubrimiento de múltiples capas de la presente invención puede formarse a partir de una composición de recubrimiento que comprende una resina

formadora de película, como una resina de base catiónica, una resina de base aniónica y/o cualquiera de las resinas formadoras de películas adicionales descritas anteriormente. La composición de recubrimiento usada para formar la composición de recubrimiento de imprimación también puede incluir los reticulantes, colorantes y otros materiales opcionales descritos anteriormente.

Adicionalmente, la composición de recubrimiento de imprimación puede incluir un inhibidor de la corrosión. Como se usa en la presente descripción, un "inhibidor de la corrosión" se refiere a un componente tal como un material, sustancia, compuesto, o complejo que reduce la velocidad o severidad de la corrosión de una superficie en un sustrato de metal o aleación de metal. El inhibidor de la corrosión puede incluir, pero sin limitarse a, un componente de metal alcalino, un componente de metal alcalinotérreo, un componente de metal de transición, o sus combinaciones. El término "metal alcalino" se refiere a un elemento del Grupo 1 (International Union of Pure and Applied Chemistry (IUPAC)) de la tabla periódica de elementos químicos e incluye, por ejemplo, cesio (Cs), francio (Fr), litio (Li), potasio (K), rubidio (Rb), y sodio (Na). El término "metal alcalinotérreo" se refiere a un elemento del Grupo 2 (IUPAC) de la tabla periódica de los elementos químicos e incluye, por ejemplo, bario (Ba), berilio (Be), calcio (Ca), magnesio (Mg), y estroncio (Sr). El término "metal de transición" se refiere a un elemento de los Grupos 3 al 12 (IUPAC) de la tabla periódica de los elementos químicos e incluye, por ejemplo, titanio (Ti), cromo (Cr) y zinc (Zn), entre varios otros.

Ejemplos de componentes inorgánicos específicos no limitantes que actúan como inhibidores de la corrosión incluyen óxido de magnesio, hidróxido de magnesio, carbonato de magnesio, fosfato de magnesio, silicato de magnesio, óxido de zinc, hidróxido de zinc, carbonato de zinc, fosfato de zinc, silicato de zinc, polvo de zinc, y sus combinaciones.

Como se indica, la composición de recubrimiento de imprimación se puede depositar directamente sobre al menos una porción de un sustrato antes de la aplicación de la primera o segunda composición de capa de base y puede deshidratarse y/o curarse para formar la capa de recubrimiento de imprimación. La composición de recubrimiento de imprimación de la presente invención se puede aplicar por cualquier medio estándar en la técnica, tal como electrorrecubrimiento, pulverización, pulverización electrostática, inmersión, laminado, cepillado y similares. Una vez que la composición de recubrimiento de imprimación se aplica a al menos una porción del sustrato, la composición se puede deshidratar y/o curar para formar la capa de recubrimiento de imprimación. La composición de recubrimiento de imprimación se puede deshidratar y/o curar, por ejemplo, a una temperatura de 175 °C a 205 °C para formar la capa de recubrimiento de imprimación.

Se encontró que los recubrimientos de múltiples capas de la presente invención se pueden formar a temperaturas de deshidratación/curado más bajas que las requeridas típicamente en otros recubrimientos comúnmente aplicados a sustratos de automóviles. Como tales, los recubrimientos de múltiples capas de la presente invención ayudan a reducir costos, eliminan la cantidad de equipo de recubrimiento, y aceleran el proceso de recubrimiento general.

La presente invención también está dirigida a un proceso de preparación de un recubrimiento de múltiples capas. El proceso incluye: formar una primera capa de base sobre al menos una porción de un sustrato al depositar una primera composición de recubrimiento sobre al menos una porción del sustrato; y formar una segunda capa de base sobre al menos una porción de la primera capa de base al depositar una segunda composición de recubrimiento directamente sobre al menos una porción de: (1) la primera capa de base después de que se haya deshidratado la primera composición de recubrimiento; o (2) la primera composición de recubrimiento antes de que se deshidrate la primera composición de capa de base. Las composiciones de capa de base primera y segunda pueden deshidratarse por separado o simultáneamente y luego curarse como se describió anteriormente. Se forma una capa de acabado sobre al menos una porción de la segunda capa de base al depositar una composición de capa de acabado directamente sobre al menos una parte de la segunda capa de base. Las capas de base y la capa de acabado pueden curarse simultáneamente o por separado.

El sustrato puede comprender opcionalmente una capa de recubrimiento de imprimación y la primera capa de base se aplica sobre al menos una porción de la capa de recubrimiento de imprimación al depositar una primera composición de capa de base directamente sobre al menos una porción de la capa de recubrimiento de imprimación. La capa de recubrimiento de imprimación puede formarse al depositar una composición de recubrimiento de imprimación, tal como electrodepositar una composición de recubrimiento electrodepositable, sobre al menos una porción del sustrato antes de depositar la primera composición de capa de base.

