



19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 316 578**

51 Int. Cl.:

C08G 18/08 (2006.01)

C08G 18/63 (2006.01)

C08G 18/62 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **02746920 .4**

96 Fecha de presentación : **09.07.2002**

97 Número de publicación de la solicitud: **1425324**

97 Fecha de publicación de la solicitud: **09.06.2004**

54 Título: **Composiciones de revestimiento que contienen polímeros dispersados no acuosos con funcionalidad isocianato.**

30 Prioridad: **09.07.2001 US 901394**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
16.04.2009

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
16.04.2009

73 Titular/es:
E.I. DU PONT DE NEMOURS AND COMPANY
1007 Market Street
Wilmington, Delaware 19898, US

72 Inventor/es: **Barsotti, Robert, John;**
Lewin, Laura, Ann y
Scopazzi, Christopher

74 Agente: **Elzaburu Márquez, Alberto**

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

DESCRIPCIÓN

Composiciones de revestimiento que contienen polímeros dispersados no acuosos con funcionalidad isocianato.

5 **Campo técnico**

Esta invención se refiere a composiciones de revestimiento basadas en disolvente con alto contenido en sólidos que tienen un VOC (contenido de compuestos orgánicos volátiles, del inglés Volatile Organic Content) bajo y en particular a una composición de revestimiento transparente útil para rematar los revestimientos de acabado transparente/de color de un vehículo tal como un automóvil o un camión.

Antecedentes de la invención

Los revestimientos de acabado transparente/de color para automóviles y camiones se han usado en los últimos años y son muy populares. Kurauchi *et al* patente de EE.UU. n° 4.728.543 expedida el 1 de marzo de 1988 y Benefiel *et al* patente de EE.UU. n° 3.639.347 expedida el 1 de febrero de 1972 muestran la aplicación de un revestimiento transparente a un revestimiento de color o revestimiento base en una aplicación “húmedo sobre húmedo”, es decir, el revestimiento transparente se aplica antes de curarse completamente el revestimiento de color.

Existe la necesidad de una composición de revestimiento transparente que se pueda usar para reparar estos revestimientos de acabado transparente/de color que tenga un bajo VOC para satisfacer las normas de polución para repintar vehículos, que cure rápidamente a un revestimiento no pegajoso a temperaturas ambiente y que se pueda pulir en un periodo de tiempo relativamente corto tras ello hasta conseguir un acabado de gran brillo. Tal combinación de propiedades no viene dada por los revestimientos de la técnica anterior, como por ejemplo, como se muestra en Lamb *et al* patente de EE.UU. 5.286.782 expedida el 15 de febrero de 1994 y Barsotti *et al* patente de EE.UU. 5.763.528 expedida el 9 de junio de 1998.

El documento US-A-4528317 describe partículas de polímeros acrílicos de un núcleo de metacrilato de glicidilo, metacrilato de metilo y metacrilato de hidroxietilo tratado con isocianato y una corteza de metacrilato de hidroximetilo, estireno, metacrilato de metilo y metacrilato de isocianatoetilo en dispersión orgánica con polihidroxiacrilato como reticulante, pero los grupos isocianato reaccionan completamente con grupos hidroxilo y no hay isocianato libre residual.

El documento US-A-6013324 describe polímeros núcleo-corteza con un núcleo reticulado, una corteza que comprende ácido y un manto. Estos polímeros no contienen grupos isocianato. La descripción sugiere mayor mezcla con poliuretanos obtenidos a partir de isocianatos

El documento US-A-5763528 describe partículas del núcleo y de la corteza que contienen monómeros con funcionalidad isocianato. El monómero funcional reacciona con poliisocianato (c) y un aglutinante (b), pero no hay exceso de isocianato, por lo tanto (a) tiene grupos reactivos con isocianato.

La nueva composición de revestimiento de esta invención tiene las características deseables mencionadas anteriormente.

Sumario de la invención

Una composición de revestimiento que comprende 40-90% en peso de aglutinante que forma películas y 10-60% en peso de un vehículo líquido orgánico; donde el vehículo comprende

1. (a) 10-70% en peso, referido al peso del aglutinante, de un polímero acrílico gelificado dispersado, consistiendo esencialmente el polímero en

1. (i) un núcleo que comprende monómeros insaturados etilénicamente polimerizados que no es soluble en el vehículo líquido orgánico y que tiene injertado químicamente

2. (ii) componentes estabilizantes poliméricos sustancialmente lineales que son solubles en el vehículo líquido orgánico, que comprenden monómeros insaturados etilénicamente polimerizados y que tienen un peso molecular medio ponderal de 500-20.000 determinado mediante GPC (cromatografía de permeación en gel) usando poliestireno como patrón;

donde el núcleo, el componente estabilizante polimérico o ambos contienen al menos 3% en peso de monómeros insaturados etilénicamente polimerizados que tienen grupos isocianato unidos a ellos que pueden reaccionar con el componente (b); y donde los grupos isocianato están unidos al núcleo, a los componentes estabilizantes o ambos mediante reacción posterior de grupos reactivos con isocianato en ellos con compuestos poliisocianato donde 100% de los grupos reactivos con isocianato se hacen reaccionar con el poliisocianato o vía

2. (b) 30-90% en peso, referido al peso del aglutinante, de un oligómero o polímero o ambos que tienen componentes funcionales que pueden reaccionar con los grupos isocianato del componente (a); y

3. (c) 0-60% en peso, referido al peso del aglutinante, de un agente reticulante de poliisocianato orgánico.

Los polímeros acrílicos gelificados dispersados de la composición anterior también son parte de esta invención.

5 Descripción detallada de la invención

Para reparar un revestimiento de acabado transparente/de color de un automóvil o camión, generalmente se aplica el revestimiento de color y se seca durante un tiempo corto pero no se cura y después se aplica el revestimiento transparente y se curan ambos revestimientos. Si es necesario, el revestimiento transparente curado se pule para mejorar el aspecto y eliminar pequeñas imperfecciones. La composición de revestimiento de esta invención tiene un tiempo de secado corto y así mejora la velocidad de procesamiento de vehículos a través de instalación de reparación típica. En particular, la nueva composición tiene un tiempo corto de fijado y pegajosidad, cuando se usa como un acabado transparente, de modo que el vehículo se puede quitar del área de trabajo para dejar sitio para pintar otro vehículo. La nueva composición cuando se usa como un acabado transparente se puede pulir en un corto periodo de tiempo tras la aplicación y secado inicial y se puede pulir durante varios días, preferiblemente hasta una semana antes de curarse a un acabado duro permanente. Para que un acabado se pueda pulir, debe ser duro pero no tenaz.

Preferiblemente, la composición de revestimiento de esta invención, cuando se usa como un revestimiento transparente se seca hasta alcanzar un estado no pegajoso en aproximadamente dos horas desde la aplicación y se puede pulir en aproximadamente tres horas desde la aplicación.

La nueva composición de revestimiento está basada en disolvente y contiene aproximadamente 10-60% en peso de un vehículo líquido orgánico y en la misma medida, aproximadamente 90-40% en peso de aglutinante que forma películas y tiene preferiblemente un VOC de aproximadamente 0,42-0,54 kilogramos de disolvente por litro de la composición de revestimiento. El aglutinante contiene (a) aproximadamente 10-70% en peso, preferiblemente 20-60%, lo más preferiblemente 30-50%, de un polímero acrílico gelificado dispersado que tiene funcionalidad isocianato, (b) aproximadamente 30-90% en peso, preferiblemente 40-80%, lo más preferiblemente 50-70%, de un oligómero o polímero o una combinación de los mismos que tiene componentes funcionales que son reactivos con los grupos isocianato en el polímero acrílico gelificado dispersado, y (c) aproximadamente 0-60% en peso, preferiblemente 0-50%, lo más preferiblemente 0-30%, de un agente reticulante de poliisocianato que puede reaccionar con los componentes funcionales en el oligómero o polímero. En esta memoria, se considera que los componentes aglutinantes (a) más (b) más (c) igualan 100 por ciento en peso, y otros componentes se calculan como partes (peso) relativo a 100 partes de (a) más (b) más (c).

Generalmente, la nueva composición de revestimiento se usa como un revestimiento transparente pero se puede pigmentar con pigmentos convencionales y usar como un revestimiento monocapa o como revestimiento base.

El polímero acrílico gelificado dispersado (denominado también en esta memoria dispersión no acuosa o polímero NAD) usado para formular la composición de revestimiento de esta invención se prepara a partir de un macromonomero que forman los componentes poliméricos estabilizantes lineales que están injertados químicamente en un núcleo.

Preferiblemente, el polímero contiene aproximadamente 30-70% en peso del núcleo y 70-30% en peso de componentes poliméricos estabilizantes sustancialmente lineales. Estos componentes estabilizantes lineales son solubles en el vehículo líquido orgánico usado para formar la composición de revestimiento y mantienen al polímero acrílico dispersado en el líquido, mientras que el núcleo es insoluble en este líquido. Estos macromonomeros que forman los componentes poliméricos estabilizantes del polímero comprenden monómeros insaturados etilénicamente alfa-beta polimerizados y tienen un resto insaturado etilénicamente preferiblemente pero no necesariamente en el extremo terminal y tienen un peso molecular medio ponderal (Mw) de 500-20.000, preferiblemente 1.000 a 10.000. A la inversa, el núcleo esta formado de un polímero de elevado peso molecular que tiene un peso molecular medio ponderal (Mw) de 50.000 a 500.000, preferiblemente 50.000 a 200.000. Aproximadamente 25-75% (en peso), preferiblemente 40-60% del macromonomero se copolimeriza con 75-25%, preferiblemente 60-40%, de una mezcla de otros monómeros insaturados etilénicamente alfa-beta que forman el núcleo del polímero acrílico.

En la presente invención, el núcleo, el componente estabilizante, o ambos, contienen grupos isocianato que pueden reaccionar con los otros componentes aglutinantes presentes en la composición de revestimiento. Al menos 3%, preferiblemente 3-30% en peso, de los monómeros polimerizados en el núcleo, componente estabilizante o en ambos tienen grupos isocianato unidos a ellos. Los grupos isocianato se pueden unir por reacción posterior de grupos funcional reactivos con isocianato en el núcleo, el macromonomero o ambos con poliisocianatos, p. ej. di- y triisocianatos. Los grupos isocianato también se pueden unir al polímero gelificado acrílico dispersado mediante copolimerización de monómeros con funcionalidad isocianato con el núcleo, macromonomero o ambos.

