



19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 311 480**

51 Int. Cl.:

**C08G 77/442** (2006.01)

**C08L 83/10** (2006.01)

**C09D 183/10** (2006.01)

**C08F 283/12** (2006.01)

**C09D 151/08** (2006.01)

**C08L 33/00** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **00978339 .0**

96 Fecha de presentación : **31.10.2000**

97 Número de publicación de la solicitud: **1246863**

97 Fecha de publicación de la solicitud: **09.10.2002**

54

Título: **Composiciones formadoras de película sin disolventes, sustratos recubiertos y procedimientos relacionados.**

30

Prioridad: **10.11.1999 US 437617**

45

Fecha de publicación de la mención BOPI:  
**16.02.2009**

45

Fecha de la publicación del folleto de la patente:  
**16.02.2009**

73

Titular/es: **PPG Industries Ohio, Inc.**  
**3800 West 143rd Street**  
**Cleveland, Ohio 44111, US**

72

Inventor/es: **Grolemund, Mary, E.;**  
**Hockswender, Thomas, R.;**  
**Nakajima, Masayuki y**  
**Olson, Kurt, G.**

74

Agente: **Carpintero López, Mario**

ES 2 311 480 T3

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

## DESCRIPCIÓN

Composiciones formadoras de película sin disolventes, sustratos recubiertos y procedimientos relacionados.

5 **Campo de la invención**

La presente invención se refiere a dispersiones acuosas y a composiciones endurecibles que las contienen. Más particularmente, la presente invención se refiere a composiciones de recubrimiento compuestas de múltiples componentes que comprenden una capa de recubrimiento base pigmentada y una capa de recubrimiento superior transparente aplicada sobre la capa de recubrimiento base que se deposita desde una composición formadora de película sustancialmente libre de disolventes que comprende una dispersión acuosa de micropartículas poliméricas. La invención también se refiere a sustratos recubiertos con tales composiciones.

**Antecedentes de la invención**

Los sistemas de recubrimiento de color más transparencia que implican la aplicación de una capa de recubrimiento base coloreada o pigmentada a un sustrato seguida por la aplicación de una capa de recubrimiento superior transparente o clara sobre el recubrimiento base se han vuelto cada vez más populares como acabado original para los automóviles. Los sistemas de color más transparencia tienen características excepcionales de aspecto tales como brillo y distinción de imagen, debidas en parte grande a la capa de recubrimiento transparente.

Los sistemas de recubrimiento de color más transparencia económicamente más atractivos son aquellos en los que la composición del recubrimiento transparente puede aplicarse directamente sobre la capa de recubrimiento base coloreada sin endurecer. El procedimiento de aplicación de una capa de recubrimiento antes de que se endurezca la capa anterior, endureciendo a continuación de manera simultánea ambas capas, se denomina aplicación húmedo sobre húmedo ("WOW"). Los sistemas de recubrimiento de color más transparencia adecuados para la aplicación WOW proporcionan una ventaja sustancial de ahorro de coste energético.

Durante la última década, ha habido un esfuerzo concertado para reducir la contaminación atmosférica causada por los disolventes volátiles que se emiten durante el proceso de pintura. Sin embargo, con frecuencia es difícil alcanzar calidad alta, acabado suave del recubrimiento, acabados de recubrimientos particularmente transparentes, tales como los que se requieren en la industria automotriz, sin incluir disolventes orgánicos que contribuyen en gran medida en la fluidez y nivelación de un recubrimiento. Además de alcanzar un aspecto casi impecable, los recubrimientos de automotores deben ser durables y resistentes al desconchado, y aún económicos y de fácil aplicación.

El uso de recubrimientos en polvo para eliminar la emisión de disolventes volátiles durante el proceso de pintura se ha vuelto vez más atractivo. Los recubrimientos en polvo se han vuelto muy populares para uso en los recubrimientos para los componentes de los automóviles, por ejemplo, ruedas, piezas del eje, armazones de asientos y similares. El uso de recubrimientos en polvo para los recubrimientos transparentes en sistemas de color más transparencia, sin embargo, es algo menos frecuente por varias razones. Primero, los recubrimientos en polvo requieren una tecnología de aplicación diferente que las composiciones de recubrimiento líquidas convencionales y, por consiguiente, requieren modificaciones costosas en las líneas de aplicación. También, el alto nivel de los recubrimientos transparentes de automóviles es, en mayor parte, proporcionado por los sistemas de poliuretano, que se endurecen típicamente a temperaturas inferiores a 140°C. La mayoría de las formulaciones de recubrimiento en polvo requieren una temperatura de endurecimiento mucho más alta. Además, muchas composiciones de recubrimiento en polvo tienden a amarillear más fácilmente que las composiciones de recubrimiento líquidas transparentes convencionales, y las composiciones de recubrimiento transparentes en polvo dan lugar por lo general a recubrimientos que tienen un gran espesor de la película endurecida, extendiéndose típicamente desde 60 hasta 70 micrones.

La Patente de EEUU N° 5.379.947 describe un procedimiento para producir una composición de recubrimiento en polvo en la que el tamaño de partícula del polvo no excede los 100 micrómetros y al menos 50 por ciento de las partículas del polvo son de un tamaño que varía desde 3 hasta 5 micrómetros. Tras moler, el polvo se añade a una mezcla de agua y tensioactivos, seguida por la adición posterior de dispersores y de agentes de control de la reología, formando de esta manera una suspensión del polvo. Las composiciones de recubrimiento de la suspensión del polvo son útiles tanto para la aplicación de la capa de recubrimiento base como de la capa de recubrimiento transparente.

El polvo en la forma de suspensión para los recubrimientos transparentes de automóviles puede superar muchas de las desventajas de los recubrimientos de polvo seco, sin embargo, las composiciones de suspensión de polvo con frecuencia tienden a ser inestables y a sedimentar cuando se almacenan a temperaturas superiores a 20°C. Además, la aplicación WOW de las composiciones de recubrimiento transparentes de suspensión de polvo sobre capas de recubrimiento base convencionales pueden dar lugar a cuarteado por desecación del sistema tras el endurecimiento. Véase Aktueller Status bei der Pulverlackentwicklung für die Automobilindustrie am Beispiel fuller und Klarlack, presentado por el Dr. W. Kries en la 1ª International Conference of Car-Body Powder Coatings, Berlín, Alemania, 22-23 de junio de 1998, *reimpreso* en Focus on Powder Coatings, The Royal Society of Chemistry, 2-8 de septiembre de 1998.

Generalmente, cualquier película que contenga un componente volátil tal como agua debe experimentar una disminución del volumen a medida que se evapora el componente volátil de la superficie de la película. A medida que

## ES 2 311 480 T3

el componente volátil abandona la película, las fuerzas de contracción actúan tirando de la película hacia el interior en todas las direcciones. Sin embargo, sin la intención de estar ligado a ninguna teoría, se cree que si la película tiene suficiente fuerza cohesiva, la película se contraerá solamente en una dimensión, es decir, disminuirá el espesor de la película, mientras que la película resista la contracción en cualquier dirección paralela a la superficie del sustrato. Por el contrario, si una película carece de fuerza cohesiva suficiente para resistir la contracción paralela a la superficie del sustrato, las fuerzas de contracción harán que la película se rompa en pequeños segmentos planos separados por vacíos lineales continuos. Este defecto de superficie se denomina comúnmente “cuarteado por desecación” o “mudcracking”.

Un recubrimiento acuoso que forma un polvo tras la aplicación a temperatura ambiente no puede unirse fácilmente para formar una película generalmente continua hasta someterlo a condiciones térmicas de endurecimiento. Se cree que la tendencia de tales recubrimientos a formar “cuarteado por desecación” tras el endurecimiento se debe a la carencia de fuerza cohesiva suficiente como resultado de la incapacidad de las partículas del polvo de unirse fácilmente antes del endurecimiento térmico.

La Solicitud de Patente Canadiense N° 2.203.868 describe un procedimiento para preparar dispersiones acuosas que forman recubrimientos en polvo a temperatura ambiente, que, tras endurecer, proporcionan recubrimientos que tienen mejor resistencia al agua y a los disolventes. Las dispersiones comprenden un componente polioliol que tiene una Tg superior a 30°C, que puede opcionalmente modificarse de manera hidrófila, y un reticulador de isocianato bloqueado, que puede opcionalmente modificarse de manera hidrófila. Los componentes de la dispersión se preparan en presencia de disolvente orgánico que debe eliminarse por medio de una etapa de destilación. Aunque se aplican como composiciones de recubrimiento de base acuosa convencionales, estas dispersiones forman recubrimientos de polvo a temperatura ambiente. Según se analizó anteriormente, sin embargo, puesto que estos materiales están en forma de polvo a temperatura ambiente, pueden exhibir cuarteado por desecación tras el endurecimiento.

La Patente de EEUU N° 5.071.904 describe una composición de recubrimiento de base acuosa, que comprende una dispersión de micropartículas poliméricas en un medio acuoso. Las micropartículas contienen un polímero sustancialmente hidrófobo, que está esencialmente libre de unidades de repetición de acrílico o vinilo en la estructura central y está adaptado para unirse químicamente en la composición de recubrimiento endurecida. Las micropartículas descritas no comprenden un reticulador hidrófobo, es decir, un reticulador tal como una melamina completamente butilada que no es soluble o dispersable en agua. Además, las composiciones de recubrimiento, a la vez que son de base acuosa, contienen típicamente una cantidad sustancial de disolvente orgánico para proporcionar flujo y coalescencia al recubrimiento aplicado.

La industria del automóvil obtendría un beneficio económico significativo de una composición de recubrimiento transparente esencialmente libre de disolventes que cumpla con los rigurosos requisitos de aspecto de la industria automotriz, manteniendo al mismo tiempo las propiedades de rendimiento, tales como la resistencia al grabado con ácidos y a los rayones. Además, sería económicamente beneficioso proporcionar una dispersión acuosa de micropartículas poliméricas en la que los componentes poliméricos se preparen en un medio que esté libre de disolventes orgánicos, eliminando de este modo la etapa adicional del proceso de eliminación por destilación. También, sería ventajoso proporcionar una composición de recubrimiento transparente sin disolventes que pueda aplicarse por medios convencionales sobre una composición de recubrimiento de base pigmentada sin endurecer (es decir, a través de la aplicación “WOW”) para formar una película generalmente continua a temperatura ambiente proporcionando de esta manera una película endurecida que esté libre del cuarteado por desecación.

### Resumen de la invención

La presente invención proporciona una dispersión acuosa constituida por micropartículas poliméricas que comprenden (A) al menos un producto de la reacción de monómeros polimerizables, etilénicamente insaturados que contiene grupos funcionales y (B) al menos un organopolisiloxano reactivo. Las micropartículas poliméricas se preparan de preferencia en un medio libre de disolventes orgánicos. También se proporcionan composiciones endurecibles que contienen la dispersión descrita anteriormente, así como también composiciones de recubrimiento compuestas de múltiples componentes que comprenden un recubrimiento base depositado desde una composición formadora de películas pigmentada y al menos una composición de recubrimiento superior transparente aplicada sobre el recubrimiento base en la que el recubrimiento superior transparente se deposita desde una composición formadora de películas constituida por la dispersión descrita anteriormente. También se proporcionan sustratos recubiertos.

Según se usa en este documento, se entiende que el término “polímero” se refiere a oligómeros y tanto homopolímeros como copolímeros.

### Descripción detallada de las formas de realización de preferencia

Según lo analizado anteriormente, la dispersión acuosa de la presente invención comprende micropartículas poliméricas que comprenden (A) al menos un producto de la reacción de monómeros polimerizables, etilénicamente insaturados que contiene grupos funcionales y (B) al menos un organopolisiloxano reactivo. Las micropartículas se forman en un medio que está libre de disolventes orgánicos.

Según se usa en este documento, el término “dispersión” significa que las micropartículas son capaces de distribuirse a través del agua como partículas finamente divididas, tal como un látex. Véase Hawley's Condensed Chemical

## ES 2 311 480 T3

Dictionary, (12° Ed. 1993) en la página 435. La uniformidad de la dispersión puede aumentarse añadiendo agentes humectantes, dispersantes o emulsivos (tensioactivos), que se discuten a continuación.