Los recubrimientos de múltiples capas se pueden aplicar a cualquier tipo de sustrato como se describió anteriormente, tal como por ejemplo a partes de automóviles en una planta de ensamble de automóviles. En algunos ejemplos, durante la aplicación del recubrimiento de múltiples capas en una planta de ensamble de automóviles, un sustrato metálico se pasa, opcionalmente, primero a una estación de electrodeposición donde la composición de recubrimiento de imprimación se electrodeposita sobre el sustrato metálico y se deshidrata y/o cura. La primera composición de capa de base se aplica luego directamente sobre la capa de recubrimiento electrodepositada o, alternativamente, se aplica directamente sobre al menos una porción del sustrato en una zona de capa base que comprende una o más estaciones de recubrimiento. La zona de la capa base se encuentra ubicada, aguas abajo de y adyacente al horno de electrodeposición. La primera estación de capa base tiene uno o más aplicadores

convencionales, por ejemplo, aplicadores de campana o pistola, conectados a o en comunicación de flujo con una fuente de la primera composición de capa de base. La primera composición de capa de base puede aplicarse, por ejemplo, pulverizada, sobre el sustrato mediante uno o más aplicadores en la estación de la primera capa base en uno o más pases de pulverización para formar una primera capa de base sobre el sustrato.

La primera capa base se puede deshidratar con un dispositivo de secado convencional, tal como un horno, ubicado aguas abajo y/o adyacente a la segunda estación de recubrimiento y/o la primera estación de recubrimiento. Después de aplicar la segunda composición de capa de base, la segunda capa de base puede deshidratarse por separado si la primera capa de base se ha deshidratado previamente. Alternativamente, cuando la segunda composición de capa de base se aplica húmedo sobre húmedo a la primera composición de capa de base, ambas composiciones de capa de base pueden deshidratarse simultáneamente. A continuación, las capas de base se pueden curar mediante el uso de un horno.

Después que la primera composición de capa de base y la segunda composición de capa de base se hayan deshidratado y/o curado, la capa de acabado se aplica sobre la(s) capa(s) de base en una estación de capa de acabado. La estación del acabado incluye uno o más aplicadores convencionales, por ejemplo, aplicadores de campana, conectados a y en comunicación de flujo con una fuente de la composición de capa de acabado. Un horno está ubicado aguas abajo y/o adyacente a la estación de la capa de acabado para deshidratar y/o curar la composición de capa de acabado por separado o simultáneamente con las capas base.

Un ejemplo no limitante de una planta de ensamble de automóviles para aplicar un recubrimiento de múltiples capas se describe en la patente de Estados Unidos núm. 8,846,156 en columna. 3 línea 1 a columna. 4 línea 43 y figura 1.

Los siguientes ejemplos se presentan para demostrar los principios generales de la invención. La invención no se debe considerar como limitada a los ejemplos específicos presentados. Todas las partes y porcentajes en los ejemplos son en peso a menos que se indique de otra forma.

Ejemplo 1

Preparación de una composición de capa de base

Se preparó una composición de capa de base gris de acuerdo con la presente invención a partir de los componentes enumerados en la Tabla 1.

Tabla 1

Componentes	Partes en peso del componente
Dispersión de poliuretano-acrílico[1]	102,87
látex acrílico A[2]	128,41
Byk 348 [3]	0,26
Byk 032 [4]	1,60
Surfynol® 104E[5]	3,47
DMEA al 50 %[6]	1,59
Espíritus minerales[7]	2,60
Tinte blanco[8]	27,63
Tinte negro[9]	17,63
Tinte amarillo[10]	7,86
Diol de uretano[11]	5,22
Dowanol PnB[12]	2,60
2-etilhexanol	6,08
DMEA al 50 %[6]	1,13
Byketol® WS[13]	6,73
Resimene® HM2608[14]	7,02
Cymel® 1158[15]	4,27
Agua desionizada	27,21

[1]La dispersión de poliuretano-acrílico hecha de 9,73 % en peso de ácido adípico, 11,30 % en peso de ácido isoftálico, 2,15 % en peso de anhídrido maleico, 21,66 % en peso de 1, 6-hexanodiol, 5,95 % en peso de ácido dimetilolpropiónico, 1,0 % en peso de butanodiol, 16,07 % en peso de diisocianato de isoforona, 26,65 % en peso de acrilato de butilo, 2,74 % en peso de metacrilato de hidroxipropilo y 2,74 % en peso de dimetacrilato de etilenglicol, con un contenido de sólidos de 45 % en peso en agua desionizada.