En la presente composición, mientras ambos, los componentes estabilizantes y el núcleo, pueden contener grupos isocianato, se prefiere tener generalmente tal funcionalidad reactiva solamente o solamente esencialmente o solamente sustancialmente en los componentes estabilizantes. Es de entender que el núcleo o los macromonomeros de los que se indica que tienen funcionalidad isocianato pueden ser parte de una mezcla de polímeros núcleo o macromonomeros de los que una porción no tienen ninguna funcionalidad o cantidades variables de funcionalidad. También se entiende que, en la preparación de cualquier núcleo o macromonomeros, hay una distribución normal de funcionalidad.

El polímero acrílico gelificado dispersado se puede preparar, y preferiblemente se prepara mediante polimerización de monómeros insaturados etilénicamente que comprende el núcleo insoluble en presencia de macromonómeros, teniendo cada macromonómero al menos un componente con insaturación etilénica preferiblemente, pero no necesariamente en el componente terminal. El polímero acrílico se puede prever como compuesto de un núcleo que tiene una pluralidad de componentes estabilizantes del macromonómero unidos a él.

Los macromonómeros se pueden preparar mediante técnicas convencionales como se muestra en Barsotti *et al* Patente de EE.UU. 5.763.528 expedida el 9 de Junio de 1998 (véase Ejemplo 2) usando catalizadores convencionales.

En un método preferido para preparar macromonómeros, se usa un agente de transferencia de cadena catalítico para asegurar que el macromonómero resultante tiene solamente un grupo insaturado etilénicamente terminal que polimerizará con los monómeros del núcleo para formar el polímero acrílico. Típicamente, en la primera etapa del proceso para preparar el macromonómero, los monómeros se mezclan con un disolvente orgánico y un agente de transferencia de cadena de cobalto, y se calientan habitualmente a temperatura de reflujo de la mezcla de reacción. En las etapas posteriores se añaden monómeros adicionales y catalizador de polimerización convencional y agente de transferencia de cadena de cobalto adicional opcional, y se continúa la polimerización hasta que se forma un macromonómero del peso molecular deseado. La propuesta del cobalto se describe también en Barsotti *et al*, patente de EE.UU. n° 5.763.528 expedida el 9 de junio de 1998 (véase Ejemplo 1)

Los catalizadores o agentes de transferencia de cadena de cobalto preeridos se describen en Janowicz *et al*, patente de EE.UU. n° 4.680.352 expedida el 14 de julio de 1987 y Janowicz, patente de EE.UU. n° 4.722.984 expedida el 2 de febrero de 1988. Los más preferidos son pentacianocobaltato (II), diaquabis(borodifluorodimetil-glioximato) cobaltato(II) y diaquabis(borodifluorodifenilglioximato) cobaltato (II). También se prefieren las variantes de cobalto (III) de estos catalizadores. Típicamente, estos agentes de transferencia de cadena se usan en concentraciones de aproximadamente 5-1000 ppm referido a los monómeros usados.

El macromonómero se forma preferiblemente en un disolvente o mezcla disolvente usando un iniciador de radicales libres y un agente de transferencia de cadena quelato de Co (II) o (III). Ejemplos de tales disolventes son compuestos aromáticos, cetonas, glicol éteres, acetatos, alcoholes como, p.ej., metil etil cetona, alcohol isopropílico, n-butil glicol éter, n-butil dietilen glicol éter, propilen glicol metil éter acetato, propilen glicol metil éter y N-butanol.

Los iniciadores de tipo radicales libres tales como iniciadores peroxi y azo (0,5-5% en peso de monómero) se usan típicamente en la síntesis de los macromonómeros en presencia de 2-5,000 ppm (en monómero total) o quelato de Co (II) en el intervalo de temperatura entre 70-160°C, más preferiblemente iniciadores de tipo azo como, p.ej., 2,2'-azobis (2,4 dimetilpentano nitrilo), 2,2'-azobis (2-metilpropano nitrilo), 2,2'-azobis (2-metilbutano nitrilo), 1,1'-azo (ciclohexano carbonitrilo) y ácido 4,4'-azobis (4-cianopentanoico).

Tras formarse el macromonómero como se ha descrito anteriormente, se elimina opcionalmente el disolvente y los monómeros que comprenden los polímeros núcleo se añaden al macromonómero junto con disolvente adicional y catalizador de polimerización. Cualquiera de los catalizadores de tipo azo mencionados anteriormente se pueden usar al igual que otros catalizadores adecuados tales como peróxidos e hidroperóxidos. Típicos de tales catalizadores son peróxido de di-butilo terciario, peróxido de di-cumilo, peróxido de arilamilo terciario, hidroperóxido de cumeno, di(n-propil) peroxidicarbonato, perésteres tales como peroxiacetato de amilo y similares. Iniciadores de tipo peroxi disponibles comercialmente incluyen, p.ej., peróxido de t-butilo o Triganox® B de AKZO, peracetato de t-butilo o Triganox® FC50 de AKZO, benzoato de t-butilo o Triganox® C de AKZO y perpivalato de t-butilo o Triganox® 25 C-75 de AKZO.

La polimerización continúa a la temperatura de reflujo de la mezcla de reacción o por debajo de ella hasta que se forma el polímero acrílico del peso molecular deseado. Durante la polimerización o después, se añaden productos que no son disolventes para el núcleo para formar una dispersión polimérica que se puede pulverizar, de baja viscosidad, en lugar de una disolución polimérica que tenga una viscosidad relativamente alta, que requeriría mayor dilución con disolventes para pulverizar, incrementando así el contenido de VOC de la composición. Generalmente se prefiere tener presentes los productos que no son disolventes para el núcleo durante la polimerización.

Disolventes típicos que son "no disolventes" para el núcleo son compuestos alifáticos tales como heptano, octano, N-decano o alcoholes minerales y similares.

Monómeros típicos que se pueden usar para formar el núcleo o los macromonómeros son, por ejemplo (pero sin limitarse a ellos), ésteres de ácido acrílico y metacrílico de monoalcoholes de cadena ramificada o lineal de 1 a 20 átomos de carbono. Los ésteres preferidos son acrilatos y metacrilatos de alquilo que tienen 1-12 carbonos en el grupo alquilo tales como acrilato de metilo, acrilato de etilo, acrilato de propilo, acrilato de isopropilo, acrilato de butilo, acrilato de pentilo, acrilato de hexilo, acrilato de 2-etil hexilo, acrilato de nonilo, acrilato de laurilo, metacrilato de metilo, metacrilato de etilo, metacrilato de propilo, metacrilato de isopropilo, metacrilato de butilo, metacrilato de pentilo, metacrilato de hexilo, metacrilato de 2-etil hexilo, metacrilato de nonilo, metacrilato de laurilo y similares. Se pueden usar acrilatos y metacrilatos cicloalifáticos tales como acrilato de trimetilciclohexilo, acrilato de t-butil ciclohexilo, acrilato de isobornilo, metacrilato de ciclohexilo, metacrilato de isobornilo y similares. También se pueden usar acrilatos y metacrilatos de arilo tales como acrilato de bencilo y metacrilato de bencilo.

ES 2 316 578 T3

Otros comonómeros insaturados etilénicamente adecuados, que se pueden usar para formar el núcleo o macromonómero incluyen: acrilamida y metacrilamida y derivados como monómeros de alcoxi metil (met)acrilamida, tales como metacrilamida, N-isobutoximetil metacrilamida y N-metilol metacrilamida; anhídrido fumárico, itacónico y maleico y sus semi y diésteres; compuestos aromáticos vinílicos tales como estireno, alfa-metil estireno y vinil-tolueno; y monometacrilatos y monoacrilatos de polietilenglicol.

Se pueden usar otros monómeros tales como anhídrido maleico o itacónico, sus semiésteres, acrilonitrilo, metacrilato de alilo, metacrilato de aceto acetoxietilo, metacrilato de trialcóxi silil etilo, productos de reacción de ésteres monoepoxídicos o éteres monoepoxídicos con ácidos insaturados alfa-beta y productos de reacción de (met)acrilato de glicidilo con ácidos monofuncionales hasta 22 átomos de carbono.

También se pueden usar monómeros con funcionalidad epoxi insaturados etilénicamente tales como acrilato de glicidilo y metacrilato de glicidilo. Se pueden usar monómeros polimerizables con funcionalidad ácido, tales como ácido acrílico, ácido metacrílico, ácido maleico, ácido itacónico y similares. Se prefieren el ácido metacrílico y acrílico. Otros ácidos que se pueden usar son ácido fosfónico, fosfórico, sulfínico o sulfónico insaturados etilénicamente y sus ésteres; también se pueden usar típicamente, ácido estireno sulfónico, ácido acrilamido metil propano sulfónico, ácido vinil fosfónico o fosfórico y sus ésteres y similares.

Otros monómeros funcionales que se pueden usar para formar el núcleo o macromonómero incluyen monómeros con funcionalidad hidroxil insaturados etilénicamente. Ejemplos de monómeros insaturados etilénicamente que contienen grupos hidroxil incluyen acrilatos de hidroxialquilo y metacrilatos de hidroxialquilo, donde el grupo alquilo tiene 1 a 4 átomos de carbono. Monómeros adecuados incluyen acrilato de hidroxietilo, acrilato de hidroxipropilo, acrilato de hidroxisopropilo, acrilato de hidroxibutilo, metacrilato de hidroxietilo, metacrilato de hidroxipropilo, metacrilato de hidroxisopropilo, metacrilato de hidroxibutilo y similares, y sus mezclas. La funcionalidad hidroxil también se puede obtener a partir de precursores monoméricos, por ejemplo, el grupo epoxi de una unidad de metacrilato de glicidilo o de acrilato de glicidilo en un polímero. Un grupo epoxi tal, se puede convertir en, una reacción posterior a la polimerización con agua o una pequeña cantidad de ácido, en un grupo hidroxil.

También se pueden usar monómeros polimerizables con funcionalidad amina. Ejemplos de monómeros con funcionalidad amina secundaria que se pueden usar incluyen acrilatos y metacrilatos de alquilaminoalquilo que tienen 1-8 átomos de carbono en los grupos alquilo. Los monómeros adecuados incluyen acrilato o metacrilato de t-butilaminoetilo. También se pueden usar monómeros polimerizables con funcionalidad amina terciaria, tales como metacrilato o acrilato de dimetilaminoetilo.