5 El producto de la reacción de los monómeros etilénicamente insaturados (A) es de preferencia sustancialmente hidrófilo. Según se usa en este documento, el término “sustancialmente hidrófilo” significa que el producto de la reacción (A) es esencialmente compatible con, tiene afinidad por, y/o es capaz de disolverse en agua usando medios de mezcla convencionales. Es decir, tras mezclar una muestra del producto de la reacción con un componente orgánico y agua, la mayor parte del producto de la reacción está en el agua y se observa una fase orgánica separada. Para ser sustancialmente hidrófilo, el producto de la reacción debe contener suficiente funcionalidad ácida o iónica para permitir que forme dispersiones estables en agua. La cantidad de funcionalidad ácida en una resina puede medirse por el valor de acidez, la cantidad de miligramos de KOH por gramo de sólido requeridos para neutralizar la funcionalidad ácida en la resina.

15 Las micropartículas comprenden de preferencia, como componente (A), al menos un producto de la reacción de monómeros etilénicamente insaturados funcionales ácidos. Según se usa en este documento, la frase “funcional ácido” significa que el producto de la reacción (A) puede ceder un protón a una base en una reacción química; una sustancia que es capaz de reaccionar con una base para formar una sal; o un compuesto que produce iones hidronio,  $H_3O^+$ , en disolución acuosa. Véase Hawley's en la página 15 y K. Whitten y col., General Chemistry, (1981) en la página 192.

20 El producto de la reacción (A) puede formarse polimerizando uno o más monómeros que contengan grupos funcionales ácido carboxílico etilénicamente insaturados y uno o más de otros monómeros etilénicamente insaturados libres de grupos funcionales ácido carboxílico. De preferencia, al menos uno de los otros monómeros etilénicamente insaturados libres de grupos funcionales ácido carboxílico contiene grupos funcionales reactivos, por ejemplo grupos funcionales hidroxilo y/o carbamato.

25 Los ejemplos no limitantes de monómeros etilénicamente insaturados que contienen grupos funcionales ácido carboxílico incluyen el ácido (met)acrílico, ácido acriloxipropiónico, ácido crotónico, ácido fumárico, ésteres monoalquílicos del ácido fumárico, ácido maleico, ésteres monoalquílicos del ácido maleico, ácido itacónico, ésteres monoalquílicos del ácido itacónico y mezclas de los mismos. Según se usa en este documento, “(met)acrílico” y términos similares pretenden incluir tanto acrílico como metacrílico. Los monómeros de ácido carboxílico etilénicamente insaturados de preferencia son los ácidos (met)acrílicos.

30 Los ejemplos no limitantes útiles de otros monómeros etilénicamente insaturados libres de grupos funcionales ácido carboxílico incluyen los monómeros de vinilo tales como alquilésteres de ácidos acrílico y metacrílico, por ejemplo, (met)acrilato de etilo, (met)acrilato de metilo, (met)acrilato de butilo, (met)acrilato de 2-etilhexilo, (met)acrilato de 2-hidroxietilo, metacrilato de hidroxipropilo, dimetacrilato de etilenglicol, metacrilato de isobornilo y metacrilato de laurilo; compuestos aromáticos de vinilo tales como estireno y viniltolueno; acrilamidas tales como N-butoximetil acrilamida; acrilonitrilos; dialquilésteres de ácidos maleico y fumárico; haluros de vinilo y de vinilideno; acetato de vinilo; éteres de vinilo; éteres de alilo; alcoholes alílicos; derivados de los mismos y sus mezclas.

35 En una forma de realización de preferencia de la invención, los monómeros etilénicamente insaturados libres de grupos funcionales ácido carboxílico incluyen monómeros funcionales beta hidroxíéster, etilénicamente insaturados, por ejemplo, aquellos derivados de la reacción de un monómero funcional ácido etilénicamente insaturado, tal como un ácido monocarboxílico, por ejemplo, ácido acrílico, y un compuesto epoxi que no participa en la polimerización iniciada por radical libre con el monómero ácido insaturado. Los ejemplos de tales compuestos epoxi son éteres y ésteres de glicidilo. Los glicidil éteres adecuados incluyen los glicidil éteres de alcoholes y de fenoles tales como glicidil éter de butilo, glicidil éter de octilo, glicidil éter de fenilo y similares. Los glicidil ésteres adecuados incluyen los que están disponibles comercialmente de Shell Chemical Company bajo la marca registrada CARDURA E y de Exxon Chemical Company bajo la marca registrada GLYDEXX-10.

40 Como alternativa, los monómeros funcionales beta hidroxíéster se preparan a partir de un monómero funcional epoxi, etilénicamente insaturado, por ejemplo (met)acrilato de glicidilo y glicidil éter de alilo, y un ácido carboxílico saturado tal como un ácido monocarboxílico saturado, por ejemplo el ácido isoesteárico.

45 Los monómeros de acrílico tales como acrilato de butilo, metacrilato de laurilo o acrilato de 2-etilhexilo son de preferencia debido a la naturaleza hidrófoba y a la baja temperatura de transición vítrea ( $T_g$ ) de los polímeros que producen.

50 De preferencia, el producto de la reacción (A) comprende el producto de la reacción de uno o más monómeros etilénicamente insaturados que contienen grupos funcionales ácido carboxílico, seleccionados del grupo constituido por ácido acrílico y ácido metacrílico; y uno o más de otros monómeros etilénicamente insaturados libres de grupos funcionales ácido carboxílico seleccionados del grupo constituido por estireno, acrilato de butilo y metacrilato de hidroxipropilo. En una forma de realización de preferencia de la invención, el producto de la reacción (A) comprende el producto de la reacción del ácido acrílico, un monómero funcional beta hidroxíéster, acrilato de 2-etilhexilo, estireno y metacrilato de hidroxipropilo.

55 Los grupos funcionales carbamato pueden incorporarse en el producto de la reacción (A) copolimerizando los monómeros etilénicamente insaturados descritos anteriormente con un monómero de vinilo con grupo funcional carbama-

## ES 2 311 480 T3

to, por ejemplo un alquiléster del ácido metacrílico con funcionalidad carbamato. Estos alquilésteres con funcionalidad carbamato se preparan haciendo reaccionar, por ejemplo, un carbamato de hidroxialquilo, tal como el producto de la reacción de amoníaco y carbonato de etileno o carbonato de propileno, con anhídrido metacrílico. Otros monómeros de vinilo con grupos funcionales carbamato son, por ejemplo, el producto de la reacción del metacrilato de hidroxietilo, diisocianato de isoforona y carbamato de hidroxipropilo. Pueden usarse inclusive otros monómeros de vinilo con grupos funcionales carbamato, tales como el producto de la reacción del ácido isocianico (HNCO) con un monómero acrílico o metacrílico con funcionalidad hidroxilo tal como acrilato de hidroxietilo, y aquellos monómeros de vinilo con funcionalidad carbamato descritos en la Patente de EEUU N° 3.479.328. Los grupos carbamato pendientes pueden también incorporarse en el producto de la reacción (A) por medio de una reacción de “transcarbamoilación” en la que un producto de la reacción con funcionalidad hidroxilo se hace reaccionar con un carbamato de bajo peso molecular derivado de un éter de alcohol o de glicol. Los grupos carbamato se intercambian con los grupos hidroxilo dando el polímero de acrílico con funcionalidad carbamato y el éter de alcohol o de glicol original. También, los polímeros de acrílico con grupos funcionales hidroxilo pueden hacerse reaccionar con ácido isocianico dando grupos carbamato pendientes. Nótese que la producción de ácido isocianico está descrita en la Patente de EEUU N° 4.364.913. Asimismo, los productos de la reacción con funcionalidad hidroxilo pueden hacerse reaccionar con urea para proporcionar grupos carbamato pendientes.

En una forma de realización de preferencia, el producto de la reacción (A) se forma *in situ* por polimerización iniciada por radicales libres en presencia del organopolisiloxano (B) y/o del agente reticulador (C), que se discuten detalladamente a continuación. Como alternativa, el producto de la reacción (A) puede formarse previamente y a continuación dispersarse como una mezcla con el organopolisiloxano (B) y/o el agente reticulador (C), si se utiliza, en un medio acuoso por medio de técnicas convencionales de dispersión bien conocidas por los expertos en la técnica. Debe destacarse que cuando el producto de la reacción (A) se prepara *in situ*, el producto final de la reacción se toma como teniendo la misma composición, características y propiedades físicas que si se formara previamente bajo condiciones convencionales de polimerización por radicales libres.

Los procedimientos adecuados para homo- y co-polimerizar monómeros etilénicamente insaturados y/u otros monómeros polimerizables adicionales y los polímeros preformados son bien conocidos por los expertos en la técnica de polímeros y no se cree necesaria más discusión sobre los mismos en vista de la presente descripción. Por ejemplo, la polimerización de los monómeros etilénicamente insaturados puede realizarse en carga, en disolución de solvente acuoso u orgánico tal como benceno o n-hexano, en emulsión o en dispersión acuosa. Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology, volumen 1 (1963) en la página 305. La polimerización puede realizarse por medio de un sistema iniciador adecuado, incluidos iniciadores de radicales libres tales como peróxido de benzoilo o azobisisobutironitrilo, iniciación aniónica e iniciación organometálica. El peso molecular puede controlarse mediante la elección del disolvente o del medio de polimerización, la concentración del iniciador o del monómero, la temperatura, y el uso de los agentes de transferencia de cadena. Si es necesaria más información, tales procedimientos de polimerización se describen en Kirk-Othmer, Volumen 1 en las páginas 203-205, 259-297 y 305-307.

El peso molecular promedio en número del producto de la reacción (A) puede variar desde 5.000 hasta 10.000.000, y de preferencia desde 10.000 hasta 500.000 y de más preferencia desde 10.000 hasta 50.000. A menos que se indique de otra manera, los pesos moleculares, según se utiliza en este documento y en las reivindicaciones, se expresan como pesos moleculares promedio en número según se determinan por cromatografía de exclusión molecular en gel usando un patrón de poliestireno.

La temperatura de transición vítrea ( $T_g$ ) del producto de la reacción (A) es típicamente inferior a 100°C, de preferencia inferior a 75°C, de más preferencia inferior a 50°C, de más preferencia aún inferior a 30°C, y de mayor preferencia inferior a 25°C. La  $T_g$  del producto de la reacción (A) es también típicamente de al menos -50°C, de preferencia al menos -25°C, de más preferencia al menos -20°C, de más preferencia aún al -10°C, y de mayor preferencia al menos 0°C. La  $T_g$  del producto de la reacción (A) puede variar entre cualquier combinación de estos valores incluidos los valores citados.

La cantidad del producto de la reacción (A) presente en la dispersión termoajustable varía típicamente desde al menos 10 hasta al menos 20 por ciento en peso, de preferencia desde al menos 20 hasta al menos 30 por ciento en peso, y de más preferencia desde al menos 30 hasta al menos 40 por ciento en peso basado en el peso total de los sólidos de la resina de la dispersión termoajustable. La cantidad del producto de la reacción (A) presente en la dispersión termoajustable varía típicamente desde menos de 90 hasta menos de 80 por ciento en peso, de preferencia menos de 80 hasta menos de 70 por ciento en peso, y de más preferencia menos de 70 hasta menos de 60 por ciento en peso basado en el peso total de los sólidos de la resina de la dispersión termoajustable. La cantidad del producto de la reacción (A) presente en la dispersión termoajustable puede variar entre cualquier combinación de estos valores incluidos los intervalos citados.