[2] El látex acrílico A es un látex polimérico de tipo núcleo y envoltura en el que: el núcleo está hecho de 65,1 % en peso de metacrilato de metilo, 27,1 % en peso de acrilato de butilo, 5,3 % en peso de metacrilato de hidroxietilo, 2,4 % en peso de dimetacrilato de etilenglicol, 0,1 % en peso de ácido metacrilato; y la envoltura está hecha de 36,4 % en peso de acrilato de butilo, 22,7 % en peso de ácido metacrilato, 16,7 % en peso de metacrilato de metilo y 24,2 % en peso de acrilato de hidroxietilo, la relación en peso de la envoltura/núcleo es 87/13. El látex polimérico de núcleo y envoltura tiene un contenido de sólidos de 25 % en peso en agua desionizada.
[3]Surfactante de silicona, disponible comercialmente en Byk Chemie.
[4]Antiespumante, disponible comercialmente de Byk Chemie.
[5]Surfactante, disponible comercialmente en Air Products and Chemicals, Inc.
[6]Solución acuosa de dimetiletanolamina al 50 %.
[7]Solvente, disponible comercialmente en Shell Chemical Co.
[8]Pasta de tinte blanco formada a partir de TiO2 al 61 % disperso en una mezcla polimérica acrílica al 9 % que tiene un contenido de sólidos de 70 % en peso.
[9]Pasta de tinte negro formada a partir de negro de humo al 6 % disperso en polímero acrílico al 18 % y que tiene un contenido de sólidos de 24 % en peso.
[10]Pasta de tinte amarilla formada a partir de Mapico Yellow 1050A al 25 % disperso en polímero acrílico al 21 % y que tiene un contenido de sólidos de 46 % en peso.
[11]Diol de poliuretano preparado por reacción de 1 mol de Jeffamine D-400 (de Huntsman Chemical Co.) con 2 moles de carbonato de etileno a 130 °C como se describió en el Ejemplo A de la patente de Estados Unidos Núm. 7,288,595.
[12]Éter n-butílico de propilenglicol, disponible comercialmente en Dow Chemical Co.
[13]Aditivo de superficie sin silicona, disponible comercialmente de Cytec.
[14]Resina de melamina formaldehído, disponible en ineos.
[15]Agente de reticulación de melamina-formaldehído butilado, disponible de Allnex.

Los componentes enumerados en la Tabla 1 se añadieron lentamente a un recipiente con agitador/mezclador durante el mezclado. La composición de recubrimiento final tenía un pH de 9,1, un contenido de sólidos de recubrimiento de 32 % en peso y una viscosidad de 90 cp medida por el viscosímetro BYK CAP 2000+ con husillo #4 a una velocidad de cizallamiento de 1000 s^{-1} y 20 °C.

Ejemplo 2

Preparación de una composición de capa de base

Se preparó una composición de capa de base gris de acuerdo con la presente invención a partir de los componentes enumerados en la Tabla 2.

Tabla 2

Componentes	Partes en peso del componente
Dispersión de poliuretano-acrílico[1]	102,87
látex acrílico A[2]	37,47
Byk 348 [3]	0,26
Byk 032 [4]	1,60
Surfynol® 104E[5]	3,47
DMEA al 50 %[6]	1,59
Espíritus minerales[7]	2,60
Tinte blanco[8]	27,63
Tinte negro[9]	17,63
Tinte amarillo[10]	7,86
Diol de uretano[11]	5,22
Dowanol PnB[12]	2,60
2-etilhexanol	6,08
DMEA al 50 %[6]	113
Byketol® WS[13]	6,73
Resimene® HM2608[14]	7,02
Cymel® 1158[15]	4,27
Agua Desionizada	27,21

Los componentes enumerados en la Tabla 2 se añadieron lentamente a un recipiente con agitador/mezclador

durante el mezclado. La composición de recubrimiento final tenía un pH de 9,1, un contenido de sólidos de recubrimiento de 32 % en peso y una viscosidad de 90 cp medida por el viscosímetro BYK CAP 2000+ con husillo #4 a una velocidad de cizallamiento de 1000 s^{-1} y 20 °C.

Ejemplo 3

Preparación de una composición de capa de base

Se preparó una composición de capa de base gris de acuerdo con la presente invención a partir de los componentes enumerados en la Tabla 3.