En la síntesis del polímero acrílico se pueden usar también pequeñas cantidades de compuestos insaturados alfa-beta difuncionales, p.ej., metacrilato o acrilato de alilo, dimetacrilato de etilenglicol o diacrilato de hexanodiol.

El núcleo del polímero acrílico se gelifica o reticula durante su polimerización mediante el uso de cualquiera de los monómeros difuncionales mencionados anteriormente, especialmente metacrilato de alilo. Opcionalmente, los polímeros gelificados se pueden generar por la reacción posterior de polímeros que tienen grupos glicidil epoxídicos en el núcleo con monómeros con funcionalidad ácido (o viceversa) o por adición de poliamina tal como etilendiamina o por reacción posterior de polímeros que tienen grupos hidroxil en el núcleo con di o triisocianatos oligoméricos tales como diisocianato de hexametileno.

Como se ha indicado anteriormente, se pueden usar un par de propuestas para introducir los grupos isocianato en el macromonómero o en el núcleo o en ambos. Los grupos isocianato se pueden introducir mediante reacción posterior de grupos funcionales reactivos con isocianato en el polímero acrílico (núcleo y/o macromonómero) con compuestos poliisocianato. Ejemplos de grupos reactivos con isocianato en el polímero son grupos hidroxil y amina secundaria. Tales grupos reactivos se pueden crear en el núcleo, macromonómero o ambos, durante su polimerización mediante el uso de comonómeros insaturados etilénicamente con funcionalidad amina secundaria o hidroxil adecuados. Se puede usar cualquiera de los monómeros con funcionalidad amina secundaria o hidroxil mencionados anteriormente para formar estos grupos reactivos con isocianato en el polímero acrílico.

Tras la reacción posterior del poliisocianato con grupos reactivos con isocianatos, las condiciones de reacción se eligen de modo que el 100% de los grupos funcionales reactivos con isocianato anteriores, se hacen reaccionar con el poliisocianato. Generalmente, se prefiere usar isocianato en exceso para llevar a cabo la reacción hasta su finalización. Esto dará como resultado que algunas de las moléculas de isocianato no se unan al polímero acrílico gelificado dispersado. El componente (a) en este caso será entonces una mezcla de isocianato sin reaccionar y NAD con funcionalidad isocianato. La razón equivalente de grupos OH/NH a NCO usados durante la síntesis abarca preferiblemente de 5:1 a 50:1. Típicamente, si la razón es menor que 5:1, la estabilidad del NAD está en compromiso. Si la razón es mayor que 50:1, la cantidad de partículas de NAD introducidas en el revestimiento final no es suficiente para mejorar el tiempo de secado para que el revestimiento no esté pegajoso.

Se pueden usar cualesquiera isocianatos polifuncionales cicloalifáticos, alifáticos, aromáticos que tienen al menos dos grupos isocianato por molécula, incluyendo isocianatos difuncionales, isocianatos trifuncionales y aductos con funcionalidad isocianato de un poliol y un diisocianato, para modificar las funcionalidades reactivas con isocianato anteriores e introducir los grupos isocianato en el polímero.

ES 2 316 578 T3

Diisocianatos útiles típicamente son diisocianato de 1,6-hexametileno, diisocianato de isoforona, diisocianato de 4,4'-bifenileno, diisocianato de tolueno, diisocianato de bisciclohexilo, diisocianato de tetrametilenxileno, diisocianato de etiltileno, diisocianato de 2,3-dimetiltileno, diisocianato de 1-metiltrimetileno, diisocianato de 1,3-ciclopentileno, diisocianato de 1,4-ciclohexileno, diisocianato de 1,3-fenileno, diisocianato de 1,5-naftaleno, bis-(4-isocianatociclohexil)-metano, éter diisocianatodifenílico y similares.

Los isocianatos trifuncionales típicos que se pueden usar son triisocianato de trifenilmetano, triisocianato de 1,3,5-benceno, triisocianato de 2,4,6-tolueno y similares. También se pueden usar trímeros de diisocianatos tales como el trímero de diisocianato de hexametilen, que se vende bajo el nombre comercial Desmodur® N-3390, el trímero de diisocianato de isoforona que se vende bajo el nombre comercial Desmodur® Z-4470 y similares.

Se pueden usar aductos con funcionalidad isocianato, que se forman a partir de un poliisocianato orgánico y un poliol. Cualquiera de los poliisocianatos mencionados anteriormente se puede usar con un poliol para formar un aducto. Se pueden usar polioles tales como trimetilolalcanos como trimetilolpropano o etano. Un aducto útil es el producto de reacción de diisocianato de tetrametilxilideno y trimetilolpropano y se vende bajo el nombre comercial Cythane® 3160.

En una propuesta alternativa, se pueden introducir grupos isocianato en el polímero acrílico (núcleo y/o macromonómero) añadiendo monómeros con funcionalidad isocianato insaturados etilénicamente durante la polimerización del macromonómero, el núcleo o ambos. Los ejemplos de monómeros con funcionalidad isocianato que se pueden usar para introducir grupos isocianato en el polímero acrílico durante su polimerización incluyen metacrilato de isocianatoetil, acrilato de isocianatoetil, isocianato de meta-tetrametilxilideno y similares. Mientras se pone en práctica esta propuesta, los monómeros funcionales que son reactivos con los isocianatos deben estar ausentes en el núcleo y macromonómero. Estos monómeros funcionales incluyen cualquiera de los monómeros mencionados anteriormente que tienen grupos ácido, amino o hidroxilo.

Otras posibilidades para introducir grupos isocianato en el polímero acrílico (núcleo y/o macromonómero) será evidente para personas expertas en la técnica.

En la presente invención, el tamaño de partícula promedio preferido del núcleo se encuentra en el intervalo de 0,1 a 1 micrómetro, preferiblemente en el intervalo de 0,2 a 0,5 micrómetros.

El núcleo del polímero acrílico es una estructura gelificada. Los polímeros acrílicos particularmente útiles incluyen los siguientes:

un polímero acrílico que tiene un núcleo de monómeros polimerizados de estireno, metacrilato de metilo, metacrilato de glicidilo, ácido metacrílico, acrilato de hidroxietilo, acrilato de metilo y metacrilato de alilo y componentes poliméricos estabilizantes de un macromonómero de metacrilato de 2-etilhexilo, metacrilato de isobornilo, metacrilato de butilo, metacrilato de hidroxietilo, metacrilato de t-butilaminoetil y habiendo reaccionado posteriormente el polímero gelificado con di o tri-isocianatos para unir los grupos isocianato a él.

un polímero acrílico que tiene un núcleo de monómeros polimerizados como anteriormente y componentes poliméricos estabilizantes de un macromonómero de acrilato de butilo, metacrilato de butilo, acrilato de hidroxietilo, estireno, metacrilato de glicidilo y ácido metacrílico, y habiendo reaccionado posteriormente el polímero gelificado con un di o triisocianato para unir los grupos isocianato a él.

un polímero acrílico que tiene un núcleo de monómeros polimerizados de estireno, metacrilato de metilo, acrilato de metilo, metacrilato de isocianatoetil, metacrilato de alilo y metacrilato de glicidilo, y componentes poliméricos estabilizantes de un macromonómero de estireno, acrilato de butilo, metacrilato de butilo, metacrilato de isobornilo, metacrilato de isocianatoetil y acrilato de hidroxietilo.

La composición de revestimiento de esta invención formada con la dispersión de polímero acrílico descrito anteriormente contiene también un oligómero o polímero u otro polímero gelificado dispersado o combinación del mismo que tiene componentes funcionales que son reactivos con los grupos isocianato en el polímero acrílico gelificado dispersado.

Los oligómeros útiles tienen un peso molecular medio ponderal de aproximadamente 200-2.000 y una polidispersidad menor que 1,7 y tienen componentes funcionales que pueden reaccionar con los grupos isocianato en el polímero acrílico gelificado dispersado.

Los oligómeros útiles típicamente incluyen oligómeros de caprolactona con funcionalidad hidroxilo, que se pueden obtener haciendo reaccionar caprolactona con un poliol cíclico. Los oligómeros de caprolactona particularmente útiles se describen en la col. 4., línea 3-col. 5, línea 2 de Lamb *et al* Patente de EE.UU. n° 5.286.782 expedida el 15 de febrero de 1994. Otros oligómeros útiles son los oligómeros de poliéster tales como un oligómero de un alquilenglicol, como propilenglicol, un alcanodiol, como hexanodiol y un anhídrido como anhídrido metil hexahidroftálico que reacciona hasta un índice de acidez bajo. Otro oligómero útil es un oligómero con funcionalidad ácido tal como un oligómero de un poliol tal como pentaeritritol que se hace reaccionar con un anhídrido tal como anhídrido metil hexahidroftálico hasta un índice de acidez de aproximadamente 30-300, preferiblemente 150-250. Otros oligómeros útiles tienen

funcionalidad hidroxil y se forman haciendo reaccionar 1,2 epoxi butano con los oligómeros con funcionalidad ácido descritos anteriormente usando trietilamina como un catalizador de reacción dando como resultado oligómeros con índice de acidez muy bajo (menor que 20). Oligómeros con funcionalidad hidroxil particularmente útiles se describen en Barsotti *et al* Patente de EE.UU. n° 6.221.494 expedida el 24 de abril de 2001.

Oligómeros reactivos adicionales incluyen oligómeros de aldimina que son los productos de reacción de alquilal-dehídos, tales como, isobutiraldehído con diaminas, tales como isoforona diamina. Oligómeros de cetimina que son el producto de reacción de alquilcetonas, tales como, metil isobutil cetona con diaminas, tales como, 2-metil pentametilendiamina. Ésteres poliaspárticos, que son el producto de reacción de diaminas, tales como, isoforona diamina con maleatos de dialilo, tales como, maleato de dietilo. Todas las moléculas adicionales anteriores son bien conocidas en la técnica.

También se pueden usar polímeros acrílicos o poliésteres que tienen componentes funcionales que pueden reaccionar con grupos isocianato. Generalmente se prefiere usar tales polímeros en combinación con cualquiera de los oligómeros mencionados anteriormente para mejorar la integridad de la película. Polímeros acrílicos útiles típicamente incluyen polímeros acrílicos con funcionalidad hidroxil que tienen un peso molecular medio ponderal en el intervalo de 2.000 a 50.000, preferiblemente 3.000 a 20.000 y una Tg preferiblemente en el intervalo de 0°C a 80°C, que se obtienen a partir de monómeros típicos tales como acrilatos, metacrilatos, estireno y similares y monómeros funcionales tales como acrilato de hidroxietilo, metacrilato de glicidilo o gamma metacrililpropiltrimetoxi silano y similares.