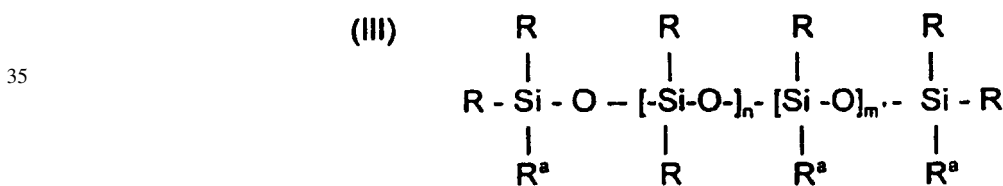
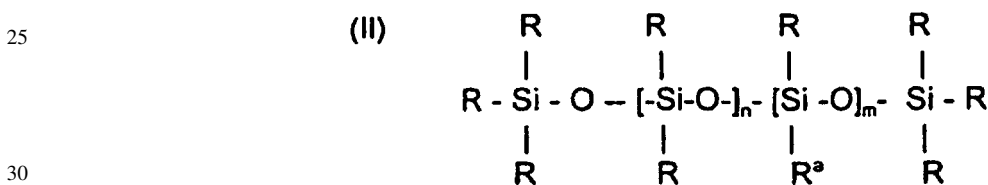
Las micropartículas también comprenden (B) uno o más organopolisiloxanos reactivos que de preferencia son sustancialmente hidrófobos. Según se utiliza en este documento, el término “sustancialmente hidrófobo” significa que el componente hidrófobo es esencialmente no compatible con, no tiene afinidad por y/o no es capaz de disolverse en agua usando los medios de mezcla convencionales. Es decir, tras mezclar una muestra del componente hidrófobo con un componente orgánico y agua, la mayor parte del polímero está en la fase orgánica y se observa una fase acuosa separada. Véase Hawley's Condensed Chemical Dictionary, (12ª Edición, 1993) en la página 618. Para que el organopolisiloxano sea sustancialmente hidrófobo, no debe contener funcionalidad ácida o iónica suficiente para permitir

que forme dispersiones estables en agua. De preferencia, el valor de acidez del organopolisiloxano es inferior a 20, de más preferencia el valor de acidez es inferior a 10, y de mayor preferencia inferior a 5. Los organopolisiloxanos sustancialmente hidrófobos que tienen valores bajos de acidez pueden considerarse dispersables en agua si contienen otros componentes hidrófilos tales como grupos hidroxilo o grupos poli(óxido del etileno). Sin embargo, debe entenderse que para el objeto de la presente invención, tales polímeros no se consideran sustancialmente hidrófobos si son dispersables en agua, independientemente de su valor de acidez.

El producto de la reacción (A) y/o el organopolisiloxano reactivo (B) se adaptan de preferencia para que sean reactivos con un agente reticulador hidrófobo (C) (discutido a continuación), como también químicamente unidos en el recubrimiento compuesto cuando esté endurecido, es decir, los componentes (A) y/o (B) son reactivos de manera residual en el sentido que pueden contener grupos funcionales reactivos residuales (que siguen presentes después de que los componentes (A) y/o (B) se hacen reaccionar, si se desea, con un agente reticulador hidrófobo (C)) capaces de reaccionar con otros componentes de la composición formadora de películas. Estos grupos funcionales residuales son capaces de reaccionar, por ejemplo, con un agente reticulador hidrófilo que pueda estar presente en la composición formadora de películas, o, como alternativa, con otras resinas formadoras de películas que también puedan estar presentes.

El organopolisiloxano reactivo (B) contiene grupos funcionales reactivos, seleccionados de preferencia del grupo constituido por los grupos funcionales hidroxilo, ácido carboxílico, isocianato e isocianato bloqueado, amina primaria, amina secundaria, amida, carbamato, urea, uretano, alcoxisilano, vinilo y epoxi.

El organopolisiloxano reactivo (B) tiene la siguiente estructura (II) o (III):



donde m tiene un valor de al menos 1; cada uno de (n+m) y (n+m') varía desde 2 hasta 3; R se selecciona del grupo constituido por H, OH o grupos hidrocarburo monovalentes unidos a los átomos de silicio; y R<sup>a</sup> comprende la siguiente estructura (IV):



en la que R<sub>1</sub> es alquileo, oxialquileo o arilalquileo; y X comprende un resto que contiene grupos funcionales, que comprende de preferencia los grupos reactivos funcionales descritos anteriormente. En una forma de realización de preferencia de la invención, X comprende grupos funcionales hidroxilo y/o carbamato.

Los ejemplos adecuados de organopolisiloxano reactivo (B) incluyen polisiloxanos que contienen grupos funcionales reactivos, tales como los polisiloxanos que contienen grupos funcionales hidroxilo, ácido carboxílico y amina descritos en las Patentes de EEUU N° 5.916.992 y 5.939.491 y en la Patente de EEUU N° de Serie 08/986.812 en trámite presentada el 8 de diciembre de 1997. Estos polisiloxanos que contienen grupos funcionales típicamente son los productos de la reacción de hidrosililación de un polisiloxano que contiene hidruro de silicio y un material que contiene grupos funcionales que tiene al menos un enlace insaturado capaz de sufrir reacción de hidrosililación. Por ejemplo, 1,1,3,3-tetrametil disiloxano y/o polimetil polisiloxano que tienen dos o más grupos Si-H pueden hacerse reaccionar con uno o más materiales que contienen grupos hidroxilo que tienen al menos un enlace insaturado capaz de sufrir reacción de hidrosililación. Los ejemplos no limitantes de materiales que tienen grupos hidroxilo adecuados que tienen al menos un enlace insaturado incluyen monoaliléter de trimetilpropano, monoaliléter de pentaeritrol, dialiléter de trimetilpropano, alilalcohol polietoxilado y alilalcohol polipropoxilado.

La cantidad de organopolisiloxano reactivo (B) presente en la dispersión termoajustable varía típicamente desde más de 1,0 hasta más de 5 por ciento en peso, de preferencia desde más de 5 hasta más de 10 por ciento en peso, y de más preferencia más de 10 hasta más de 20 por ciento en peso basado en el peso total de sólidos de resina de la dispersión termoajustable. La cantidad de organopolisiloxano reactivo (B) presente en la dispersión termoajustable generalmente varía desde menos de 90 hasta menos de 80 por ciento en peso, de preferencia menos de 80 hasta menos

## ES 2 311 480 T3

de 70 por ciento en peso, y de más preferencia menos de 70 hasta menos de 60 por ciento en peso basado en el peso total de sólidos de resina de la dispersión termoajustable. La cantidad de organopolisiloxano reactivo (B) presente en la dispersión termoajustable puede variar entre cualquier combinación de estos valores incluidos los intervalos citados.

5 Las micropartículas poliméricas contienen de preferencia al menos un agente reticulador (C) que contiene grupos funcionales reactivos. El producto de la reacción (A) y/o el organopolisiloxano (B) pueden contener grupos funcionales que están adaptados para ser reactivos con los grupos funcionales del agente reticulador (C). El agente reticulador (C) es de preferencia hidrófobo. La selección de los agentes reticulador adecuados para uso en las dispersiones termoajustables de la presente invención depende de los grupos funcionales reactivos asociados con los componentes (A)  
10 y/o (B).

Como se analizó anteriormente, el organopolisiloxano (B) de preferencia es también sustancialmente hidrófobo. Sin la intención de estar ligado por la teoría, se cree que la presencia del organopolisiloxano hidrófobo (B) y/o el agente reticulador hidrófobo (C) (que por lo demás no son solubles o dispersables en agua) dentro de las micropartículas da  
15 lugar a un recubrimiento con base acuosa que libera eficazmente agua desde la superficie del recubrimiento tras la aplicación a un sustrato y, por consiguiente, exhibe fluidez y propiedades de nivelación generalmente equivalentes a las de los recubrimientos convencionales con base de disolventes sin chorreados o "goteos" sobre superficies verticales.

Los agentes reticulador adecuados para reticular materiales que contienen grupos funcionales hidroxilo y/o carbamato incluyen las resinas aminoplast. Las resinas aminoplast se basan en los productos de condensación del formaldehído, con un grupo amido o sustancia que tiene grupo amido. Los productos de condensación obtenidos de la reacción de alcoholes y formaldehído con melamina, urea o benzoguanamina son los más comunes y los de preferencia en este documento. Sin embargo, también pueden usarse los productos de condensación de otras aminas y amidas, por ejemplo, productos de condensación obtenidos a partir de aldehídos de triazinas, diazinas, triazoles, guanadinas, guanaminas y derivados alquil- y aril-sustituídos de tales compuestos, incluidas ureas alquil- y aril-sustituídas  
25 y melaminas alquil- y aril-sustituídas. Algunos ejemplos de tales compuestos son N,N'-dimetil urea, benzourea, diciandiamida, formaguanamina, acetoguanamina, glicoluril, amelina, 2-cloro-4,6-diamino-1,3,5-triazina, 6-metil-2,4-diamino-1,3,5-triazina, 3,5-diaminotriazol, triaminopirimidina, 2-mercapto-4,6-diaminopirimidina, 3,4,6-tris(etilamino)-1,3,5-triazina y similares.

30 Mientras que el aldehído usado es más frecuentemente formaldehído, pueden obtenerse otros productos de condensación similares a partir de otros aldehídos, tales como acetaldehído, crotonaldehído, acroleína, benzaldehído, furfural, glioxal y similares.

35 Las resinas aminoplast contienen de preferencia metilol u otro grupo alquilol, y en muchos casos al menos una porción de estos grupos alquilol se eterifican por medio de una reacción con un alcohol para proporcionar resinas solubles en disolventes orgánicos. Puede usarse cualquier alcohol monohídrico para este fin, incluidos alcoholes tales como metanol, etanol, propanol, butanol, pentanol, hexanol, heptanol y otros, así como alcohol bencílico y otros alcoholes aromáticos, alcoholes cíclicos tales como cichohexanol, monoéteres de glicoles, y alcoholes sustituidos con  
40 halógeno u otros alcoholes sustituidos, tales como 3-cloropropanol y botoxietanol. Las resinas aminoplast usadas comúnmente están sustancialmente alquiladas con metanol o butanol. Las resinas aminoplast de preferencia para uso como el agente reticulador (C) en la dispersión termoajustable de la presente invención incluyen aquellas que están totalmente alquiladas con butanol, tales como CYMEL 1156 que está disponible comercialmente de Cytec Industries, Inc.

45 Otros agentes reticulador útiles incluyen poliisocianatos que son útiles para reticular materiales que contienen grupos funcionales hidroxilo y/o amina. Los poliisocianatos que resultan de preferencia para uso como el agente reticulador (C) en la presente invención son diisocianatos bloqueados. Los ejemplos de diisocianatos adecuados que pueden usarse en este documento incluyen diisocianato de tolueno, 4,4'-metilen-bis(ciclohexil isocianato), diisocianato de isoforona, una mezcla isomérica de diisocianato de 2,2,4- y 2,4,4-trimetil hexametileno, diisocianato de 1,6-hexametileno, diisocianato de tetrametil xilileno y diisocianato de 4,4'-difenilmetileno. Además, pueden también usarse prepolímeros de poliisocianato bloqueados de diversos polioles tales como polioles de poliéster. Los ejemplos de  
50 agentes bloqueadores adecuados incluyen los materiales que se desbloquearían a temperaturas elevadas, es decir, a temperaturas que varían desde 80 hasta 200°C. Los agentes bloqueadores adecuados pueden incluir alcoholes alifáticos inferiores tales como metanol, oximas tales como metil etil cetoxima y lactamas tales como caprolactama.

También son conocidos en la técnica para reticular materiales que contienen grupos funcionales hidroxilo los compuestos de triazina tales como los compuestos de tricarbamoil triazina descritos en detalle en la Patente de EEUU N° 5.084.541.

60 Si se desea, pueden usarse mezclas de los agentes reticulador anteriores.

La cantidad de agente reticulador (C) presente en la dispersión termoajustable previo a reticular con los grupos funcionales del producto de la reacción (A) y el organopolisiloxano (B) típicamente es de al menos 5 hasta al menos  
65 15 por ciento en peso, de preferencia al menos 15 hasta al menos 25 por ciento en peso, y de más preferencia al menos 25 hasta al menos 35 por ciento en peso basado en el peso total de sólidos de resina de la dispersión termoajustable. La cantidad de agente reticulador (C) presente en la dispersión termoajustable típicamente es típicamente de al menos 90 hasta al menos 80 por ciento en peso, de preferencia al menos 80 hasta al menos 70 por ciento en peso, y de

## ES 2 311 480 T3

más preferencia al menos 70 hasta al menos 60 por ciento en peso basado en el peso total de sólidos de resina de la dispersión termoajustable. La cantidad de agente reticulador (C) presente en la dispersión puede variar entre cualquier combinación de estos valores incluidos los intervalos citados.