Tabla 3

Componentes	Partes en peso del componente
Dispersión de poliuretano-acrílico[1]	102,87
látex acrílico B [16]	37,47
Byk 348 [3]	0,26
Byk 032 [4]	1,60
Surfynol® 104E[5]	3,47
DMEA al 50 %[6]	1,59
Espíritus minerales[7]	2,60
Tinte blanco[8]	27,63
Tinte negro[9]	17,63
Tinte amarillo[10]	7,86
Diol de uretano[11]	5,22
Dowanol PnB[12]	2,60
2-etilhexanol	6,08
DMEA al 50 %[6]	1,13
Byketol® WS[13]	6,73
Resimene® HM2608[14]	7,02
Cymel® 1158[15]	4,27
Agua Desionizada	27,21

[16] El látex acrílico B es un látex polimérico tipo núcleo y envoltura en el que: el núcleo está hecho de 65,8 % en peso de metacrilato de metilo, 26,5 % en peso de acrilato de butilo, 2,4 % en peso de metacrilato de hidroxietilo, 2,4 % en peso de dimetacrilato de etilenglicol, 2,9 % en peso de acrilamida; y la envoltura está hecha de 36,4 % en peso de acrilato de butilo, 22,7 % en peso de ácido metacrilato, 16,7 % en peso de metacrilato de metilo y 24,2 % en peso de metacrilato de hidroxietilo. La relación en peso de envoltura: núcleo es 87:13 y el látex polimérico de tipo núcleo y envoltura tiene un contenido de sólidos de 25 % en peso en agua desionizada.

Los componentes enumerados en la Tabla 3 se añadieron lentamente a un recipiente con agitador/mezclador durante el mezclado. La composición de recubrimiento final tenía un pH de 9,1, un contenido de sólidos de recubrimiento de 32 % en peso y una viscosidad de 90 cp medida por el viscosímetro BYK CAP 2000+ con husillo #4 a una velocidad de cizallamiento de 1000 s^{-1} y 20 °C.

Ejemplo 4

Preparación de una composición de capa de base

Se preparó una composición de capa de base de plata de acuerdo con la presente invención a partir de los componentes enumerados en la Tabla 4.

Tabla 4

Componentes	Partes en peso del componente
Dispersión de poliuretano-acrílico[17]	127,0
látex acrílico A[2]	158,0
Byk 348 [3]	0,23
Byk 032 [4]	1,96

Surfynol® 104E[5]	5,04
DMEA al 50 %[6]	2,50
Butylglykol[18]	5,20
Silver ultra® 6704[19]	9,55
Pasta de aluminio TCR3070A[20]	12,94
Solución pasiva de aluminio[21]	8,44
Acematt® TS100 [22]	1,06
Dowanol PnB[12]	3,0
2-etilhexanol	14,0
DMEA al 50 %[6]	1,13
Resimene® HM2608[14]	11,1
Agua desionizada	100,21

[17]La dispersión de poliuretano-acrílico hecha de 7,7 % en peso de éter de politetrametilenglicol 1000, 1,5 % en peso de ácido dimetilolpropiónico, 5,1 % en peso de diisocianato de isoforona, 39,38 % en peso de acrilato de butilo, 2,9 % en peso de metacrilato de hidroxipropilo y 43,42 % en peso de dimetacrilato de etilenglicol con un contenido de sólidos de 38 % en peso en agua desionizada.
[18]Éter monobutílico de etilenglicol, disponible comercialmente de BASF.
[19]Pigmento de aluminio dólar de plata, disponible comercialmente de Siberline Manufacturing Co. Ltc.
[20]Pasta de aluminio, disponible comercialmente de Toyal América.
[21]Pasivador de aluminio.
[22]Sílice térmica sin tratar, disponible de Evonik Degussa.

Los componentes enumerados en la Tabla 4 se añadieron lentamente a un recipiente con agitador/mezclador durante el mezclado. La composición de recubrimiento final tenía un pH de 9,1, un contenido de sólidos de recubrimiento de 31 % en peso y una viscosidad de 70 cp medida por el viscosímetro BYK CAP 2000+ con husillo #4 a una velocidad de cizallamiento de 1000 s^{-1} y 20 °C.

Ejemplos 5-13

Preparación de las composiciones de la capa de acabado.

Se prepararon varias composiciones de la capa de acabado para los recubrimientos de múltiples capas. Las composiciones de capa de acabado eran composiciones reticulables de poliol-poliisocianato de dos componentes basadas en capa transparente de reparación 2K CERAMICLEAR® (disponible comercialmente de PPG Industries, Inc.). El componente de la mezcla de poliisocianato se preparó con los componentes de la Tabla 5.