Poliésteres útiles típicamente tienen un peso molecular medio ponderal en el intervalo de 2.000 a 50.000, preferiblemente de 2.000 a 5000 y una Tg preferiblemente en el intervalo de -20°C a 100°C. Los poliésteres adecuados para usar en la invención se polimerizan convencionalmente a partir de poliácidos adecuados, incluyendo ácidos policarboxílicos cicloalifáticos y polioles adecuados, que incluyen alcoholes polihídricos. Los detalles de poliésteres adecuados para usar en esta invención se proporcionan en Hoffmann *et al* patente de EE.UU. n° 5.326.820 expedida el 5 de julio, 1994, que se incorpora a esta memoria como referencia. Uno de los poliésteres disponible comercialmente, que se prefiere particularmente, es poliéster SCD® -1040, que suministra Etna Product Inc., Chagrin Falls, Ohio.

Los polímeros acrílicos gelificados dispersados con funcionalidad hidroxil también se pueden usar en la composición de revestimiento. Los ejemplos de tales polímeros incluyen polímeros acrílicos que tienen un núcleo formado a partir de monómeros polimerizados de metacrilato de metilo, metacrilato de glicidilo, ácido metacrílico, acrilato de metilo, y componentes poliméricos estabilizantes formados a partir de un macromonomero de estireno, metacrilato de butilo, acrilato de butilo, acrilato de hidroxietilo, ácido metacrílico, metacrilato de isobornilo y metacrilato de glicidilo. El núcleo está formado a partir de un polímero de elevado peso molecular que tiene un peso molecular medio ponderal de 50.000 a 500.000, preferiblemente en el intervalo de 50.000 a 200.000. Los brazos constituyen aproximadamente 10 a 90 por ciento del polímero y están formados a partir de macromonomero de bajo peso molecular que tiene un peso molecular medio en el intervalo de aproximadamente 500 a 20.000, preferiblemente 3.000 a 20.000. Los detalles de estos polímeros dispersados con funcionalidad hidroxil que se pueden usar en la presente composición se proporcionan en Barsotti *et al*. patente de EE.UU. n° 5.763.528 (véanse los ejemplos 1 y 2), que se incorpora a esta memoria como referencia.

También se pueden usar mezclas compatibles de cualquiera de los oligómeros o polímeros mencionados anteriormente,

Opcionalmente, el polímero acrílico gelificado dispersado con funcionalidad isocianato descrito anteriormente se puede combinar con un agente reticulante de poliisocianato orgánico para potenciar la capacidad de formación de películas de la composición de revestimiento. Como con el polímero acrílico gelificado dispersado, estos compuestos son reactivos con el oligómero o polímero descrito anteriormente. Se puede usar cualquiera de los compuestos aromáticos, alifáticos, diisocianatos cicloalifáticos, triisocianatos y aductos con funcionalidad isocianato convencionales de un poliol y un diisocianato como se ha descrito anteriormente. También se pueden usar poliisocianatos bloqueados. Agentes de bloqueo típico son alcoholes, cetiminas, oximas y similares.

En la composición de revestimiento de la presente invención, los componentes de isocianato mencionados anteriormente, denominados también en esta memoria activador, se almacenan típicamente por separado de los otros componentes aglutinantes antes de la aplicación.

Para mejorar la resistencia a la intemperie de la composición transparente se puede añadir aproximadamente 0,1-10% en peso, referido al peso del aglutinante, de antioxidantes, inhibidores y pantallas estabilizantes de luz ultravioleta. Pantallas de luz ultravioleta típicas y estabilizantes incluyen los siguientes:

Benzofenonas tales como hidroxidodecilo benzofenona, 2,4-dihidroxil benzofenona, hidroxil benzofenonas que contienen grupos ácido sulfónico y similares.

Benzoatos tales como dibenzoato de difenilol propano, benzoato de butilo terciario de difenilol propano y similares.

Triazinas tales como derivados 3,5-dialquil-4-hidroxifenil de triazina, derivados que contienen azufre de dialquil-4-hidroxil fenil triazina, hidroxil fenil-1,3,5 triazina y similares.

ES 2 316 578 T3

Triazoles tales como 2-fenil-4-(2,2'-dihidroxi benzoil)-triazol, benzotriazoles sustituidos tales como hidroxifenil-triazol y similares.

Aminas impedidas tales como bis(1,2,2,6,6-pentametil-4-piperidinil sebacato), di[4(2,2,6,6-tetrametil piperidinil)] sebacato y similares y cualquier mezcla de cualquiera de los anteriores.

La composición de revestimiento contiene cantidad suficiente de un catalizador o mezcla de catalizadores para curar la composición a temperatura ambiente. Generalmente, se usa aproximadamente 0,01-2% en peso, referido al peso del aglutinante, de catalizador. Catalizadores útiles típicamente son trietilendiamina y lauratos de alquilestano tales como dilaurato de dibutilestano, diacetato de dibutilestano, aminas terciarias y similares.

Generalmente, se usan agentes de control de flujo en la composición en cantidades de aproximadamente 0,1-5% en peso, referido al peso del aglutinante, tal como ácido poliacrílico, polialquilacrilatos, copolímero de polidimetilsiloxano modificado con poliéter y polidimetilsiloxano modificado con poliéster.

Cuando se usan como revestimiento transparente, puede ser deseable usar pigmentos en la composición de revestimiento que tienen el mismo índice de refracción que el revestimiento seco. Típicamente, los pigmentos útiles tienen un tamaño de partícula de aproximadamente 0,015-50 micrómetros y se usan en una razón en peso de pigmento a aglutinante de aproximadamente 1:100 a 10:100 y son pigmentos silíceos inorgánicos tales como pigmentos de sílice que tienen un índice de refracción de aproximadamente 1,4-1,6.

En la aplicación de la composición de revestimiento como revestimiento transparente a un vehículo tal como un automóvil o un camión, el revestimiento base que puede ser una composición basada en disolvente o una composición a base de agua, se aplica primero y después se seca hasta al menos eliminar el disolvente o el agua antes de aplicar el revestimiento transparente, usualmente mediante pulverización convencional. También se puede usar pulverización electrostática. El espesor de la película seca del revestimiento transparente es aproximadamente 0,0127-0,127 mm. El revestimiento transparente se seca a temperatura ambiente generalmente en menos de 5 minutos hasta alcanzar un estado no pegajoso y sin que se fije polvo. Con moderación, se pueden usar también temperaturas superiores hasta aproximadamente 40°C. Tan pronto como se haya curado suficientemente el revestimiento transparente como para que no se fije el polvo y no sea pegajoso, el vehículo se puede retirar del área de trabajo para permitir repintar otro vehículo.

Generalmente, aproximadamente a las 3 horas tras la aplicación, el revestimiento transparente se ha curado lo suficiente como permitir pulir y sacar brillo si se necesita para quitar las imperfecciones y mejorar el brillo del acabado. El revestimiento transparente sigue curándose y tras 7-10 días alcanza un nivel de dureza y tenacidad relativamente alto que se requiere para un acabado de automoción duradero y resistente a la intemperie.

La composición de revestimiento de esta invención también se puede pigmentar y usar como un revestimiento base en un revestimiento de acabado transparente/de color o como un revestimiento monocapa. Los pigmentos típicos que se usan en tal composición de revestimiento son óxidos metálicos tales como dióxido de titanio, óxidos de hierro de diversos colores, óxido de zinc, negro de carbón, pigmentos de carga tales como talco, caolín, baritina, carbonatos, silicatos y una amplia variedad de pigmentos coloreados orgánicos tales como quinacridonas, ftalocianinas de cobre, perilenos, pigmentos azo, azul de indantreno, carbazoles tales como violeta de carbazol, isoindolinonas, isoindolonas, rojo de tioindigo, bencimilazolinas y pigmentos en copos metálicos tales como copos de aluminio, copos de níquel y similares.

Las composiciones de revestimiento de esta invención tienen excelente adhesión a una variedad de sustratos metálicos o no metálicos, tales como sustratos pintados previamente, acero laminado en frío, acero fosfatado y acero revestido con capas de imprimación convencionales mediante electrodeposición. Estas composiciones de revestimiento se pueden usar para revestir sustratos plásticos tales como fibra de vidrio reforzada con poliéster, uretano moldeado por inyección a reacción y poliamidas parcialmente cristalinas.

Las composiciones de revestimiento de esta invención se pueden aplicar mediante técnicas convencionales tales como pulverización, pulverización electrostática, inmersión, barnizado con pincel, barnizado por flujo y similares. Las técnicas preferidas son pulverización y pulverización electrostática. En aplicaciones de repintado, la composición se seca y se cura a temperatura ambiente, pero se puede secar forzosamente a temperaturas elevadas de 40-100°C durante aproximadamente 5-30 minutos. Para aplicaciones de OEM, la composición típicamente se hace hervir a 100-150°C durante aproximadamente 15-30 minutos para formar un revestimiento de aproximadamente $2,45 \times 10^{-3}$ -0,0735 mm de espesor. Cuando la composición se usa como revestimiento transparente, se aplica sobre el revestimiento de color, que se puede secar hasta alcanzar un estado no pegajoso y curar o preferiblemente, secar ultrarrápido, durante un periodo corto antes de aplicar el revestimiento transparente. Después, el revestimiento de acabado de color/transparente se calienta como se ha mencionado anteriormente para proporcionar un acabado seco y curado. La presente invención también se puede aplicar a sistemas de repintado sin calentamiento, como apreciarán fácilmente los expertos en la técnica.

Es habitual aplicar un revestimiento superior transparente sobre un revestimiento base mediante una aplicación "húmedo sobre húmedo", es decir, el revestimiento superior se aplica al revestimiento base sin curar o secar completamente el revestimiento base. Después, el sustrato revestido se calienta durante un periodo de tiempo determinado previamente para permitir el curado simultáneo de los revestimientos base y transparente.

ES 2 316 578 T3

La invención se describirá adicionalmente mediante referencia a los siguientes ejemplos. Todas las partes y porcentajes son en una base en peso a no ser que se indique de otra manera. Todos los pesos moleculares descritos en esta memoria se determinan mediante GPC (cromatografía de permeación de gel) usando un patrón de poliestireno.