5 En una forma de realización de preferencia, la dispersión de micropartículas poliméricas en un medio acuoso se prepara por medio de una técnica de alta tensión que se describe más detalladamente a continuación. Primero, se mezclan exhaustivamente los monómeros etilénicamente insaturados usados para preparar la micropartícula con el medio acuoso y el organopolisiloxano (B) y el reticulador (C) si está presente. Para la presente solicitud, los monómeros etilénicamente insaturados junto con el organopolisiloxano reactivo (B) y el reticulador (C) se denominan el componente orgánico. El componente orgánico generalmente comprende también otras especies orgánicas y de preferencia está sustancialmente libre de disolventes orgánicos, es decir, no está presente más del 20 por ciento de disolvente orgánico. A continuación se somete la mezcla a condiciones de alto cizallamiento para formar micropartículas que resultan de un tamaño de partícula uniformemente fino. La mezcla se somete a una tensión suficiente para dar lugar a una dispersión tal que tras la polimerización menos del 20 por ciento de las micropartículas del polímero tengan un diámetro medio superior a 5 micrómetros según se determina usando un analizador del tamaño de partículas como se describe con más detalle a continuación.

La dispersión de micropartículas poliméricas se prepara mezclando juntos los componentes descritos anteriormente bajo condiciones de alto cizallamiento. Según se usa en este documento, el término “condiciones de alto cizallamiento” pretende incluir no sólo las técnicas de alta tensión, tales como las técnicas de impacto líquido-líquido que se discuten en detalle a continuación, sino también el cizallamiento de alta velocidad por medios mecánicos. Debe entenderse que, si se desea, puede utilizarse cualquier modo de aplicación de tensión a la mezcla previo al emulsionado siempre que se aplique suficiente tensión para alcanzar la distribución de tamaño de partícula requerida, es decir, tal que tras la polimerización menos del 20 por ciento de las micropartículas poliméricas tengan un diámetro medio mayor a 5 micrómetros.

Las dispersiones de la presente invención se preparan típicamente como emulsiones de aceite en agua. Es decir, el medio acuoso proporciona la fase continua de la dispersión en la que se suspenden las micropartículas poliméricas como la fase orgánica. Como alternativa, las dispersiones pueden prepararse como emulsiones de agua en aceite, en las que los componentes orgánicos proporcionan la fase continua en la que se dispersa la fase acuosa.

El medio acuoso es por lo general exclusivamente agua. Sin embargo, para algunos sistemas de polímeros, puede ser deseable incluir también una cantidad menor de disolvente orgánico inerte que pueda ayudar a bajar la viscosidad del polímero a dispersar. Por ejemplo, si la fase orgánica tiene una viscosidad de Brookfield superior a 100 centipoise a 25°C o una viscosidad Gardner-Holdt W, puede usarse algún disolvente. Los ejemplos de disolventes adecuados que pueden incorporarse en el componente orgánico son el alcohol bencílico, xileno, metil isobutil cetona, alcoholes minerales, butanol, acetato de butilo, fosfato de tributilo y ftalato de dibutilo. También pueden usarse disolventes orgánicos para disolver o solubilizar el componente organosiloxano para ayudar a la incorporación en la mezcla previo al emulsionado.

Como se mencionó anteriormente, la mezcla se somete de preferencia a una tensión adecuada por medio del uso de un emulsivo MICROFLUIDIZER<sup>®</sup> que está disponible de Microfluidics Corporation en Newton, Massachusetts. El emulsivo de impacto de alta presión MICROFLUIDIZER<sup>®</sup> se describe en la Patente de EEUU N° 4.533.254. El dispositivo está constituido por una bomba de alta presión (hasta  $1,4 \times 10^5$  kPa (20.000 psi)) y una cámara de interacción en la que tiene lugar el emulsionado. La bomba fuerza la entrada de la mezcla de reactivos en medio acuoso en la cámara donde se separa en al menos dos corrientes que pasan a gran velocidad a través de al menos dos rendijas y colisionan, dando como resultado la formación de pequeñas partículas de la mezcla. En general, la mezcla de reacción pasa a través del emulsivo una vez a una presión de entre  $3,5 \times 10^4$  y  $1 \times 10^5$  kPa (5.000 y 15.000 psi). Múltiples pasajes pueden dar como resultado un tamaño de partícula promedio más bajo y un intervalo más estrecho para la distribución de tamaños de partícula. Cuando se usa el emulsivo MICROFLUIDIZER<sup>®</sup> mencionado anteriormente, se aplica la tensión por impacto líquido-líquido como se ha descrito. Sin embargo, como se ha mencionado anteriormente, si se desea, pueden utilizarse otros modos de aplicación de tensión a la mezcla previo al emulsionado, siempre que se aplique suficiente tensión para alcanzar la distribución de tamaño de partículas requerida. Por ejemplo, una manera alternativa de aplicación de tensión sería el uso de energía ultrasónica.

Se define a la tensión como la fuerza por unidad de área. Aunque no se conoce exactamente el mecanismo preciso por el que el emulsivo MICROFLUIDIZER<sup>®</sup> tensiona la mezcla previo al emulsionado para formar partículas, se sostiene la teoría de que la tensión se ejerce en más de una manera. Se cree que una manera en la que se ejerce la tensión es por cizallamiento, es decir, la fuerza es tal que una capa o plano se mueve de forma paralela a un plano paralelo, adyacente. La tensión también puede ejercerse desde todos lados como una tensión de compresión en masa. En este caso, la tensión puede ejercerse sin ningún cizallamiento. Otra manera de producir tensión intensa es por cavitación. La cavitación se produce cuando la presión dentro de un líquido se reduce suficientemente y produce tensión intensa. Aunque se intenta no estar ligado por ninguna teoría particular, se cree que tanto el cizallamiento como la cavitación contribuyen a producir la tensión que forma partículas de la mezcla previo al emulsionado.

Una vez que se han formado las micropartículas a partir de la mezcla, las especies polimerizables dentro de cada partícula se polimerizan bajo condiciones suficientes para producir micropartículas de polímero que se dispersan de manera estable en el medio acuoso. De preferencia, está presente un tensioactivo o dispersante para estabilizar

## ES 2 311 480 T3

la dispersión. El tensioactivo está presente de preferencia cuando el componente orgánico a que se hizo referencia anteriormente se mezcla en el medio acuoso previo a la formación de las partículas. Como alternativa, puede introducirse el tensioactivo en el medio en un punto justo después de la formación de las partículas dentro del emulsivo MICROFLUIDIZER®. El tensioactivo, sin embargo, puede ser una parte importante del proceso de formación de partículas y es frecuentemente necesario para alcanzar la estabilidad de dispersión requerida. El tensioactivo puede usarse también para evitar que las partículas emulsionadas formen aglomerados.

Los ejemplos de tensioactivos adecuados incluyen la sal dimetiletanolamina del ácido dodecilbencensulfónico, dioctilsulfosuccinato de sodio, nonilfenol etoxilado y dodecilbencensulfonato de sodio. Otros materiales muy conocidos por los expertos en la técnica son también adecuados para uso en este documento. En general, los tensioactivos iónicos y no iónicos se usan juntos y la cantidad de tensioactivo varía desde 1 por ciento hasta 10 por ciento, de preferencia desde 2 por ciento hasta 4 por ciento, el porcentaje basado en los sólidos totales. Un tensioactivo particularmente de preferencia para la preparación de dispersiones endurecibles de aminoplast es la sal dimetiletanolamina del ácido dodecilbencensulfónico.

Para llevar a cabo la polimerización de los monómeros etilénicamente insaturados, usualmente está presente un iniciador de radicales libres. Pueden usarse tanto iniciadores solubles en agua como solubles en aceite. Como la adición de ciertos iniciadores, tales como iniciadores redox, puede dar lugar a una fuerte reacción exotérmica, resulta por lo general deseable añadir el iniciador a los otros ingredientes inmediatamente antes de que tenga lugar la reacción. Los ejemplos de iniciadores solubles en aceite incluyen hidropéroxido de t-butilo, peróxido de dilaurilo, perbenzoato de t-butilo y 2,2'-azobis(isobutironitrilo). Los iniciadores redox de preferencia tales como peroxidisulfato de amonio/metabisulfato de sodio o t-butilhidropéroxido/ácido isoascórbico se utilizan en este documento.

Debe entenderse que en algunos casos puede resultar deseable que la adición de alguna especie reactiva se realice tras la formación de partículas de los reactivos restantes y el medio acuoso, por ejemplo, monómeros de acrílico solubles en agua tales como metacrilato de hidroxipropilo.

La mezcla particulada se somete a continuación a condiciones suficientes para inducir la polimerización de las especies polimerizables dentro de las micropartículas. Las condiciones particulares variarán según los materiales reales a polimerizar. La cantidad de tiempo necesaria para completar la polimerización típicamente varía desde 10 minutos hasta 6 horas. El progreso de la reacción de polimerización puede seguirse por medio de técnicas convencionales conocidas por los expertos en la técnica de química de polímeros. Por ejemplo, generación de calor, concentración de monómeros y porcentaje de sólidos totales son todos procedimientos para controlar el progreso de la polimerización.

Las dispersiones acuosas de micropartículas pueden prepararse por medio de un procedimiento discontinuo o un procedimiento continuo. En un ejemplo de procedimiento discontinuo, se carga la microdispersión sin reaccionar durante un período de 1 a 4 horas en un reactor calentado cargado inicialmente con agua. El iniciador puede cargarse simultáneamente, puede ser parte de la microdispersión o puede cargarse al reactor antes de cargar la microdispersión. La temperatura óptima depende del iniciador específico usado. La cantidad de tiempo varía típicamente desde 2 horas hasta 6 horas.

En un procedimiento discontinuo alternativo, se carga un recipiente reactor con la cantidad total de microdispersión a polimerizar. La polimerización comienza cuando se añade un iniciador adecuado tal como un iniciador redox. Se elige una temperatura inicial adecuada tal que el calor de polimerización no aumente la temperatura del lote más allá del punto de ebullición de los ingredientes. Por consiguiente, para la producción a gran escala, resulta de preferencia que la microdispersión tenga suficiente capacidad calórica para absorber la cantidad total de calor generada.

En un procedimiento continuo, se hace pasar la pre-emulsión o mezcla de materiales de partida a través de un homogeneizador para obtener una microdispersión que se pasa inmediatamente a través de un tubo calentado, por ejemplo, de acero inoxidable, o un intercambiador de calor en el que tiene lugar la polimerización. El iniciador se añade a la microdispersión justo antes de entrar en la tubería.

Resulta de preferencia usar iniciadores de tipo redox en el procedimiento continuo ya que otros iniciadores pueden producir gases tales como nitrógeno o dióxido de carbono que pueden causar la descarga prematura del látex de la tubería de reacción. La temperatura de reacción puede variar desde 25°C hasta 80°C, de preferencia desde 35°C hasta 45°C. El tiempo de retención típicamente varía desde 5 minutos hasta 30 minutos.

La tubería en la que se produce la reacción no es necesaria para calentar la microdispersión sino más bien para eliminar el calor generado. Una vez añadido el iniciador, la reacción comienza espontáneamente tras un corto período de inducción y la reacción exotérmica resultante de la polimerización elevará rápidamente la temperatura.

Si queda monómero libre tras consumirse todo el iniciador, puede añadirse una cantidad adicional de iniciador para barrer el monómero restante.

Una vez completada la polimerización, el producto resultante es una dispersión de micropartículas estable en un medio acuoso, en el que tanto el producto de la reacción formado a partir de los monómeros etilénicamente insaturados y el organopolisiloxano sustancialmente hidrófobo como el agente reticulador están contenidos dentro de cada micropartícula. El medio acuoso, por consiguiente, está sustancialmente libre de polímero hidrosoluble. Las micro-

## ES 2 311 480 T3

partículas poliméricas resultantes son, por supuesto, insolubles en el medio acuoso. Según se usa en este documento, “sustancialmente libre” significa que el medio acuoso contiene menos del 30 por ciento en peso del polímero disuelto, de preferencia menos de 15 por ciento.