Tabla 5

Ejemplo	Desmodur N-3300A[23] (gramos)	Desmodur N-3400[24] (gramos)	acetato de n-amilo (gramos)	acetato de n-butilo (gramos)	Aromático 100[25] (gramos)	Dilaurato de dibutil estaño al 10 % en Xileno (gramos)	El % en peso de NCO libre con Mw inferior a 600 g/mol [26]
5	39,48	0	8	6	4	0,5	0,43
6	35,53	3,95	8	6	4	0,5	3,73
7	31,58	7,90	8	6	4	0,5	6,85
8	27,64	11,84	8	6	4	0,5	9,9
9	23,69	15,79	8	6	4	0,5	13,06
10	19,74	19,74	8	6	4	0,5	16,27
11	17,78	21,70	8	6	4	0,5	18,06
12	11,84	27,64	8	6	4	0,5	22,67
13	0	39,48	8	6	4	0,5	32,66

[23]Poliisocianato alifático (trímero de HDI), disponible comercialmente en Convestro.
[24]Poliisocianato alifático (uretdiona de HDI), disponible comercialmente en Convestro.
[25]Solvente, disponible comercialmente en Shell Chemical Company.
[26]Cantidad de poliisocianato libre que tiene un peso molecular promedio en peso de menos de 600 g/mol, basado en la cantidad total de poliisocianato. El peso molecular promedio en peso se determinó mediante la cromatografía

de filtración en gel con relación a los estándares de poliestireno lineal de 800 a 900 000 Da mediante el uso de un módulo de separación Waters 2695 con un refractómetro diferencial Waters 2414 (detector RI). Se usó tetrahidrofurano (THF) como el eluyente a un régimen de flujo de 1 ml min-1, y se usaron dos columnas PLgel Mixed-C (300×7,5 mm) para la separación a temperatura ambiente.

Los componentes de cada ejemplo de la Tabla 5 se añadieron lentamente en un recipiente de agitación/mezcla hasta que se formó una solución homogénea a 20 °C. La mezcla de isocianatos de cada muestra se analizó mediante la técnica de cromatografía de filtración en gel descrita.

Ejemplos 14-25

Preparación de los recubrimientos de múltiples capas

Se prepararon varios recubrimientos de múltiples capas de los componentes enumerados en la Tabla 6.

Tabla 6

Ej.	Composición de la primera capa de base			Composición de la segunda capa de base	Composición de la capa de acabado transparente		
	Componente 1	Componente 2	Relación de masa de comp. 1: 2		Parte A	Parte B	El % en peso de NCO libre con Mw inferior a 600 g/mol [29]
14*	Ejemplo 1	T581[27]	5:1	Ejemplo 4	Poliol [28]	Ej. 5	0,17
15*	Ejemplo 1	T581[27]	5:1	Ejemplo 4	Poliol [28]	Ej. 6	1,48
16*	Ejemplo 1	T581[27]	5:1	Ejemplo 4	Poliol [28]	Ej. 7	2,71
17*	Ejemplo 1	T581[27]	5:1	Ejemplo 4	Poliol [28]	Ej. 8	3,92
18	Ejemplo 1	T581[27]	5:1	Ejemplo 4	Poliol [28]	Ej. 9	5,17
19	Ejemplo 1	T581[27]	5:1	Ejemplo 4	Poliol [28]	Ej. 10	6,44
20	Ejemplo 1	T581[27]	5:1	Ejemplo 4	Poliol [28]	Ej. 11	7,15
21	Ejemplo 1	T581[27]	5:1	Ejemplo 4	Poliol [28]	Ej. 12	8,98
22	Ejemplo 1	T581[27]	5:1	Ejemplo 4	Poliol [28]	Ej. 13	12,93
23	Ejemplo 1	T581[27]	6,7:1	Ejemplo 4	Poliol [28]	Ej. 11	7,15
24	Ejemplo 2	T581[27]	6,7:1	Ejemplo 4	Poliol [28]	Ej. 11	7,15
25	Ejemplo 3	T581[27]	5:1	Ejemplo 4	Poliol [28]	Ej. 11	7,15

[27]El T581 es un componente a base de poliisocianato libre, disponible comercialmente en PPG Industries.
[28]El poliol a base de CERAMICLEAR 2K®, disponible comercialmente en PPG Industries, Inc.
[29]La cantidad de poliisocianato libre que tiene un peso molecular promedio en peso de menos de 600 g/mol, basado en el total de sólidos de la resina de la composición de recubrimiento. El peso molecular promedio en peso se determinó mediante la cromatografía de filtración en gel con relación a los estándares de poliestireno lineal de 800 a 900 000 Da mediante el uso de un módulo de separación Waters 2695 con un refractómetro diferencial Waters 2414 (detector RI). Se usó tetrahidrofurano (THF) como el eluyente a un régimen de flujo de 1 ml min-1, y se usaron dos columnas PLgel Mixed-C (300×7,5 mm) para la separación a temperatura ambiente.
* Representa un ejemplo comparativo.