5 Ejemplos

Los siguientes ejemplos (Ejemplos 1-6) muestran la preparación de polímeros en dispersión no acuosa que contienen funcionalidad isocianato. Todas las preparaciones se llevaron a cabo bajo un colchón de nitrógeno.

10

Ejemplo 1

Se preparó un polímero en dispersión no acuosa que contiene funcionalidad isocianato, mediante el siguiente procedimiento:

15

Preparación del componente estabilizante de macromonomero

A un matraz de 2 litros provisto de un agitador, condensador de agua, termopar, entrada de nitrógeno, manta calefactora y salidas y bombas de adición se añadieron 166,3 gramos de acetato de etilo, 101,4 gramos de acetato de butilo y se añadieron 72 gramos de la mezcla monomérica descrita más abajo con agitación y se calentó a reflujo (89 a 93°C). A esto se añadió rápidamente una mezcla de 16,5 gramos de la disolución de iniciador descrita más abajo y 15,0 gramos de una disolución al 10% de bis(boro difluoro difenil glioximato) cobaltato (II) en acetato de etilo. El resto de la mezcla monomérica de 70,4 gramos de metacrilato de hidroxietilo, 211,2 gramos de metacrilato de 2-etilhexilo, 105,6 gramos de metacrilato de isobornilo, 274,6 gramos de metacrilato de butilo, 42,2 gramos de metacrilato de t-butilaminoetilo y 15,9 gramos de acetato de etilo se añadieron después al matraz mediante las bombas de adición simultáneamente con el resto de la disolución de iniciador de 13,3 gramos de Vazo® 52 (2,2'-azobis (2,4-dimetilpentano nitrilo)) de DuPont Co., Wilmington, DE y 154,9 gramos de acetato de etilo. La mezcla monomérica se añadió durante 180 minutos y la mezcla de iniciador se alimentó durante un periodo de 330 minutos. Se añadieron 5,9 gramos de acetato de etilo rápidamente tras terminar la alimentación de iniciador y se añadieron 16,6 gramos de acetato de butilo rápidamente tras terminar la alimentación de monómero. La mezcla de reacción se mantuvo a reflujo (89 a 93°C) a lo largo de todo el proceso de polimerización. La mezcla de reacción se mantuvo a reflujo durante 30 minutos adicionales tras haberse completado la alimentación de iniciador. Después se añadió rápidamente una mezcla de 0,3 gramos de peroxoato de t-butilo y 16,6 gramos de acetato de etilo y se mantuvo la mezcla de reacción a reflujo durante 30 minutos adicionales. Tras esto, se enfrió después la mezcla de reacción hasta temperatura ambiente. La disolución de polímero resultante tenía un peso en sólidos de 58,2% y una viscosidad Brookfield de 1220 cps medida a 5 rpm utilizando un huso n° 3. El peso molecular promedio en número del macromonomero fue 5.702, el peso molecular medio ponderal 10.974, ambos determinados mediante GPC (cromatografía de permeación en gel) usando poliestireno como patrón.

40 *Preparación de polímero en dispersión no acuosa*

A un matraz de 2 litros como el anterior se añadieron 436,1 gramos de composición de macromonomero preparada anteriormente, 86,7 gramos de alcoholes minerales, 229,8 gramos de heptano y 7,6 gramos de acetato de etilo. Esta mezcla se agitó y se calentó a reflujo (89 a 93°C). Se añadió al matraz una mezcla monomérica elegida para el núcleo de 58,7 gramos de estireno, 163,6 gramos de metacrilato de metilo, 73,9 gramos de metacrilato de glicidilo, 96,5 gramos de acrilato de hidroxietilo, 2,3 gramos de ácido metacrílico, 64,0 gramos de acrilato de metilo y 2,3 gramos de metacrilato de alilo, mediante las bombas de adición y salidas simultáneamente con una mezcla de iniciador de 37,9 gramos de alcoholes minerales, 12,3 gramos de acetato de butilo y 6,9 gramos de peroxoato de t-butilo. Tanto la mezcla de iniciador como de monómero se añadieron simultáneamente durante 210 minutos. La mezcla se mantuvo a reflujo (89 a 93°C) a lo largo de todo el proceso de polimerización. Se añadieron después 19,5 gramos de acetato de butilo rápidamente tras terminar las dos alimentaciones y la mezcla de reacción se mantuvo después a reflujo durante 90 minutos adicionales. Se añadió después una mezcla de 0,2 gramos de Vazo® 67 (2,2'-azobis(metilbutanonitrilo)) de DuPont Co., Wilmington, DE, 18 gramos de acetato de butilo y 0,2 gramos de dimetiletanolamina durante 5 min. La mezcla de reacción se mantuvo a reflujo durante 120 minutos adicionales. Después se eliminaron por destilación 109,7 gramos de disolvente y la mezcla de reacción se enfrió a temperatura ambiente. La composición de dispersión de polímero no acuosa resultante tenía un peso en sólidos de 61,5% y una viscosidad Brookfield de 1260 cps medida a 5 rpm utilizando un huso n° 3.

Preparación de polímero NAD con funcionalidad isocianato

60

A un matraz de 2 litros provisto de un agitador, condensador de agua y puertos y bombas de adición, se añadieron 726,3 gramos de una disolución al 58% en peso de trimero de diisocianato de hexametileno (HDI) en acetato de butilo, xileno y acetato de éter monometílico de propilenglicol y 4,85 gramos de una disolución al 1% en peso de dilaurato de dibutilestano en acetato de butilo. La mezcla se agitó durante 5 minutos momento en el que se añadió una mezcla de 236,5 gramos de dispersión no acuosa preparada anteriormente y 132,3 gramos de acetato de éter monometílico de propilenglicol durante 60 minutos. La mezcla de reacción se agitó adicionalmente durante 10 minutos. La composición resultante tenía un porcentaje en peso de sólidos de 51,3 y la viscosidad Gardner -Holdt fue C.

ES 2 316 578 T3

Ejemplo 2

Se preparó un polímero en dispersión no acuosa que contiene funcionalidad isocianato, mediante el siguiente procedimiento:

Preparación del componente estabilizante de macromonomero

A un matraz de 12 litros provisto de un agitador, condensador de agua, termopar, entrada de nitrógeno, manta calefactora y salidas y bombas de adición, se añadieron 2392,2 gramos de xileno que se agitó y se calentó a reflujo (134 a 139°C). A esto se añadió después, una mezcla monomérica que comprende 1141 gramos de estireno, 513,4 gramos de metacrilato de butilo, 1654,5 gramos de acrilato de butilo, 741,7 gramos de acrilato de hidroxietilo, 131,3 gramos de ácido metacrílico y 1426,3 gramos de metacrilato de isobornilo, mediante los salidas y bombas de adición simultáneamente con una mezcla de iniciador que comprende 272,3 gramos de peracetato de t-butilo y 787,8 gramos de xileno. La mezcla monomérica se añadió durante 240 minutos y el tiempo de adición para la mezcla de iniciador fue 270 minutos. La mezcla se mantuvo a reflujo (134 a 139°C) a lo largo de todo el proceso de polimerización. Se añadieron después 113,4 gramos de xileno rápidamente y la mezcla se mantuvo a reflujo durante 30 minutos adicionales, tras terminar la alimentación del iniciador. Después se añadieron los siguientes materiales, en orden, a la mezcla de reacción: 0,23 gramos de beta-catecol disueltos en 2,38 gramos de isopropanol, 99,5 gramos de metacrilato de glicidilo, 1,4 gramos de dimetiletanolamina y 22,7 gramos de isopropanol. Después se mantuvo la mezcla de reacción a reflujo durante 120 minutos y después se enfrió a temperatura ambiente. La disolución de polímero resultante tenía un peso en sólidos de 62,9% y una viscosidad Brookfield de 1020 cps medida a 5 rpm utilizando un huso nº 3. El peso molecular promedio en número del macromonomero resultante fue 3.623, el peso molecular medio ponderal 9.131 determinados ambos mediante GPC (cromatografía de permeación en gel) usando poliestireno como patrón.

Preparación de polímero en dispersión no acuosa

A un matraz de 2 litros como el anterior se añadieron 348,7 gramos de estabilizante macromonomero preparado anteriormente, 55,8 gramos de alcoholes minerales, 149,9 gramos de heptano, 24,4 gramos de isopropanol y 8,7 gramos de acetato de etilo. Esta mezcla se agitó y se calentó a reflujo (92 a 95°C) momento en el que se añadieron rápidamente 0,7 gramos de peroctato de t-butilo y 5,2 gramos de heptano al matraz. Se añadió después al matraz una mezcla monomérica de 59,8 gramos de estireno, 197,0 gramos de metacrilato de metilo, 37,5 gramos de metacrilato de glicidilo, 98,1 gramos de acrilato de hidroxietilo, 9,4 gramos de ácido metacrílico, 67,5 gramos de acrilato de metilo, 14 gramos de heptano y 14 gramos de acetato de etilo, mediante las bombas de adición y salidas simultáneamente con una mezcla de iniciador de 34,9 gramos de alcoholes minerales, 27,9 gramos de heptano y 7,4 gramos de peroctato de t-butilo. Durante esta adición, tanto la mezcla de iniciador como de monómero se añadieron simultáneamente durante 210 minutos. La mezcla se mantuvo a reflujo (92 a 95°C) a lo largo de todo el proceso de polimerización. Después se añadieron rápidamente 10,0 gramos de acetato de etilo y se mantuvo la mezcla de reacción a reflujo durante 120 minutos adicionales tras completarse las alimentaciones de la mezcla de monómero y de iniciador. Después se añadió una mezcla de 2,4 gramos de peroctato de t-butilo y 20,9 gramos de acetato de butilo durante 30 min. La mezcla de reacción se mantuvo de nuevo a reflujo durante 60 minutos adicionales. Después se eliminaron por destilación 94,2 gramos de disolvente y la mezcla de reacción se enfrió a temperatura ambiente. La dispersión de polímero no acuosa resultante tenía un peso en sólidos de 64,2% y una viscosidad Brookfield de 1060 cps medida a 5 rpm utilizando un huso nº 3.