- 5 Por “dispersas de manera estable” se entiende que las micropartículas poliméricas no sedimentan tras permanecer en reposo y no coagulan ni floculan tras permanecer en reposo. Típicamente, cuando se diluye hasta 50 por ciento de sólidos totales, las dispersiones de micropartículas no sedimentan incluso cuando se mantienen durante un mes a temperatura ambiente.
- 10 Como se estableció anteriormente, un aspecto muy importante de las dispersiones de micropartículas poliméricas es que el tamaño de las partículas sea uniformemente pequeño, es decir, tras la polimerización menos del 20 por ciento de las micropartículas poliméricas tengan un diámetro promedio superior a 5 micrómetros, de más preferencia superior a 1 micrómetro. En general, las micropartículas tienen un diámetro medio de desde 0,01 micrómetro hasta 10 micrómetros. De preferencia el diámetro medio de las partículas tras la polimerización varía desde 0,05 micrómetros hasta 0,5 micrómetros. El tamaño de partícula puede medirse con un analizador del tamaño de partícula tal como un instrumento Coulter N4 comercialmente disponible de Coulter.

Las dispersiones de micropartículas son materiales altos en sólidos de viscosidad baja. Las dispersiones pueden prepararse directamente con un contenido total de sólidos de desde 45 por ciento hasta 60 por ciento. Pueden también prepararse en un nivel de sólidos más bajo de 30 hasta 40 por ciento y pueden concentrarse hasta un nivel de sólidos más elevado de 55 hasta 65 por ciento eliminando el medio. El peso molecular del polímero y la viscosidad de las dispersiones acuosas reivindicadas son independientes uno del otro. El peso molecular promedio en peso puede variar desde algunos cientos hasta más de 100.000. La viscosidad de Brookfield también puede variar ampliamente desde 0,01 poise hasta 100 poise, dependiendo de los sólidos y de la composición, de preferencia desde 0,2 hasta 5 poise cuando se mide a 25°C usando un eje adecuado a 50 RPM.

Aunque no se pretende estar ligado por ninguna teoría particular, se cree que las micropartículas pueden tener una morfología de núcleo/cáscara si se incluyen materiales que contienen grupos hidrófilos adecuados en la mezcla usada para producir el producto de la reacción (A), el organopolisiloxano (B) y/o el agente reticulador hidrófobo (C). Por su naturaleza hidrófoba, el organopolisiloxano (B) y el agente reticulador hidrófobo (C) tenderán a incorporarse en el interior, o “núcleo”, de la micropartícula y el(los) monómero(s) hidrófilo(s) usado(s) para preparar el producto de la reacción (A) tenderán a incorporarse en el exterior, o “cáscara”, de las micropartículas. Los monómeros hidrófilos adecuados incluyen, por ejemplo, ácido acrílico, ácido metacrílico, acetato de vinilo, N-metilol acrilamida, acrilato de hidroxietilo y metacrilato de hidroxipropilo. Según se mencionado en la Patente de EEUU N° 5.071.904, puede ser deseable añadir monómero(s) hidrosoluble(s) después de que los otros componentes de la dispersión de micropartículas poliméricas se hayan transformado en micropartículas.

El ácido acrílico es un monómero hidrófilo particularmente útil para uso en la presente invención. Para obtener las ventajas de una composición de recubrimiento de base acuosa alta en sólidos, la composición de recubrimiento debe tener viscosidad suficientemente baja para permitir la atomización adecuada del recubrimiento durante la aplicación del aerosol. La viscosidad de la composición formadora de películas puede controlarse parcialmente eligiendo componentes y condiciones de reacción que controlen la cantidad de polímero hidrófilo en la fase acuosa y en la cáscara de las micropartículas poliméricas. Las interacciones entre micropartículas, y por consiguiente la reología de los recubrimientos que las contienen, están muy afectadas por la densidad de carga iónica en la superficie de las micropartículas. La densidad de la carga puede aumentarse elevando la cantidad de ácido acrílico polimerizado en la cáscara de una micropartícula. La cantidad de ácido acrílico incorporada en la cáscara de una micropartícula puede también aumentarse elevando el pH del medio acuoso en el que tiene lugar la polimerización.

Las dispersiones de micropartículas poliméricas que contienen más del 5 por ciento en peso de ácido acrílico, o que tienen un valor de acidez mayor de 40 si se usan monómeros funcionales ácidos diferentes del ácido acrílico, son por lo general demasiado viscosas para proporcionar composiciones de recubrimiento altas en sólidos. La cantidad de ácido acrílico de preferencia está generalmente entre el 1 y el 3 por ciento en peso del polímero total en la dispersión o látex. Por consiguiente, el valor de acidez del polímero en la dispersión de micropartículas poliméricas está de preferencia entre 8 y 24.

La micropartícula puede reticularse internamente, si se desea, incluyendo al menos un monómero etilénicamente insaturado que tenga más de un sitio reactivo de insaturación. Los monómeros adecuados que tienen que más de un sitio reactivo de insaturación incluyen el dimetacrilato de etilenglicol, que resulta de preferencia, metacrilato de alilo, diacrilato de hexanodiol, anhídrido metacrílico, diacrilato de tetraetilenglicol, diacrilato de tripropilenglicol y similares. Cuando la micropartícula no se reticula, el(los) polímero(s) puede(n) ser lineal(es) o ramificado(s). Cuando las micropartículas se reticulan internamente por medio de un monómero etilénicamente insaturado que tiene más de un sitio reactivo de insaturación, las micropartículas se denominan microgel. Por lo general resultan de preferencia las micropartículas no reticuladas. Sin embargo, cuando se utilizan micropartículas reticuladas, resulta de preferencia que presenten un grado bajo reticulador interno, tal como se obtendría cuando está presente dimetacrilato de etilenglicol en una cantidad que varía desde uno hasta tres por ciento en peso de sólidos totales de resina en la dispersión.

En una forma de realización alternativa discutida brevemente con anterioridad, el producto de la reacción (A), el organopolisiloxano (B) y el agente reticulador hidrófobo (C) pueden mezclarse sin el uso de un MICROFLUIDIZER®

## ES 2 311 480 T3

en un medio acuoso por medio de técnicas convencionales de dispersión que son bien conocidas por los expertos en la técnica.

5 La composición de recubrimiento compuesta de múltiples componentes de la presente invención comprende una capa de recubrimiento base depositada desde una composición formadora de película pigmentada y una capa de recubrimiento superior transparente aplicada sobre la capa de recubrimiento base. La capa de recubrimiento superior transparente se deposita desde una composición formadora de película sustancialmente libre de disolventes. Por “sustancialmente libre de disolvente” se entiende que la cantidad de disolvente orgánico presente en la composición es inferior a 10 por ciento en peso, de preferencia menos de 5 por ciento en peso, y de más preferencia menos de 2 por ciento en peso basado en el peso total de la composición formadora de película para proporcionar bajas emisiones orgánicas volátiles durante la aplicación. Debe entenderse sin embargo que puede estar presente una pequeña cantidad de disolvente orgánico en la composición, por ejemplo para mejorar la fluidez y la nivelación del recubrimiento aplicado o para disminuir la viscosidad según sea necesario.

15 La composición formadora de película de la capa de recubrimiento superior forma una película generalmente continua en condiciones ambientales (aproximadamente 23°C- 28°C a 1 atmósfera de presión). Se forma una “película generalmente continua” tras la coalescencia de la composición de recubrimiento aplicada para formar un recubrimiento uniforme sobre la superficie a recubrir. Por “coalescencia” se entiende la tendencia de las partículas o pequeñas gotas individuales de la composición de recubrimiento, tal como resultarían de la atomización de un recubrimiento líquido cuando se aplica por atomización, a fluir juntas formando de esta manera una película continua sobre el sustrato que está sustancialmente libre de vacíos o áreas de espesor muy fino entre las partículas de recubrimiento.

20 La composición formadora de película de la capa de recubrimiento superior comprende al menos una dispersión acuosa termoajustable que comprende micropartículas poliméricas según se describió anteriormente y, de preferencia, al menos un agente reticulador hidrófilo reactivo con la funcionalidad de las micropartículas.

30 La cantidad de sólidos de resina de la dispersión termoajustable presentes en la composición formadora de película de la presente invención varía típicamente desde al menos 20 hasta al menos 30 por ciento en peso, de preferencia desde al menos 30 hasta al menos 40 por ciento en peso, y de más preferencia desde al menos 40 hasta al menos 50 por ciento en peso basado en el peso total de los sólidos de resina de la composición formadora de película. La cantidad de la dispersión termoajustable presente en la composición formadora de película de la invención también puede variar desde menos de 90 hasta menos de 85 por ciento en peso, de preferencia menos de 85 hasta menos de 80 por ciento en peso, y de más preferencia menos de 80 hasta menos de 70 por ciento en peso basado en el peso total de los sólidos de resina de la composición formadora de película. La cantidad de dispersión termoajustable presente en la composición formadora de película puede variar entre cualquier combinación de estos valores incluidos los intervalos citados.

40 La composición formadora de película también puede comprender además uno o más agentes reticulador hidrófilos adaptados para reaccionar con los grupos funcionales de las micropartículas poliméricas para proporcionar endurecimiento adicional, si se desea, para la composición formadora de película. Los ejemplos no limitantes de agentes reticulador adecuados incluyen los aminoplasts y los poliisocianatos hidrófilos según se describió anteriormente en general que estén adaptados para ser solubles en agua o formar dispersiones en agua como se describe a continuación, son poliácidos, polianhídridos y mezclas de los mismos. El agente reticulador o la mezcla de agentes reticulador usados en la composición formadora de película depende de la funcionalidad asociada con las micropartículas del polímero, tales como la funcionalidad hidroxilo y/o carbamato. De preferencia, la funcionalidad es hidroxilo y el agente reticulador es un aminoplast o un poliisocianato hidrófilos.

50 Como ya se ha mencionado, los agentes reticulador que son útiles como un componente en la composición formadora de película de la capa de recubrimiento superior de la invención deben ser hidrófilos, es decir, deben estar adaptados para ser solubles en agua o formar dispersiones en agua. Por ejemplo, las resinas de aminoplast adecuadas para uso como agente reticulador hidrófilo pueden incluir aquellas que contienen grupos metilol o grupos alquilo similares, una porción de los cuales se han eterificado por reacción con un alcohol inferior, de preferencia metanol, para proporcionar una resina de aminoplast soluble/dispersable en agua. Un ejemplo de resina de aminoplast de preferencia es la resina de aminoplast parcialmente metilada, CYMEL 385, que está comercialmente disponible de Cytec Industries, Inc. Un ejemplo de un isocianato bloqueado hidrófilo adecuado para uso como agente reticulador hidrófilo es el trímero de diisocianato de hexametileno bloqueado con dimetil pirazol comercialmente disponible como BI 7986 de Baxenden Chemicals, Ltd. en Lancashire, Inglaterra.

60 Los materiales reticulador de poliácidos adecuados para uso en la presente invención contienen en promedio generalmente más de un grupo ácido por molécula, de preferencia tres o más y de más preferencia cuatro o más, siendo tales grupos ácido reactivos con los polímeros formadora de película con funcionalidad epoxi. El material reticulador de poliácido de preferencia tiene funcionalidades di-, tri- o superiores. Los materiales reticulador de poliácidos adecuados que pueden usarse incluyen los oligómeros, polímeros y compuestos que contienen grupos ácido carboxílico, tales como los polímeros de acrílico, los poliésteres y poliuretanos y los compuestos que tienen grupos ácido basados en fósforo.

65 Los ejemplos de agentes reticulador de poliácidos incluyen los oligómeros y compuestos que contienen grupos éster incluidos los semiésteres formados a partir de la reacción de polioles y anhídridos de 1,2-ácido o poliésteres funcionales ácidos derivados de polioles y poliácidos o anhídridos. Estos semiésteres tienen peso molecular relativa-

## ES 2 311 480 T3

mente bajo y son muy reactivos con la funcionalidad epoxi. Los oligómeros que contienen grupos éster adecuados se describen en la Patente de EEUU N° 4.764.430, columna 4, línea 26 hasta la columna 5, línea 68.