Cada recubrimiento de múltiples capas se preparó al pulverizar sus respectivas composiciones de capa base primera y segunda sobre los paneles de acero de 4 pulgadas por 12 pulgadas que se recubrieron previamente con un electrorrecubrimiento ED 6465 (un electrorrecubrimiento disponible comercialmente de PPG). Las composiciones de capa base se aplicaron en condiciones ambientales controladas de 70-75 °F y 60-65 % de humedad relativa. Además, la primera capa base se preparó al mezclar el Componente 1 y el Componente 2 justo antes de la pulverización, y se aplicó en una capa, luego se vaporizó a temperatura ambiente durante cinco minutos. El grosor de la película de la primera capa base fue de 18-20 micras.

A continuación, las composiciones de la segunda capa base de cada recubrimiento de múltiples capas se aplicaron en dos capas, con una evaporación a temperatura ambiente de 90 segundos entre capas, y luego se evaporaron a temperatura ambiente durante 4 minutos y se deshidrataron durante 7 minutos a 70 °C. El grosor de la película de las segundas capas base fue de 14-16 micras.

Después de formar las capas de base, la capa de acabado transparente se preparó al mezclar la Parte A y la Parte B, y luego se aplicó sobre los paneles la capa base en dos capas con una evaporación ambiental de 90 segundos entre las capas. La relación de mezcla de la Parte A, a la Parte B fue 2:1 en peso. Los paneles recubiertos se dejaron evaporar durante 10 minutos en condiciones ambientales y se hornearon durante 30 minutos a 80 °C. El grosor de

película seca de las capas superiores transparentes fue de 50-55 micras. Las capas de base y la capa de acabado transparente se pulverizaron mediante el uso de una pistola pulverizadora Binks Modelo 95 con una presión de aire de automatización de 60 psi.

Ejemplo 26

Evaluación de los recubrimientos de múltiples capas

La distinción de la apariencia (DOI) de las películas finales se midió con el instrumento BYK Wavescan (fabricado por BYK Gardner USA de Columbia, Maryland). La resistencia a la humedad de las películas finales horneadas se comprobó al poner los paneles finales horneados en el baño de agua a 63 °C durante 2 días. El DOI se midió antes de la prueba de humedad y después de sacarlo del baño de agua y recuperarlo a temperatura ambiente durante 24 horas. El % de pérdida de DOI se define como (DOI a las 24 horas de recuperación - DOI antes de la humedad) /DOI antes de la humedad. Cuanto menor sea el valor de % de pérdida de DOI, mejor será la resistencia a la humedad del recubrimiento de múltiples capas.

El estándar de seguridad de vehículos de motor (MVSS) también se usó para verificar la resistencia a la humedad y la adherencia a la capa de electrorrecubrimiento. El procedimiento de la prueba MVSS fue el siguiente: los paneles finales horneados se dejaron a temperatura ambiente durante 2 días, y luego se aplicó el cordón adhesivo de 1/4 pulgada* (altura) 1/2 pulgada (ancho) (DOW Betaseal 15955N) sobre la película final horneada. Después de 3 días a temperatura ambiente, los paneles con cordón adhesivo se colocaron en la caja de humedad Chrysler (100 °F, 100 % de humedad) durante 7 días. Después de 7 días, se sacaron los paneles y se recuperaron a temperatura ambiente durante 1 hora. Después de 1 hora de recuperación, el cordón adhesivo se cortó alrededor de 2 mm por encima de la película mientras se separaba de la película. Los resultados de la prueba MVSS se calificaron de 0-100, con 100, lo que significa que la película permaneció intacta, mientras que 0 significa que la película se despegó y el modo de falla podría estar o bien dentro de la capa o de la interfaz de la capa.

Los resultados de la prueba MVSS y la DOI se muestran en la Tabla 7.

Tabla 7

Ejemplo de recubrimiento de múltiples capas	El % de pérdida de la DOI a las 24 horas después de recuperarse de la prueba de humedad	MVSS
Ejemplo comparativo 14	33	-
Ejemplo comparativo 15	32	-
Ejemplo comparativo 16	21	-
Ejemplo comparativo 17	25	-
Ejemplo 18	19	-
Ejemplo 19	11	-
Ejemplo 20	6	85
Ejemplo 21	4	-
Ejemplo 22	2	-
Ejemplo 23	18	90
Ejemplo 24	24	10
Ejemplo 25	10	5

Como se muestra en la Tabla 7, el % de pérdida de la DOI se correlaciona con el % en peso de isocianato que tiene un peso molecular promedio en peso menor que 600 g/mol basado en el total de sólidos de la resina en la composición de recubrimiento que forma la capa de acabado. El nivel creciente de isocianato de bajo peso molecular muestra una mejor retención de la DOI después de la humedad.

Como se muestra además en la Tabla 7, el recubrimiento del Ejemplo 23 mostró mejores propiedades que el recubrimiento del Ejemplo 24 y se preparó con una mayor cantidad de látex acrílico. Como tal, los niveles más altos de látex acrílico proporcionaron mejores propiedades y, en particular, mejores propiedades MVSS.