Preparación de polímero NAD con funcionalidad isocianato

A un matraz de 2 litros provisto de un agitador, condensador de agua y salidas y bombas de adición, se añadieron 155,7 gramos de una dispersión no acuosa preparada anteriormente, 120,1 gramos de una disolución al 70% de trómero de diisocianato de isoforona (IPDI) en acetato de butilo, 77,8 gramos de acetato de éter monometílico de propilenglicol y 2,78 gramos de una disolución al 2% de dilaurato de dibutilestano en acetato de etilo. La mezcla se agitó y se calentó a 70°C bajo nitrógeno y se mantuvo durante 30 minutos. Se añadieron después 643,6 gramos de una disolución al 58% en peso de trómero de diisocianato de hexametileno (HDI) en acetato de butilo, xileno y acetato de éter monometílico de propilenglicol durante 10 minutos y la mezcla de reacción se mantuvo a 70°C durante 120 minutos y después se enfrió. El % en peso de sólidos fue 55,6 y la viscosidad Brookfield fue 78 cps (huso nº 3 y 50 rpm).

Ejemplo 3

Se preparó un polímero en dispersión no acuosa que contiene funcionalidad isocianato, mediante el siguiente procedimiento:

Preparación de polímero NAD con funcionalidad isocianato

A un recipiente de vidrio se añadieron 100,0 gramos de la dispersión no acuosa preparada en el ejemplo 2 y 419,2 gramos de una disolución al 58% en peso de trómero de diisocianato de hexametileno (HDI) en acetato de butilo, xileno y acetato de éter monometílico de propilenglicol y la mezcla se agitó durante 15 minutos. La composición resultante tenía un porcentaje en peso de sólidos de 59,1 y una viscosidad Brookfield de 44 cps (huso nº 3 y 50 rpm).

ES 2 316 578 T3

Ejemplo 4

Se preparó un polímero en dispersión no acuosa que contiene funcionalidad isocianato, mediante el siguiente procedimiento:

Preparación de polímero NAD con funcionalidad isocianato

A un matraz de 2 litros provisto de un agitador, condensador de agua, y salidas y bombas de adición se añadieron 172,6 gramos de dispersión no acuosa preparada en el ejemplo 2 y la mezcla se agitó y se calentó a 70°C bajo nitrógeno y se mantuvo durante 30 minutos. Se añadieron después 825,2 gramos de una disolución al 58% en peso de trímero de diisocianato de hexametileno (HDI) en acetato de butilo, xileno y acetato de éter monometílico de propilenglicol durante 30 minutos y la mezcla de reacción se mantuvo a 70°C durante 120 minutos y después se enfrió.

Ejemplo 5

Se preparó un polímero en dispersión no acuosa que contiene funcionalidad isocianato, mediante el siguiente procedimiento:

Preparación de componente estabilizante de macromonomero

A un matraz de 2 litros provisto de un agitador, condensador de agua, termopar, entrada de nitrógeno, manta calefactora y salidas y bombas de adición, se añadieron 280,2 gramos de xileno y 34,7 gramos de tolueno y la mezcla se agitó y se calentó a reflujo (136 a 141°C). Se añadió después al matraz una mezcla monomérica que comprende 120,3 gramos de estireno, 44,5 gramos de metacrilato de 2-etilhexilo, 232,4 gramos de acrilato de butilo, 135,0 gramos de metacrilato de isocianatoetilo (ICEMA) y 187,7 gramos de metacrilato de isobornilo, mediante los salidas y bombas de adición simultáneamente con una mezcla de iniciador que comprende 35,8 gramos de peracetato de t-butilo y 103,7 gramos de xileno. La mezcla monomérica se añadió durante 240 minutos y el tiempo de adición para la mezcla de iniciador es 270 minutos. La mezcla se mantuvo a reflujo (135 a 141°C) a lo largo de todo el proceso de polimerización. Se añadieron después 14,9 gramos de xileno rápidamente tras terminar la alimentación de iniciador y la mezcla se mantuvo a reflujo durante 30 minutos adicionales. Se añadieron después 3,43 gramos de acrilato de hidroxietilo y 10,9 gramos de xileno, rápidamente a la mezcla de reacción, que después se mantuvo a reflujo durante 30 minutos y después se enfrió a temperatura ambiente. La disolución de polímero resultante tenía un peso en sólidos de 62,8% y una viscosidad Brookfield de 280 cps medida a 5 rpm utilizando un huso n° 3. El peso molecular promedio en número del macromonomero fue 3.675, el peso molecular medio ponderal 8.508, ambos determinados mediante GPC (cromatografía de permeación en gel) usando poliestireno como patrón.

Preparación de polímero NAD con funcionalidad isocianato

A un matraz de 2 litros como el anterior se añadieron 266,4 gramos de estabilizante macromonomero preparado anteriormente, 79,04 gramos de alcoholes minerales, 209,5 gramos de heptano, 8,6 gramos de estireno y 6,9 gramos de acetato de etilo con agitación y se calentó a reflujo (92 a 95°C). Después se añadió al matraz una mezcla monomérica de 4,1 gramos de estireno, 251,6 gramos de metacrilato de metilo, 23,1 gramos de metacrilato de glicidilo, 52,6 gramos de metacrilato de isocianatoetilo, 2,3 gramos de metacrilato de alilo, 80,5 gramos de acrilato de metilo y 131,2 gramos de estabilizante polimérico preparado anteriormente, mediante las bombas de adición y salidas simultáneamente con una mezcla de iniciador de 34,5 gramos de alcoholes minerales, 11,2 gramos de acetato de butilo y 6,3 gramos de peroxoato de t-butilo. Durante esta adición, tanto la mezcla de iniciador como de monómero se añadieron simultáneamente durante 210 minutos. Después se añadieron rápidamente 17,8 gramos de acetato de butilo. La mezcla se mantuvo a reflujo (92 a 95°C) a lo largo de todo el proceso de polimerización. Después se mantuvo a reflujo la mezcla de reacción durante 90 minutos adicionales tras terminarse las alimentaciones de la mezcla monomérica y de iniciador. Se añadió después una mezcla de 0,17 gramos de Vazo® 67 (descrito anteriormente) y 16,4 gramos de acetato de butilo durante 5 min. La mezcla de reacción se mantuvo de nuevo a reflujo durante 30 minutos adicionales, y se eliminaron 99 gramos de disolvente mediante destilación y la mezcla de reacción se enfrió a temperatura ambiente. La dispersión de polímero no acuosa resultante tenía un peso en sólidos de 61,8% y una viscosidad Brookfield de 280 cps medida a 5 rpm utilizando un huso n° 3.

Ejemplo 6

Se preparó un polímero en dispersión no acuosa que contiene funcionalidad isocianato, mediante el siguiente procedimiento:

Preparación de una composición de macromonomero

A un matraz de 2 litros provisto de un agitador, condensador de agua, termopar, entrada de nitrógeno, manta calefactora y salidas y bombas de adición se añadieron 181,3 gramos de acetato de etilo, 83,2 gramos de acetato de butilo y 70,4 gramos de la mezcla monomérica descrita anteriormente con agitación y se calentó a reflujo (89 a 93°C). A esto se añadió rápidamente al matraz una mezcla de 16,5 gramos de la disolución de iniciador descrita más abajo

y 10,0 gramos de una disolución al 10% de bis(boro difluoro difenil glioximato) cobaltato (II) en acetato de etilo. El resto de la mezcla monomérica de 704,2 gramos de metacrilato de butilo se añadió después al matraz mediante las bombas de adición simultáneamente con el resto de la disolución de iniciador de 9,9 gramos de Vazo® 52 (descrito anteriormente) y 154,9 gramos de acetato de etilo. La mezcla monomérica se añadió durante 180 minutos y la mezcla de iniciador se alimentó durante un periodo de 330 minutos. Se añadieron después 6,7 gramos de acetato de etilo rápidamente tras terminar la alimentación de iniciador y se añadieron 16,6 gramos de acetato de butilo rápidamente tras terminar la alimentación de monómero. La mezcla de reacción se mantuvo a reflujo (89 a 93°C) a lo largo de todo el proceso de polimerización. La mezcla de reacción se mantuvo a reflujo durante 20 minutos adicionales tras haberse completado la alimentación de iniciador. Después se añadió rápidamente una mezcla de 0,3 gramos de peroctoato de t-butilo y 33,3 gramos de acetato de butilo y se mantuvo la mezcla de reacción a reflujo durante 30 minutos adicionales. Tras esto, se enfrió la mezcla de reacción hasta temperatura ambiente. La disolución de polímero resultante tenía un peso en sólidos de 59,2% y una viscosidad Brookfield de 2180 cps medida a 5 rpm utilizando un huso nº 3. El peso molecular promedio en número del macromonómero fue 13.550, el peso molecular medio ponderal 30.940, ambos determinados mediante GPC (cromatografía de permeación en gel) usando poliestireno como patrón.

Preparación de polímero en dispersión no acuosa

A un matraz de 2 litros como el anterior se añadieron 391,9 gramos de macromonómero preparado anteriormente, 30,3 gramos de alcoholes minerales, 254,2 gramos de heptano y 6,8 gramos de acetato de butilo y 0,1 gramos de dimetiletanolamina con agitación y se calentó a reflujo (84 a 89°C). Se añadió después al matraz una mezcla monomérica de 52,7 gramos de estireno, 174,1 gramos de metacrilato de metilo, 33,2 gramos de metacrilato de glicidilo, 86,7 gramos de acrilato de hidroxietilo, 8,3 gramos de ácido metacrílico y 59,6 gramos de acrilato de metilo, mediante las bombas de adición y salidas simultáneamente con una mezcla de iniciador de 34,0 gramos de alcoholes minerales, 10,9 gramos de acetato de butilo y 6,2 gramos de peroctoato de t-butilo. Durante la adición previa, tanto la mezcla de iniciador como de monómero se añadieron simultáneamente durante 210 minutos. La mezcla se mantuvo a reflujo (84 a 89°C) a lo largo de todo el proceso de polimerización. Se añadieron 15,6 gramos de acetato de butilo rápidamente tras terminar las dos alimentaciones y la mezcla de reacción se mantuvo después a reflujo durante 120 minutos adicionales. Se añadió después una mezcla de 4,1 gramos de peroctoato de t-butilo y 20,6 gramos de acetato de butilo durante 15 minutos. La mezcla de reacción se mantuvo a reflujo durante 60 minutos adicionales. Después se eliminaron por destilación 98,6 gramos de disolvente y la mezcla de reacción se enfrió a temperatura ambiente. La dispersión de polímero resultante tenía un peso en sólidos de 60,3% y una viscosidad Brookfield de 540 cps medida a 5 rpm utilizando un huso nº 3.