5 Otros agentes reticulador hidrófilos adecuados incluyen reticuladores de acrílico funcionales ácidos obtenidos por copolimerización de ácido metacrílico y/o monómeros de ácido acrílico con otros monómeros copolimerizables etilénicamente insaturados como material reticulador de poliácidos. Como alternativa, los acrílicos con funcionalidad ácida pueden prepararse a partir de acrílicos con funcionalidad hidroxilo reaccionados con anhídridos cíclicos.

10 Los agentes reticulador hidrófilos de preferencia incluyen resinas de aminoplast o poliisocianatos bloqueados hidrófilos.

15 El agente reticulador hidrófilo puede estar presente en la composición formadora de película en una cantidad que varía desde 0 hasta al menos 10 por ciento en peso, de preferencia al menos 10 hasta al menos 20 por ciento en peso, y de más preferencia desde al menos 20 hasta al menos 30 por ciento en peso basado en el peso total de los sólidos de resina en la composición formadora de película. El agente reticulador está también típicamente presente en la composición formadora de película en una cantidad que varía desde menos de 70 hasta menos de 60 por ciento en peso, de preferencia desde menos de 60 hasta menos de 50 por ciento en peso, y de más preferencia desde menos de 50 hasta menos de 40 por ciento en peso basado en el peso total de sólidos de resina de la composición formadora de película. El agente reticulador hidrófilo puede estar presente en la composición formadora de película en una cantidad que varía entre cualquier combinación de estos valores incluidos los intervalos citados.

20 La composición formadora de película puede contener, además de los componentes descritos anteriormente, una diversidad de otros materiales coadyuvantes. Si se desea, pueden usarse otros materiales resinosos en combinación con la dispersión de micropartículas poliméricas siempre que la composición de recubrimiento resultante no se vea deteriorada en términos de aplicación, rendimiento y propiedades físicas.

25 Tales materiales coadyuvantes pueden incluir, por ejemplo, coadyuvantes anfifílicos que tienen un extremo polar generalmente hidrófilo, hidrosoluble y un extremo de hidrocarburo generalmente hidrófobo, insoluble en agua. Tales coadyuvantes pueden estar presentes como un compuesto constituido por una única especie molecular, un oligómero o un polímero, pero de preferencia es un oligómero que tiene un peso molecular promedio en número que varía desde 200 hasta 3000 gramos por mol, y de más preferencia desde 300 hasta 800 gramos por mol, según se determina por cromatografía de exclusión molecular en gel usando poliestireno como patrón.

30 Tales materiales coadyuvantes están de preferencia esencialmente libres de funcionalidad ácida, es decir, tiene un valor de acidez inferior a 30 mg de KOH/g de coadyuvante, de preferencia menos de 20 mg de KOH/g de coadyuvante, de más preferencia menos de 10 mg de KOH/g de coadyuvante, y de mayor preferencia menos de 5 mg de KOH/g de coadyuvante.

35 El coadyuvante tiene uno o más grupos hidrófilos terminales posicionados en su extremo polar hidrosoluble. Los grupos hidrófilos adecuados incluyen grupos hidroxilo que son de preferencia, grupos carbamato, grupos amida, grupos urea y grupos mercaptano. Pueden estar presentes una o más combinaciones de estos grupos como grupos funcionales pendientes a lo largo de la cadena principal del coadyuvante. De preferencia, el extremo polar hidrófilo del coadyuvante tiene uno o más, y de preferencia un promedio de uno a tres, grupos terminales hidroxilo.

40 El extremo hidrocarburo del coadyuvante puede ser un grupo pendiente o terminal, pero de preferencia es un grupo de extremo terminal posicionado generalmente opuesto al extremo polar soluble en agua del coadyuvante. El extremo hidrocarburo del coadyuvante comprende al menos seis átomos de carbono contiguos, de preferencia en una cadena de hidrocarburo lineal y de preferencia está libre de grupos funcionales hidrófilos.

45 Tales materiales coadyuvantes pueden ser saturados o insaturados, ramificados o no ramificados, y pueden incluir grupos funcionales tales como grupos éster y/o grupos éter y/u otros grupos funcionales que contienen nitrógeno, oxígeno o azufre. De preferencia, tales grupos funcionales no están posicionados cerca del extremo hidrófobo.

50 Tales materiales coadyuvantes pueden prepararse por esterificación de reactivos que comprenden uno o más ácidos monocarboxílicos y uno o más polioles, de preferencia en una proporción molar 1:1. Los ácidos monocarboxílicos adecuados incluyen el ácido heptanoico, ácido caprílico, ácido pelargónico, ácido cáprico, ácido n-undecílico, ácido láurico, ácido mirístico, ácido palmítico, ácido margárico, ácido esteárico, ácido isoesteárico, ácido araquídico, ácido behénico, ácido lignocérico, ácido cerótico, ácido oleico, ácido elaídico, ácido linoleico, ácido linolénico, ácido hidroxisteárico, ácido ricinoleico e isómeros y mezclas de los mismos. Los polioles útiles incluyen 1,4-butanodiol, 1,6-hexanodiol, neopentilglicol, etilenglicol, dietilenglicol, 2,3-butilenglicol, glicerol, trimetilolpropano, ditrimetilolpropano, pentaeritritol, sorbitol, manitol y mezclas de los mismos. El poliol puede incluir grupos terminales tales como grupos alquilo de cadena corta con 1 a 4 átomos de carbono o grupos amido.

55 Los ejemplos no limitantes de materiales coadyuvantes preparados por la esterificación anterior incluyen el monoisoestearato de trimetilolpropano, isoestearato de ditrimetilolpropano, isoestearato de pentaeritritol y diisoestearato de pentaeritritol.

## ES 2 311 480 T3

Pueden incluirse otros reactivos en la reacción, tales como uno o más ácidos policarboxílicos, aminas polifuncionales, isocianatos polifuncionales y mezclas de los mismos. Los ácidos policarboxílicos útiles incluyen el ácido 1,4-ciclohexano dicarboxílico, ácidos grasos diméricos y otros ácidos carboxílicos tales como los descritos en la Patente de EEUU N° 5.468.802 en la columna 2, líneas 49-65. Una mezcla útil de isómeros de ácido 1,4-ciclohexano dicarboxílico está disponible comercialmente como EASTMAN® 1,4-CHDA de Eastman Kodak. Para preparar un producto de la reacción de ácido isoesteárico, trimetilolpropano y ácido 1,4-ciclohexano dicarboxílico, resulta de preferencia un EASTMAN® 1,4-CHDA con alto grado de pureza que tenga aproximadamente 80:20 de isómeros cis:trans, aunque puede también usarse el grado "R" que tiene 60:40 de cis:trans. Un ejemplo de un coadyuvante adecuado preparado por medio de la reacción anterior usando una amina polifuncional en lugar de un ácido policarboxílico es la estearil dietanolamida.

En general, si está presente, el ácido policarboxílico está presente como un reactivo adicional en una cantidad de menos de 50 por ciento en peso en base al peso total de reactivos a partir de los que se prepara el producto de la reacción coadyuvante, de preferencia menos de 30 por ciento en peso y, de más preferencia, menos de 20 por ciento en peso.

La reacción de esterificación se lleva a cabo según las técnicas bien conocidas por los expertos en la técnica de química de polímeros y no se cree necesario presentar una discusión detallada. En general, la reacción puede llevarse a cabo combinando los ingredientes y calentando hasta una temperatura de 160°C hasta 230°C. Más detalles del procedimiento de esterificación están descritos en la Patente de EEUU N° 5.468.802 en la columna 3, líneas 4-20 y 39-45.

Como alternativa, el material coadyuvante puede prepararse a partir de la reacción de uno o más ácido policarboxílicos, uno o más polioles y uno o más alcoholes hidrocarburos que comprendan al menos seis átomos de carbono contiguos en una manera bien conocida por los expertos en la técnica. Un ejemplo de esta reacción es la formación de un éster oligomérico a partir de anhídrido ftálico, pentaeritritol y alcohol estearílico. Los ácidos policarboxílicos y polioles adecuados se discutieron anteriormente. Los alcoholes de hidrocarburo incluyen alcohol heptílico, alcohol octílico, alcohol pelargónico, alcohol n-decílico, alcohol n-undecílico, alcohol laurílico, alcohol mirístico, alcohol cetílico, alcohol margarílico, alcohol estearílico, alcohol isoestearílico, alcohol n-nonadecílico, alcohol araquidílico, alcohol cerílico, alcohol palmitoleílico, alcohol oleílico, alcohol linoleílico, alcohol linolenílico, alcohol ricinoleico y mezclas de los mismos.

Como alternativa, el coadyuvante puede prepararse haciendo reaccionar una o más aminas que comprendan al menos seis átomos de carbono contiguos y uno o más reactivos seleccionados de carbonatos o ácidos policarboxílicos y polioles en una manera bien conocida por los expertos en la técnica. Un ejemplo no limitante es el producto de la reacción de estearil amina con carbonato de glicerina para formar n-estearil carbamato de dihidroxipropilo. Otro ejemplo es el producto de la reacción oligoamida-éster de estearil amina con ácido isoftálico y pentaeritritol. Las aminas útiles incluyen heptilamina, octilamina, pelargonilamina, n-decilamina, n-undecilamina, laurilamina, miristilamina, cetilamina, margarilamina, estearilamina, n-nonadecilamina, araquidilamina e isómeros y mezclas de los mismos. Los ácidos policarboxílicos y polioles adecuados se discutieron anteriormente.

En aún otra forma de realización alternativa, el material coadyuvante puede prepararse haciendo reaccionar uno o más ácidos monocarboxílicos con uno o más epóxidos, tales como el glicidil éter del ácido versático o glicidol, en una manera bien conocida por los expertos en la técnica. Un ejemplo no limitante de un coadyuvante preparado según esta reacción es el producto de la reacción del ácido isoesteárico y el glicidol. Los ácidos monocarboxílicos útiles se discutieron anteriormente.

El coadyuvante de la presente invención puede añadirse a la composición formadora de película del recubrimiento superior "neta"; es decir, se añade por sí sola o puede mezclarse con otros ingredientes resinosos, o con disolventes u otros diluyentes previo a la incorporación en la composición formadora de película de la capa de recubrimiento superior.

Los ejemplos de otros materiales adyuvantes adecuados incluyen oligómeros de uretanodioles alifáticos, de bajo peso molecular tales como K-Flex® UD-350W disponible de King Industries.

En general, si se utiliza, el material coadyuvante está presente en una cantidad que varía desde 0,01 hasta 25 por ciento en peso en base al total de sólidos de resina de la composición formadora de película de la capa de recubrimiento superior, de preferencia 0,1 hasta 20 por ciento en peso y, de más preferencia, 0,1 hasta 15 por ciento en peso.

Otros materiales coadyuvantes adecuados incluyen polisiloxanos que contienen grupos funcionales reactivos hidrófilos, por ejemplo, los polisiloxanos que contienen grupos funcionales hidroxilo, ácido carboxílico y amina descritos en las Patentes de EEUU N° 5.916.992 y 5.939.491 y en la Patente de EEUU N° de Serie 08/986.812 en trámite, presentada el 8 de diciembre de 1997. Debe entenderse que los polisiloxanos útiles en las composiciones de la presente invención como materiales coadyuvantes deben ser hidrófilos, es decir, son o se han adaptado para ser hidrosolubles o dispersables en agua.

Además, pueden estar presentes micropartículas inorgánicas que, de preferencia, son sustancialmente incoloras, tales como sílice, por ejemplo, sílice coloidal, para proporcionar mejor resistencia contra ralladuras y estropeado.

## ES 2 311 480 T3

Otras micropartículas inorgánicas adecuadas incluyen sílice de pirólisis, sílice amorfo, alúmina, alúmina coloidal, dióxido de titanio, circonia, circonia coloidal y mezclas de los mismos. Estos materiales pueden constituir hasta el 30 por ciento en peso del peso total de la composición formadora de película.