Además, el Ejemplo 20 usó un látex acrílico que tiene una envoltura polimérica formada con acrilato de hidroxietilo y que tiene un parámetro de solubilidad de Van Krevelen a 298 K de 26,6 MPa ^{0,5} cuando se usa para formar un homopolímero separado, mientras que el Ejemplo 25 usó un látex acrílico que tiene una envoltura polimérica formada con metacrilato de hidroxietilo y que tiene un parámetro de solubilidad de Van Krevelen a 298 K de 25,0 MPa ^{0,5} cuando se usa para formar un homopolímero separado. Como se muestra en la Tabla 7, el recubrimiento del Ejemplo 20 mostró propiedades MVSS significativamente mejores que el recubrimiento del Ejemplo 25.

REIVINDICACIONES

1. Un sistema de recubrimiento de múltiples capas que comprende:

una primera capa de base formada a partir de una primera composición de recubrimiento que comprende un poliisocianato libre y partículas de núcleo y envoltura poliméricas con función hidroxilo, en donde un núcleo y una envoltura poliméricos de las partículas de núcleo y envoltura con función hidroxilo comprenden cada uno independientemente un polímero de adición derivado de monómeros etilénicamente insaturados;
una segunda capa de base colocada sobre al menos una porción de la primera capa de base, la segunda capa de base formada a partir de una segunda composición de recubrimiento que comprende partículas de núcleo y envoltura poliméricas con función ácido carboxílico, en donde un núcleo polimérico de las partículas de núcleo y envoltura con función ácido carboxílico comprende un polímero de adición derivado de monómeros etilénicamente insaturados y una envoltura polimérica de las partículas de núcleo y envoltura con función ácido carboxílico comprende enlaces uretano y grupos con función ácido carboxílico; y
una capa de acabado colocada sobre al menos una porción de la segunda capa de base, la capa de acabado formada a partir de una composición de recubrimiento que comprende al menos un poliisocianato libre que tiene un peso molecular promedio en peso de menos de 600 g/mol y al menos una resina formadora de película reactiva con el poliisocianato libre, en donde una cantidad de poliisocianato libre que tiene un peso molecular promedio en peso de menos de 600 g/mol es mayor que 5 % en peso, basado en el total de sólidos de la resina de la composición de recubrimiento que forma la capa de acabado.

2. El sistema de recubrimiento de múltiples capas de acuerdo con la reivindicación 1, en donde el poliisocianato libre en la composición de recubrimiento que forma la capa de acabado comprende más de 30 % en peso de un dímero de uretdiona, basado en el peso total de sólidos de la resina de todo el poliisocianato libre en la composición de recubrimiento que forma la capa de acabado; y/o en donde la envoltura polimérica de las partículas de núcleo y envoltura poliméricas con función hidroxilo de la primera composición de recubrimiento comprende de 5 a 30 % en peso de las partículas de núcleo y envoltura, basado en el peso total de sólidos de las partículas de núcleo y envoltura.

3. El sistema de recubrimiento de múltiples capas de acuerdo con la reivindicación 1 o 2, en donde las partículas de núcleo y envoltura poliméricas con función hidroxilo de la primera composición de recubrimiento se obtienen a partir de componentes que comprenden más de 10 % en peso de un monómero etilénicamente insaturado con función hidroxilo, basado en el peso total de los componentes que forman la envoltura polimérica.

4. El sistema de recubrimiento de múltiples capas de acuerdo con la reivindicación 3, en donde un homopolímero formado a partir del monómero etilénicamente insaturado con función hidroxilo tiene un parámetro de solubilidad de Van Krevelen a 298 K mayor que 25,0 $MPa^{0,5}$.

5. El sistema de recubrimiento de múltiples capas de cualquiera de las reivindicaciones 1-4, en donde la primera composición de recubrimiento comprende además partículas de núcleo y envoltura poliméricas con función ácido carboxílico, en donde un núcleo polimérico de las partículas de núcleo y envoltura poliméricas con función ácido carboxílico comprende un polímero de adición derivado de monómeros etilénicamente insaturados y una envoltura polimérica de las partículas de núcleo y envoltura poliméricas con función ácido carboxílico comprende enlaces uretano y grupos con función ácido carboxílico.

6. El sistema de recubrimiento de múltiples capas de cualquiera de las reivindicaciones 1-5, en donde la primera composición de recubrimiento y/o la segunda composición de recubrimiento comprenden además una resina aminoplástica; y/o en donde la primera composición de recubrimiento y la segunda composición de recubrimiento comprenden cada una independientemente al menos un colorante.