Preparación de NAD con funcionalidad isocianato

A un recipiente de 0,24 litros se añadieron 70 gramos de la dispersión no acuosa preparada anteriormente y 88 gramos de isocianato Luxate® HD-100. La mezcla se agitó durante 60 minutos

Luxate® HD-100 es un dímero de HDI y se encuentra disponible en Lyondell.

Ejemplo comparativo

Este ejemplo comparativo ilustra la preparación de un polímero NAD con funcionalidad hidroxilo como se enseña en Barsotti *et al* patente de EE.UU. nº 5.763.528.

La dispersión no acuosa como la preparada en el ejemplo 1 no se sometió a reacción posterior con poliisocianatos, de modo que la funcionalidad hidroxilo permaneció en los componentes estabilizantes y en el núcleo.

Ejemplos de pintura

Los siguientes ejemplos (Ejemplos 7-8) muestran la preparación de diversas composiciones de revestimiento transparente preparadas con los polímeros en dispersión no acuosa con funcionalidad isocianato descritos anteriormente, junto con ejemplos de comparación que muestran la preparación de composiciones de revestimiento transparente preparadas con los polímeros en dispersión no acuosa con funcionalidad hidroxilo y composiciones de revestimiento transparente preparadas sin polímeros en dispersión no acuosa. Después se ensayaron las composiciones de revestimiento transparente para aplicaciones de revestimiento transparente para repintar automóviles. Se usaron los siguientes métodos de ensayo:

Procedimientos de ensayo

Dureza de la película

La microdureza de los revestimientos se midió usando un durómetro Fischerscope (modelo HM100V). El durómetro se fijó para una fuerza máxima de 100 mN en rampa en series de 50, en etapas de 1 segundo. La dureza se recogió en N/mm².

La dureza de la película es una indicación de cuando está la película de revestimiento lista para ser pulida.

ES 2 316 578 T3

Razón de hinchamiento

La razón de hinchamiento de las tres películas (sin TPO) se determinó hinchándolas en cloruro de metileno. Las tres películas se colocaron entre dos capas de hoja de aluminio y usando un punzón LADD, se sacó un disco de aproximadamente 3,5 mm de diámetro de la película. La hoja de aluminio se quitó de cada lado de la película libre. Se midió el diámetro sin hinchar (D_0) de la película usando un microscopio con un aumento 10x y una lente filar. Se añadieron cuatro gotas de cloruro de metileno a la película, se dejó que la película se hinchara durante unos segundos y luego se puso sobre ella un portaobjetos. La razón de hinchamiento se calculó después como:

$$\text{Razón de hinchamiento} = (D_s)^2 / (D_0)^2$$

La razón de hinchamiento es una medida de la densidad de reticulación de la película y de las propiedades de curado rápido.

Tiempo de secado

El tiempo de secado de una capa de composición revestida se midió como tiempo de secado de la superficie BK3 y tiempo de secado completo K4 usando un medidor de tiempo de secado BK.

El tiempo de secado de la superficie es una medida del secado físico o secado para tocar (que permite minimizar la absorción de suciedad y la aplicación rápida de capas de revestimiento posteriores) y el tiempo de secado completo es una medida del secado completo o secado químico (que permite pulir rápidamente un vehículo y quitar el vehículo de la zona de pulverización a la zona de almacenamiento exterior). Al repintar los automóviles, un revestimiento que tiene tanto secado físico como químico rápido, tiene la capacidad de mejorar notablemente la productividad de un establecimiento de repintado. Conseguir estas propiedades y satisfacer también los requisitos de bajo VOC actuales (< 0,4 kg/l VOC) es realmente un logro pendiente.

Fracción de gel

Se determinó la fracción de gel de películas libres (sin TPO) en acetona hirviendo. Se colocaron aproximadamente 0,5 gramos de película (pesados cuidadosamente) en una criba. La película en la criba se hirvió en acetona durante 6 horas y se dejó enfriar. Se quitó la criba de la acetona, se secó durante la noche y después se volvió a pesar. La lectura se recogió como:

$$\text{Porcentaje de fracción de gel} = (\text{peso de película tras hervir} / \text{peso de la película antes de hervir}) \times 100$$

Así, una lectura de un porcentaje de una fracción de gel de 100 indica reticulación completa, es decir, nada de las película de ensayo se disolvió en acetona y una lectura de 0 indica que no hay reticulación, es decir, toda la película de ensayo se disolvió en acetona.

Mancha de H_2O

El índice de mancha de agua es una medida de como de bien se reticula la película rápidamente en el curado. Si se forma daño por mancha de agua en la película, es una indicación de que el curado no es completo y se necesita curado adicional antes de que la película se lije en húmedo o se pula o se mueva de la zona de pulverización al almacenamiento exterior. El índice de mancha de agua se determina de la siguiente manera.

Se dejaron sobre una superficie plana paneles recién revestidos, por pulverización o aplicación de capas, con la superficie pintada hacia arriba. Después se aplicó agua desionizada con una pipeta en intervalos de tiempo de 1 hora. Se colocó en el panel una gota de aproximadamente 12,7 mm de diámetro y se dejó evaporar. Se identificó la localización de la gota para valorar después los resultados. Tras la evaporación, se examinó el panel para ver la deformación y pérdida de color de las áreas manchadas. Al panel se le pasó ligeramente una estopilla mojada con agua desionizada, posteriormente se le pasó al panel seco una estopilla seca. El grado de deformación y pérdida de color se valoró en una escala visual de 1 a 10, siendo 10 lo mejor, es decir no hay evidencia de manchado o distorsión o pérdida de color, siendo 9 apenas perceptible, 8 ligeros círculos, 7 pérdida de color muy ligera o ligera distorsión, 6 ligera pérdida de brillo o ligera pérdida de color, 5 pérdida de brillo o de color definida, 4 ligero ataque o distorsión definida, 3 ligero ablandamiento, ataque fuerte o pérdida de color, 2 ablandamiento definido, y siendo 1 lo peor, es decir, disolución de la película.

ES 2 316 578 T3

Ejemplo 7

Este ejemplo compara el NAD de isocianato al NAD con funcionalidad hidroxilo, frente a un sistema de revestimiento transparente sin NAD. Se prepararon composiciones de revestimiento transparente a partir de los siguientes constituyentes:

Parte I	A	B	C
Polímero acrílico con funcionalidad hidroxilo (preparado más abajo)	87,85	78,92	78,85
NAD con funcionalidad hidroxilo (preparado en ejemplo comparativo)			8,91
Tinuvin® 384 (pantalla de UV de Ciba-Geigy) en tolueno/metiletil cetona al 25%	3,98	3,98	3,98
Tinuvin® 292 (Estabilizante de luz de Ciba-Geigy)	1,02	1,02	1,02
Acetato de butilo	23,13	20,56	23,16
Dilaurato de dibutilestaño en acetato de etilo al 2%	1,37	1,37	1,37
BYK® 306 (Aditivo de control de flujo de silicona de BYK Chemie) en xileno al 50%	1,75	1,75	1,75
Ácido acético	,27	,27	,27
Xileno	23,13	20,56	23,16
Total Parte I	142,5	128,43	142,48
Parte II	A	B	C
Desmodur® 3300 (trimero de HDI de Bayer AG) en disolvente al 58%	27,5		27,52
NAD con funcionalidad isocianato (preparado en ejemplo 1)		41,57	

Los constituyentes de las partes I y II se mezclaron conjuntamente para formar una composición de revestimiento transparente que tenía 42,5% de sólidos con NCO/OH de 1,03. Los revestimientos se aplicaron con una cuchilla para aplicar capas de pintura sobre vidrio de 0,254 mm, TPO (poliolefina térmica) y Uniprime (ED5000) para dar películas de 0,0381-0,0635 mm. Las películas se secaron a temperatura ambiente, a 140,5°C durante 30 minutos y después se secaron a temperatura ambiente, o a 60°C durante 30 minutos en lugar de a temperatura ambiente.

ES 2 316 578 T3

Resultados de la pintura

Lo siguiente es una comparación de las propiedades importantes de las composiciones:

Propiedades	A	B	C
Tiempo de secado BK3	61	57	57
Mancha de H ₂ O 1 h	8	8	8
Mancha de H ₂ O 2 h	9	9	9
Mancha de H ₂ O 4 h	10	10	10
Razón de hinchamiento 3 h	Fallo	2,28	Fallo
Razón de hinchamiento 1 día	1,89	1,71	1,74
Razón de hinchamiento 7 días	1,63	1,59	1,55
Razón de hinchamiento 30 días	1,62	1,54	1,52
Hinchamiento 140,5°C	1,61	1,66	1,60
Razón de hinchamiento 60°C enfriamiento	2,41	2,11	Fallo
Hinchamiento 60°C 30 días	1,62	1,63	1,55
Dureza de Fischer 1 día	52	52	55
Dureza de Fischer 7 días	110	111	110
Dureza de Fischer 30 días	128	132	124
Fracción de gel 30 días	89	90	89
Fracción de gel 140,5°C cocción	93	96	95

Los resultados anteriores muestran que la adición de NAD con funcionalidad isocianato mejora las propiedades de curado rápido para la composición de revestimiento transparente. Esto se ve por las razones de hinchamiento rápido menores. Otras propiedades básicas del revestimiento transparente (tal como aspecto, es decir, brillo y nitidez de la imagen) se mantuvieron en niveles deseados.

Preparación de polímero acrílico con funcionalidad hidroxil (usado anteriormente)

A un matraz de 2 litros provisto de un agitador, condensador de agua, termopar, entrada de nitrógeno, manta calefactora y salidas y bombas de adición, se añadieron 305,3 gramos de xileno que se agitó y se calentó a temperatura de reflujo (137 a 142°C). Se añadió después al matraz una mezcla monomérica que comprende 106,1 gramos de estireno, 141,4 gramos de metacrilato de metilo, 318,3 gramos de metacrilato de isobutilo, 141,4 gramos de metacrilato de hidroxietilo y 10,4 gramos de xileno, mediante los salidas y bombas de adición simultáneamente con una mezcla de iniciador que comprende 17,0 gramos de peracetato de t-butilo y 85,2 gramos de xileno. La mezcla monomérica se añadió durante 180 minutos y el tiempo de adición para la mezcla de iniciador fue también 180 minutos. La mezcla se mantuvo a reflujo (137 a 142°C) a lo largo de todo el proceso de polimerización. Se añadió después inmediatamente una mezcla de iniciador que comprende 4,3 gramos de peracetato de t-butilo y 57,8 gramos de metiletilcetona a la mezcla de reacción durante 60 minutos y se mantuvo la mezcla posteriormente a reflujo durante 60 minutos. Después se enfrió la mezcla por debajo de 90°C y se añadieron 13,0 gramos de metiletilcetona. La disolución de polímero resultante tiene

ES 2 316 578 T3

un peso en sólidos de 60% y una viscosidad Gardner Holdt de Z1. El peso molecular promedio en número del polímero acrílico fue 5.000, el peso molecular medio ponderal 11.000, determinados mediante cromatografía de permeación en gel (patrón poliestireno).