5 El contenido de sólidos de la composición formadora de película de la capa de recubrimiento superior varía generalmente desde 30 hasta 75 por ciento en peso en base al peso total de la composición formadora de película, de preferencia 35 hasta 65 por ciento en peso, y de más preferencia 40 hasta 60 por ciento en peso.

10 La composición formadora de película también contiene de preferencia un catalizador para acelerar la reacción de endurecimiento, por ejemplo, entre el agente endurecedor de aminoplast y los grupos funcionales hidroxilo y/o carbamato reactivos de la dispersión termoajustable. Los ejemplos de catalizadores adecuados incluyen materiales ácidos, por ejemplo, fosfatos ácidos tales como fenilfosfato ácido, y ácidos sulfónicos sustituidos o insustituidos tales como ácido dodecibencensulfónico o ácido paratoluensulfónico. El catalizador está usualmente presente en una cantidad que varía desde 0,1 hasta 5,0 por ciento en peso, de preferencia desde 0,5 hasta 1,5 por ciento en peso, basado en el peso total de sólidos de resina.

20 Pueden incluirse en la composición otros ingredientes aditivos, por ejemplo, plastificantes, tensioactivos, agentes tixotrópicos, agentes antigaseado, controladores de fluidez, antioxidantes, absorbentes de luz UV y aditivos similares convencionales en la técnica. Estos ingredientes están presentes típicamente en una cantidad de hasta 40 por ciento en peso basado en el peso total de sólidos de resina.

25 Las composiciones formadoras de película de la invención pueden también formularse ventajosamente para incluir pigmento para preparar composiciones formadoras de película pigmentadas, sustancialmente libres de disolvente. Estas composiciones formadoras de película pigmentadas son también adecuadas para uso en composiciones de recubrimiento compuestas de múltiples componentes para automóviles como composición de recubrimiento base pigmentada, o como recubrimiento de imprimación o como monorecubrimiento.

30 Como se ha mencionado anteriormente, las composiciones de recubrimiento compuestas de múltiples componentes de la presente invención comprenden una composición formadora de película pigmentada que sirve como una capa de recubrimiento base (es decir, un recubrimiento de color) y una composición formadora de película aplicada sobre la capa de recubrimiento base que sirve como capa de recubrimiento transparente (es decir, un recubrimiento transparente). Las composiciones de la capa de recubrimiento base y de la capa de recubrimiento transparente usadas en las composiciones de recubrimiento compuestas de múltiples componentes de la invención se formulan de preferencia en composiciones de recubrimiento líquidas altas en sólidos, es decir, composiciones que contienen 40 por ciento, de preferencia más de 50 por ciento en peso de sólidos de resina. El contenido de sólidos se determina calentando una muestra de la composición a 105°C, hasta 110°C durante 1 a 2 horas para eliminar el material volátil y posteriormente midiendo la pérdida de peso relativa.

40 La composición formadora de película de la capa de recubrimiento base en el sistema de color más transparente puede ser cualquiera de las composiciones útiles en aplicaciones de recubrimientos, particularmente aplicaciones en automóviles. La composición formadora de película de la capa de recubrimiento base comprende un ligante resinoso y un pigmento para actuar como el colorante. Los ligantes resinosos particularmente útiles son polímeros de acrílico, poliésteres, incluidos alquinos y poliuretanos tales como los discutidos en detalle anteriormente.

45 Los ligantes resinosos para la capa de recubrimiento base pueden ser materiales basados en disolventes orgánicos tales como los descritos en la Patente de EEUU N° 4.220.679, columna de nota 2, línea 24 continuando por la columna 4, línea 40. También pueden usarse composiciones de recubrimiento con base acuosa tales como las descritas en la Patente de EEUU N° 4.403.003, Patente de EEUU N° 4.147.679 y Patente de EEUU N° 5.071.904 como el ligante en la composición de la capa de recubrimiento base.

50 La composición de la capa de recubrimiento base contiene pigmentos como colorantes. Los pigmentos metálicos adecuados incluyen escamas de aluminio, escamas de cobre o bronce y mica recubierta con óxido de metales. Además de los pigmentos metálicos, las composiciones de la capa de recubrimiento base pueden contener pigmentos de color no metálicos usados convencionalmente en recubrimientos de superficie incluidos pigmentos orgánicos tales como azul de ftalocianina y verde de ftalocianina.

60 Los ingredientes opcionales en la composición de la capa de recubrimiento base incluyen aquellos bien conocidos en la técnica de formulación de recubrimientos de superficies, tales como tensioactivos, agentes de control de fluidez, agentes tixotrópicos, cargas, agentes antigaseo, codisolventes orgánicos, catalizadores y otras ayudas habituales. Los ejemplos de estos materiales y las cantidades adecuadas se describen en las Patentes de EEUU N° 4.220.679, 4.403.003, 4.147.769 y 5.071.904.

65 Las composiciones de la capa de recubrimiento base pueden aplicarse al sustrato por medio de cualquier técnica de recubrimiento convencional tal como cepillado, atomización, sumergido o fluido, pero más frecuentemente se aplican por atomización. Pueden usarse las técnicas usuales de atomización y el equipamiento para atomización con aire, atomización sin aire y atomización electrostática de cualquier procedimiento manual o automático.

## ES 2 311 480 T3

Durante la aplicación de la capa de recubrimiento base al sustrato, el espesor de la película de la capa de recubrimiento base en el sustrato es típicamente 0,1 a 5 mils (2,54 a 127 micrómetros), de preferencia 0,1 a 2 mils (2,54 a 50,4 micrómetros).

5 Tras formar una película de la capa de recubrimiento base sobre el sustrato, el recubrimiento base puede endurecerse o como alternativa puede someterse a una etapa de secado en la que se elimina el disolvente de la película de la capa de recubrimiento base por medio de calor o un período de secado al aire previo a la aplicación de la capa de recubrimiento transparente. Las condiciones de secado adecuadas dependerán de la composición de la capa de recubrimiento base particular y de la humedad ambiente si la composición es de base acuosa, pero de preferencia, será adecuado un tiempo de secado de desde 1 hasta 15 minutos a temperatura de 75° hasta 200°F (21° hasta 93°C).

15 El contenido de sólidos de la composición de recubrimiento base varía en general desde 15 hasta 60 por ciento en peso, y de preferencia desde 20 hasta 50 por ciento en peso.

20 La composición de la capa de recubrimiento superior transparente (o capa de recubrimiento clara) se aplica típicamente a la capa de recubrimiento base por aplicación por atomización, sin embargo, la capa de recubrimiento superior puede aplicarse por medio de cualquier técnica de recubrimiento convencional como se describió anteriormente. Puede usarse cualquiera de las técnicas de atomización conocidas tales como atomización con aire comprimido, atomización electrostática y cualquier procedimiento manual o automático. Como se mencionó anteriormente, la capa de recubrimiento superior puede aplicarse a una capa de recubrimiento base endurecida o secada antes de que la capa de recubrimiento base se haya endurecido. En el último caso, los dos recubrimientos se calientan posteriormente para endurecer ambas capas de recubrimientos simultáneamente. Las condiciones de endurecimiento típicas varían desde 265° hasta 350°F (129° hasta 175°C) durante 20 hasta 30 minutos. El espesor del recubrimiento transparente (espesor de la película seca) es típicamente de 1 hasta 6 mils (25,4 hasta 152,4 micrómetros).

Durante la aplicación de la composición de recubrimiento transparente al sustrato, la humedad ambiente relativa puede variar en general desde 30 hasta 80 por ciento, de preferencia desde 50 hasta 70 por ciento.

30 En una forma de realización alternativa, tras aplicar la capa de recubrimiento base (y endurecer, si se desea), pueden aplicarse múltiples capas de recubrimientos transparentes sobre la capa de recubrimiento base. A esto se lo denomina generalmente aplicación “transparente sobre transparente”. Por ejemplo, pueden aplicarse una o más capas de un recubrimiento convencional transparente o claro sobre la capa de recubrimiento base como una “capa de recubrimiento superior intermedia” y aplicarse una o más capas de recubrimiento transparente de la presente invención sobre las mismas. Como alternativa, pueden aplicarse una o más capas de recubrimiento transparente de la presente invención sobre la capa de recubrimiento base como una capa de recubrimiento superior intermedia, y aplicarse uno o más recubrimientos transparentes convencionales sobre las mismas.

40 Las composiciones de recubrimiento compuestas de múltiples componentes pueden aplicarse sobre virtualmente cualquier sustrato incluidos madera, metales, vidrio, tela, plástico, espuma, incluidos sustratos elastoméricos y similares. Son particularmente útiles en aplicaciones sobre metales y sustratos elastoméricos que se encuentran en vehículos de motor. Las composiciones formadoras de película de capa de recubrimiento superior sustancialmente libres de disolvente de la presente invención proporcionan sistemas de recubrimiento compuestos de múltiples componentes que tienen propiedades de aspecto y rendimiento proporcionales con las proporcionadas por las equivalentes basadas en disolventes con apreciablemente menos emisiones orgánicas volátiles durante la aplicación.

50 Los siguientes ejemplos ilustran la invención, sin embargo, no deben considerarse como limitantes de la invención a sus detalles. A menos que se indique de otra manera, todas las partes y porcentajes en los siguientes ejemplos, así como a lo largo de toda la memoria descriptiva, son en peso.

### Ejemplos

55 El Ejemplo A describe la preparación de un reticulador de isocianato bloqueado hidrófobo para uso en la preparación de las dispersiones de micropartículas de la presente invención. El Ejemplo B describe la preparación de una premezcla de micropartículas inorgánicas en la forma de sílice coloidal y un organopolisiloxano reactivo que tiene grupos funcionales hidroxilo. El Ejemplo C describe la preparación de una dispersión acuosa termoajustable de micropartículas poliméricas que contienen el reticulador de isocianato bloqueado del Ejemplo A y la premezcla de sílice/organopolisiloxano del Ejemplo B. El Ejemplo 1 describe la preparación de un recubrimiento superior transparente que contiene la dispersión acuosa del Ejemplo C.

65

## ES 2 311 480 T3

### Ejemplo A

#### *Reticulador de Isocianato Bloqueado Hidrófobo*

5 El agente reticulador hidrófobo se preparó en un recipiente de reacción convenientemente equipado a partir de una mezcla de los siguientes ingredientes:

Carga 1:

10 388,0 g Isocianurato de diisocianato de hexametileno  
 224,6 g Estireno  
 15 2,2 g 2,6-Di-t-butil-4-metil fenol

Carga 2:

20 192,2 g 3,5-Dimetilpirazol

Aclarado:

25 25,0 Estireno

30 Se calentó la carga 1 hasta 60°C bajo una campana de nitrógeno. A continuación se añadió la carga 2 en tres porciones durante un período de 1 hora, manteniendo la temperatura de reacción por debajo de 90°C. En ese momento se añadió el aclarado y se mantuvo la reacción durante otro período de 1 hora, durante dicho período se controló la desaparición del isocianato libre mediante espectroscopía infrarroja. El producto final fue un líquido transparente con una viscosidad de Gardner-Holdt de S-T y un contenido no volátil de 1,9% (medido a 110°C durante una hora).

### Ejemplo B

35 Este ejemplo describe la preparación de un organopolisiloxano que tiene grupos funcionales hidroxilo que se usa posteriormente para preparar una premezcla de micropartículas inorgánicas (en forma de sílice coloidal).

#### *Preparación de un organopolisiloxano que tiene grupos funcionales hidroxilo*

40 Este ejemplo describe la preparación de poliol de polisiloxano que es el producto de la reacción de hidrosililación de un pentasiloxano con un grado de polimerización aproximado de 3 a 4, es decir, (Si-O)<sub>3</sub> a (Si-O)<sub>4</sub>. El poliol de polisiloxano se preparó a partir de la siguiente mezcla de ingredientes:

Ingredientes:	Peso Equivalente	Equivalentes	Partes en Peso (gramos)
<u>Carga I:</u>			
Monoaliléter de trimietilpropano	174,0	9,4	1630,0
<u>Carga II:</u>			
BASE MASILWAX <sup>1</sup>	156,7 <sup>2</sup>	9,4	1467,4
<u>Carga III:</u>			
Ácido cloroplátinico			10 ppm
<sup>1</sup> Hidruro de silicio que contiene polisiloxano, comercialmente disponible de BASF Corporation. <sup>2</sup> Peso equivalente basado en la determinación de bicloruro mercúrico.			