7. El sistema de recubrimiento de múltiples capas de cualquiera de las reivindicaciones 1-6, en donde la segunda composición de recubrimiento comprende más de 20 % en peso de partículas de núcleo y envoltura poliméricas con función ácido carboxílico, basado en un total de sólidos de la resina de la segunda composición de recubrimiento; y/o en donde la segunda composición de recubrimiento comprende además partículas de núcleo y envoltura poliméricas con función hidroxilo, en donde un núcleo polimérico y una envoltura polimérica de las partículas de núcleo y envoltura poliméricas con función hidroxilo de la segunda composición de recubrimiento comprenden cada uno independientemente un polímero de adición derivado de monómeros etilénicamente insaturados.

8. El sistema de recubrimiento de múltiples capas de cualquiera de las reivindicaciones 1 - 7, en donde la segunda composición de recubrimiento comprende además un poliisocianato libre.

9. El sistema de recubrimiento de múltiples capas de cualquiera de las reivindicaciones 1-8, en donde la relación en peso del núcleo a la envoltura de las partículas de núcleo y envoltura de hidroxilo de la primera composición de recubrimiento es de 95:5 a 70:30.

10. El sistema de recubrimiento de múltiples capas de cualquiera de las reivindicaciones 1-9, que comprende además una capa de recubrimiento de imprimación, en donde la primera capa de recubrimiento se coloca sobre al menos una porción de la capa de recubrimiento de imprimación.

11. Un sustrato recubierto al menos parcialmente con el sistema de recubrimiento de múltiples capas de cualquiera de las reivindicaciones 1-10.

12. Un proceso de recubrimiento de un sustrato con un recubrimiento de múltiples capas que comprende:

formar una primera capa de base sobre al menos una porción de un sustrato al depositar una primera composición de recubrimiento sobre al menos una porción del sustrato, en donde la primera capa de base se forma a partir de una primera composición de recubrimiento que comprende un poliisocianato libre y partículas de núcleo y envoltura poliméricas con función hidroxilo, en donde un núcleo polimérico y una envoltura polimérica de las partículas de núcleo y envoltura con función hidroxilo comprenden cada uno independientemente un polímero de adición derivado de monómeros etilénicamente insaturados;
formar una segunda capa de base sobre al menos una porción de la primera capa de base al depositar una segunda composición de recubrimiento directamente sobre al menos una porción de (1) la primera capa de base después de que la primera composición de recubrimiento se deshidrate o (2) la primera composición de recubrimiento antes de que se deshidrate la primera composición de recubrimiento,
en donde la segunda capa de base se forma a partir de una segunda composición de recubrimiento que comprende partículas de núcleo y envoltura poliméricas con función ácido carboxílico en las que un núcleo polimérico de las partículas de núcleo y envoltura con función ácido carboxílico comprende un polímero de adición derivado de monómeros etilénicamente insaturados y una envoltura polimérica de las partículas de núcleo y envoltura con función ácido carboxílico comprende enlaces uretano y grupos con función ácido carboxílico; y
formar una capa de acabado sobre al menos una porción de la segunda capa de base, la capa de acabado formada a partir de una composición de recubrimiento que comprende al menos un poliisocianato libre que tiene un peso molecular promedio en peso de menos de 600 g/mol y al menos una resina formadora de película reactiva con el poliisocianato libre, en donde una cantidad de poliisocianato libre que tiene un peso molecular promedio en peso de menos de 600 g/mol es mayor que 5 % en peso, basado en el total de sólidos de la resina de la composición de recubrimiento que forma la capa de acabado, en donde la primera composición de capa de base y la segunda composición de capa de base se deshidratan a una temperatura dentro de un intervalo de temperatura ambiente a 90 °C durante dos minutos o menos.

13. El proceso de acuerdo con la reivindicación 12, en donde el poliisocianato libre en la composición de recubrimiento que forma la capa de acabado comprende más de 30 % en peso de un dímero de uretdiona, basado en el peso total de sólidos de la resina de todo el poliisocianato libre en la composición de recubrimiento que forma la capa de acabado.

14. El proceso de acuerdo con la reivindicación 12 o 13, en donde la primera composición de recubrimiento se deshidrata antes de la aplicación de la segunda composición de capa de base o en donde tanto la primera como la segunda composición de recubrimiento se deshidratan simultáneamente.

15. El proceso de cualquiera de las reivindicaciones 12-14, en donde, después de la deshidratación, la primera y la segunda capas de base juntas comprenden un contenido de sólidos de al menos 80 % en peso, basado en el peso total de la primera y la segunda capas de base; y/o que comprende además curar la primera y la segunda composiciones de recubrimiento a una temperatura de 120 °C o menos; y/o que comprende además curar la primera y la segunda composiciones de recubrimiento y la composición de capa de acabado simultáneamente a una temperatura de 120 °C o menos.