5 Ejemplo 8

Este ejemplo compara un NAD con isocianato obtenido con monómero ICEMA con un sistema de revestimiento transparente sin NAD. Se prepararon composiciones de revestimiento transparente a partir de los siguientes constituyentes:

Parte I	A	B
Oligómero con funcionalidad hidroxí (preparado en el procedimiento 3 de Barsby et al patente de EE.UU. 6.221.494 expedida el 24 de abril,2001)	63,22	55,92
Tinuvin® 384 (descrito anteriormente) en tolueno/metiletil cetona al 25%	5,51	5,51
Tinuvin® 292 (descrito anteriormente)	1,41	1,41
Acetato de butilo	51,46	44,55
Dilaurato de dibutilestano en acetato de etilo al 2%	1,39	1,39
BYK® 306 (descrito anteriormente) en xileno al 50%	1,90	1,90
Ácido acético	,38	,38
Total Parte I	126,30	112,09
PARTE II	A	B
Desmodur® 3300 en disolvente al 58%	43,70	36,29
NAD con funcionalidad isocianato (preparado en el ejemplo 5)		21,62

Los constituyentes de las partes I y II se mezclaron conjuntamente para formar una composición de revestimiento transparente que tenía 60% de sólidos con NCO/OH de 1,03. Los revestimientos se aplicaron con una cuchilla para aplicar capas de pintura sobre vidrio de 0,254 mm, TPO (poliolefina térmica) y Uniprime (ED5000) para dar películas de 0,0508-0,0762 mm. Las películas se secaron a temperatura ambiente, a 140,5°C durante 30 minutos y después se secaron a temperatura ambiente, o a 60°C durante 30 minutos en lugar de a temperatura ambiente.

ES 2 316 578 T3

Resultados de la pintura

Propiedades	A	B
Tiempo de secado BK4	165	158
Mancha de H ₂ O 1 h	4	6
Mancha de H ₂ O 2 h	8	8
Razón de hinchamiento 4 h	2,04	1,73
Razón de hinchamiento 1 día	1,74	1,77
Razón de hinchamiento 7 días	1,61	1,65
Hinchamiento 140,5°C	1,64	1,74
Razón de hinchamiento	2,12	2,12
60°C Enfriamiento		
Hinchamiento 60°C 7 días	1,67	1,61
Dureza de Fischer 1 día	9	9
Dureza de Fischer 7 días	36	38
Dureza de Fischer 1 día 14-cocción	30	42
Dureza de Fischer 7 días 14-cocción	108	118
Fracción de gel 30 días	90	91

Los resultados anteriores muestran que la adición de NAD con isocianato mejora el curado rápido para la pintura. Esto se ve por el índice de mancha de agua mejorado y por las menores razones de hinchamiento rápido.

Los restantes NADs con funcionalidad isocianato preparados en los ejemplos 1-6 anteriores también se ensayaron en sistemas de revestimiento transparente para automóviles y mostraron mejoras similares en el curado rápido mientras que las otras propiedades básicas (tales como aspecto, es decir, brillo y nitidez de la imagen) se mantuvieron en los niveles deseados. En resumen, el uso de NADs con funcionalidad isocianato permite un equilibrio excelente entre el secado físico (secado para tocar) y secado químico (secado completo) y por lo tanto aumentó la productividad de un establecimiento de repintado de automóviles a la vez que se satisfacen los requisitos de bajo VOC actuales para las aplicaciones de automoción.

Quedará claro para el experto en la técnica diversas modificaciones, alteraciones, adiciones o sustituciones de los componentes de las composiciones de esta invención, sin alejarse del espíritu y del alcance de esta invención. Esta invención no está limitada a las realizaciones ilustrativas indicadas en esta memoria, sino que la invención está definida por las siguientes reivindicaciones.

REIVINDICACIONES

1. Una composición de revestimiento que comprende 40-90% en peso de aglutinante que forma películas y 10-60% en peso de un vehículo líquido orgánico; donde el aglutinante comprende

(a) 10-70% en peso, referido al peso del aglutinante, de un polímero acrílico gelificado dispersado, consistiendo esencialmente el polímero en

(i) un núcleo que comprende monómeros insaturados etilénicamente polimerizados que no es soluble en el vehículo líquido orgánico y que tiene injertado químicamente

(ii) componentes estabilizantes poliméricos sustancialmente lineales que son solubles en el vehículo líquido orgánico, que comprenden monómeros insaturados etilénicamente polimerizados y que tienen un peso molecular medio ponderal de 500-20.000 determinado mediante GPC (cromatografía de permeación en gel) usando poliestireno como patrón;

donde el núcleo, el componente estabilizante polimérico o ambos contienen al menos 3% en peso de monómeros insaturados etilénicamente polimerizados que tienen grupos isocianato unidos a ellos que pueden reaccionar con el componente (b); y donde los grupos isocianato están unidos al núcleo, a los componentes estabilizantes o ambos mediante reacción posterior de grupos reactivos con isocianato en ellos con compuestos poliisocianato donde 100% de los grupos reactivos con isocianato se hacen reaccionar con el poliisocianato o vía

(b) 30-90% en peso, referido al peso del aglutinante, de un oligómero o polímero o ambos que tienen componentes funcionales que pueden reaccionar con los grupos isocianato del componente (a); y

(c) 0-60% en peso, referido al peso del aglutinante, de un agente reticulante de poliisocianato orgánico.

2. La composición de revestimiento de la reivindicación 1, en la que el polímero acrílico dispersado comprende 30-70% en peso del núcleo y 70-30% de componentes poliméricos estabilizantes lineales.

3. La composición de revestimiento de la reivindicación 1, en la que los componentes estabilizantes poliméricos lineales consisten en macromonómeros que se injertan en el núcleo mediante un único punto final de insaturación etilénica del macromonómero y los monómeros que forman el macromonómero se polimerizan en presencia de un agente de transferencia de cadena de cobalto para proporcionar el único punto de insaturación etilénica. copolimerización de monómeros con funcionalidad isocianato en él en ausencia de monómeros reactivos con isocianato;

4. La composición de revestimiento de la reivindicación 1, en la que el oligómero y polímero de componente (b) tienen cada uno grupos hidroxilo que son reactivos con el componente (a) de la composición.

5. La composición de revestimiento de la reivindicación 1, en la que los grupos isocianato de componente (a) se concentran esencialmente solamente en los componentes estabilizantes.

6. La composición de revestimiento de la reivindicación 1, en la que el núcleo del polímero acrílico gelificado dispersado consiste en monómeros polimerizados de estireno, acrilato de hidroxietilo, metacrilato de metilo, metacrilato de glicidilo, ácido metacrílico, metacrilato de alilo y acrilato de metilo, y los componentes estabilizantes lineales del polímero acrílico gelificado dispersado consisten en monómeros polimerizados de metacrilato de butilo, metacrilato de isobornilo, metacrilato de 2-etilhexilo, metacrilato de hidroxietilo y metacrilato de t-butilaminoetilo, reaccionando posteriormente el polímero con un poliisocianato para unir los grupos isocianato a él.

7. La composición de revestimiento de la reivindicación 1, en la que el núcleo del polímero acrílico gelificado dispersado consiste en monómeros polimerizados de estireno, metacrilato de metilo, metacrilato de glicidilo, acrilato de hidroxietilo, ácido metacrílico, acrilato de metilo, y los componentes estabilizantes lineales del polímero acrílico dispersado consisten en monómeros polimerizados de estireno, metacrilato de butilo, acrilato de butilo, acrilato de hidroxietilo, ácido metacrílico, metacrilato de isobornilo y metacrilato de glicidilo, reaccionando posteriormente el polímero con un poliisocianato para unir los grupos isocianato a él.

8. La composición de revestimiento de la reivindicación 1, en la que el núcleo del polímero acrílico gelificado dispersado consiste en monómeros polimerizados de estireno, metacrilato de isocianatoetilo, metacrilato de metilo, metacrilato de glicidilo, acrilato de metilo y metacrilato de alilo, y los componentes estabilizantes lineales del polímero acrílico dispersado consiste en monómeros polimerizados de estireno, metacrilato de 2-etilhexilo, metacrilato de butilo, metacrilato de isobornilo, metacrilato de isocianatoetilo y acrilato de hidroxietilo.

9. La composición de revestimiento de la reivindicación 1, que contiene un polímero acrílico con funcionalidad hidroxilo o poliéster con peso molecular medio ponderal mayor que 2.000.

10. La composición de revestimiento de la reivindicación 1, que contiene un oligómero con funcionalidad hidroxilo que tiene un peso molecular medio ponderal de 200-2.000 y una polidispersidad menor que 1,7.

ES 2 316 578 T3

11. La composición de revestimiento de la reivindicación 1, que contiene un polímero acrílico gelificado dispersado con funcionalidad hidroxil.

12. La composición de revestimiento de la reivindicación 1, que no tiene componente (c).

13. Un sustrato revestido con una capa curada seca de la composición de revestimiento de la reivindicación 1.

14. Un aducto de isocianato útil como agente de reticulación de isocianato en composiciones de revestimiento en disolvente, que comprende un polímero acrílico gelificado dispersado que consiste esencialmente en

(i) un núcleo que comprende monómeros insaturados etilénicamente polimerizados que no es soluble en el vehículo líquido orgánico y que tiene injertado químicamente

(ii) componentes estabilizantes poliméricos sustancialmente lineales que son solubles en el vehículo líquido orgánico, que comprenden monómeros insaturados etilénicamente polimerizados y que tienen un peso molecular medio ponderal de 500-20.000 determinado mediante GPC (cromatografía de permeación en gel) usando poliestireno como patrón;

en el que el núcleo, el componente polimérico estabilizante, o ambos, contienen monómeros insaturados etilénicamente polimerizados que tienen grupos isocianato unidos a ellos.