65 A un recipiente de reacción adecuado equipado con medios para mantener un manto de nitrógeno se le añadió la Carga I y una cantidad de bicarbonato de sodio equivalente a 20 a 25 ppm de sólidos totales de monómero en condiciones ambientales y la temperatura se aumentó gradualmente hasta 75°C bajo un manto de nitrógeno. A esa

## ES 2 311 480 T3

temperatura, se añadió el 5,0% de la Carga II bajo agitación, seguido por la adición de la Carga III, equivalente a 10 ppm de platino activo basado en los sólidos totales de monómero. A continuación se dejó que la reacción fuera exotérmica hasta 95°C y en ese momento se añadió el resto de la Carga II a una velocidad tal que la temperatura no excediera los 95°C. Tras completar esta adición, la temperatura de reacción se mantuvo en 95°C y se controló la desaparición de la banda de hidruro de silicio mediante espectroscopía infrarroja (Si-H, 2150 cm<sup>-1</sup>).

### Preparación de la mezcla de polisiloxano/sílice

Un matraz de reacción de cuatro bocas equipado para destilación en vacío se limpió con N<sub>2</sub>. Se añadieron al matraz de reacción 150,7 g del polioliol de organopolisiloxano descrito anteriormente y 375 g de sílice coloidal<sup>1</sup>. La mezcla resultante se destiló bajo vacío a 25°C durante un período de 2 horas y en ese momento se añadieron otros 450 g del polioliol de organopolisiloxano. Se aplicó nuevamente vacío durante un período adicional de 5 horas.

### 15 Ejemplo C

#### Dispersión de micropartículas poliméricas que contienen agente reticulador hidrófobo y mezcla de organopolisiloxano/sílice

20 Se preparó una emulsión previa agitando juntos los siguientes ingredientes:

Peso (gramos)	Material
428,1	Agua
17,4	IGEPAL CO-436 <sup>1</sup>
6,5	TERGITOL NP-9 <sup>2</sup>
57,8	Agente Reticulador hidrófobo del Ejemplo A
96,2	Mezcla de Siloxano/Sílice del Ejemplo B
81,0	CYMEL 1156 <sup>3</sup>
43,5	Estireno
40,6	Metacrilato de hidroxipropilo
24,3	Acrilato de 2-etilhexilo
75,0	Monómero funcional del β-hidroxi éster <sup>4</sup>
6,1	Dodecilmercaptano terciario
2,0	Ácido acrílico
1,6	Dilaurato de dibutil estaño
<sup>1</sup> Tensioactivo aniónico comercialmente disponible de Rhone-Poulenc.	
<sup>2</sup> Nonilfenoxi polietoxi etanol, un tensioactivo no iónico comercialmente disponible de Union Carbide Chemicals.	
<sup>3</sup> Una resina de melamina-formaldehído completamente butilada disponible comercialmente de Cytec Industries Inc.	
<sup>4</sup> El producto de la reacción de ácido acrílico y neodecanoato de glicidilo.	

<sup>1</sup> Organosilicasol MA-ST, Disponible de Nissan Chemicals.

## ES 2 311 480 T3

La emulsión previa se pasó una vez a través de un MICROFLUIDIZER® M110T a psi (34.474 kPa) y se transfirió a un matraz de cuatro bocas de base redonda equipado con un agitador superior, condensador, termómetro y atmósfera de nitrógeno. Se añadieron 71,5 g de agua al matraz para aclarar el MICROFLUIDIZER® que a continuación se calentó hasta 40°C. La polimerización se inició añadiendo 1,0 g sulfoxilato sódico de formaldehído, a continuación 1,4 g de hidropéroxido de butilo terciario (al 70% en agua) durante un período de 10 minutos. La temperatura de la reacción aumentó desde 40°C hasta 52°C. A continuación se redujo la temperatura por debajo de 30°C y en ese momento se añadieron 4,9 g de dimetiletanolamina acuosa al 50%. El pH final de la dispersión era de 6,39, el contenido no volátil era de 38,6% y la viscosidad de Brookfield era de 24 cps (eje #2, 60 rpm).

### Ejemplo 1

*Composición formadora de película de recubrimiento superior transparente que contiene la dispersión de micropartículas del Ejemplo C con isocianato bloqueado hidrófobo y reticuladores de melamina*

Se preparó una composición formadora de película de recubrimiento superior transparente mezclando bajo agitación leve los siguientes ingredientes:

1,80 g ASE-601

1,10 g dimetiletanolamina acuosa al 50%

350,0 g Siloxano/dispersión de micropartículas de acrílico del Ejemplo C

---

<sup>1</sup> Espesativo asociativo disponible comercialmente de Rotin's Haas de Filadelfia, Pensilvania

---

ASE-60 y la dimetiletanolamina se añadieron a la dispersión de micropartículas bajo agitación leve y la mezcla resultante se agitó durante 20 minutos. La composición formadora de película resultante tenía un pH de 8,28, un contenido no volátil de 38,6% y una viscosidad de 20 segundos según se midió usando una copa Ford #4.

Las propiedades de aspecto y físicas de los paneles recubiertos con la composición formadora de película de recubrimiento superior transparente de este ejemplo se evaluaron frente a un recubrimiento transparente de isocianato de dos elementos con base de disolvente disponible comercialmente de BASF Corp. como B+K HVP 15000/SC29-0317 0109 (Ejemplo comparativo). Los sustratos de prueba fueron paneles de acero enrollados en frío ACT de 10,2 cm por 30,5 cm (4 pulgadas por 12 pulgadas) recubiertos eléctricamente con una imprimación por electrodeposición catiónica disponible comercialmente de PPG Industries, Inc. como ED-5000. Los paneles se imprimaron con una imprimación de superficie PPG disponible comercialmente de código GPXH5379 y se endurecieron durante 30 minutos a 325°F (163°C). A continuación se recubrieron los paneles con un recubrimiento base de plata (disponible comercialmente de PPG Industries Lacke GmbH como 16-173-9983) que se aplicó por atomización (atomización automatizada de dos recubrimientos con 30 segundos de exposición al ambiente entre recubrimientos) a una humedad relativa del 60% y 70°F (21°C). Los paneles se hornearon rápidamente durante 5 minutos a 80°C para obtener un espesor de la película seca de 11 micrómetros. Tras la aplicación de la composición de recubrimiento transparente (atomización automatizada de recubrimiento único a una humedad relativa del 60% y 70°F (21°C)), los paneles se expusieron rápidamente durante 2,5 minutos a temperatura ambiente, a continuación se hornearon durante 10 minutos a 45°C y durante otros 30 minutos a 140°C para obtener un espesor de película seca de 37 micrómetros para la composición de recubrimiento transparente de este ejemplo y 38 a 43 micrómetros para el Ejemplo Comparativo.

Las propiedades de aspecto y físicas de los paneles recubiertos se midieron de la siguiente manera. El brillo especular se midió a 20° con un Medidor Estadístico de Brillo Nuevo de Gardco en el que los números más altos indican un mejor rendimiento. La uniformidad de los recubrimientos transparentes se midió usando un Byk Wavescan en el que los resultados se informaron como números de onda larga y de onda corta donde los valores más bajos significan películas más uniformes. Los valores de COV (compuestos orgánicos volátiles) informados se calcularon según la siguiente fórmula:

$$\text{COV} = \frac{[(1 - \text{porcentaje de sólidos totales}) - \text{porcentaje de agua}] \times 120 \text{ g/l}}{[1 - ((\text{porcentaje de agua} \times 120 \text{ g/l})/8,33)]}$$

La resistencia al estropeado se midió usando el Modelo de Prueba de Estropeado Atlas AATCC CM-5 y el limpiador abrasivo BON-AMI. Se erosionó el recubrimiento transparente y se midió el brillo de las secciones erosionadas usando el Novo-Gloss Meter. Los resultados duplicados se promediaron y se compararon con el brillo del recubrimiento original. Una puntuación de 0% significa la abrasión completa de la película y una puntuación de 100% significa que no hubo daño. La adhesión se probó de la siguiente manera: cortando a través del recubrimiento en un patrón de líneas cruzadas con un cuchillo afilado, usando un intervalo de cortes de 2 milímetros, (seis cortes verticales con seis cortes horizontales perpendiculares a los cortes verticales, dando como resultado una grilla de 10 mm x 10 mm de cuadrados de 2 mm x 2 mm), aplicando cinta (cinta negra #4651 de Beirsdorf) sobre la porción de corte, retirando bruscamente

## ES 2 311 480 T3

la cinta con un ángulo de 60° desde la superficie del recubrimiento y estimando el porcentaje del recubrimiento superior transparente retirado con la cinta. A la falta de pérdida de adhesión le corresponde una clasificación de 0% y a la pérdida total de la adhesión le corresponde una clasificación de 100%. La Tabla 1 proporciona las propiedades medidas:

5

TABLA 1

10

	Ejemplo C	Ejemplo Comparativo 2k con base de disolvente
Brillo de recubrimiento transparente a 20°	92	91
Adhesión	0% de pérdida	0% de pérdida
Retención del brillo (posterior al estropeado)	74%	52%
COV	< 1,0 libra/galón (120 g/l)	aproximadamente 4,0 libra/galón (480 g/l)
% de Disolvente	< 1%	aproximadamente 45%

15

20

25

30

35

Los datos presentados en la Tabla 1 anterior ilustran que la composición formadora de película de recubrimiento superior transparente sustancialmente libre de disolvente de la presente invención (que tiene un contenido COV inferior a 1,0 libras/galón (120 g/l)) proporciona propiedades de aspecto y de adhesión similares a las del recubrimiento transparente de con base de disolvente comercial del Ejemplo Comparativo (que tiene un contenido COV > 4,0 libras/galón (480 g/l)). La composición formadora de la película sustancialmente libre de disolventes de la invención, sin embargo, proporciona una mejora importante en la resistencia al estropeado en comparación con el Ejemplo Comparativo con base de disolvente.

40

45

50

55

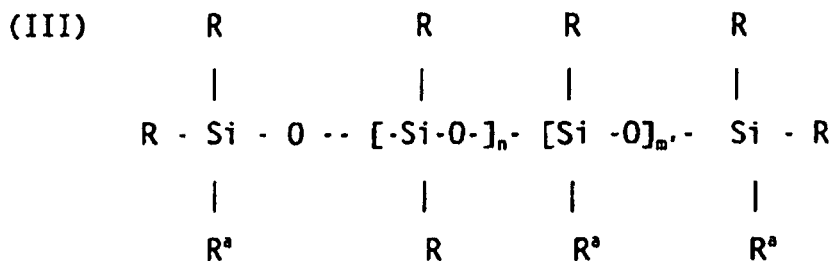
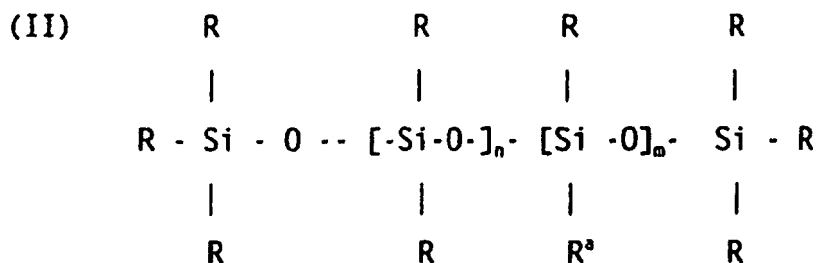
60

65

REIVINDICACIONES

1. Una dispersión acuosa que comprende micropartículas poliméricas que comprenden los siguientes componentes:

(A) al menos un producto de la reacción de monómeros polimerizables, etilénicamente insaturados que contiene grupos funcionales y (B) al menos un organopolisiloxano reactivo que tiene la siguiente estructura (II) o (III):



en la que m tiene un valor de al menos 1; cada uno de (n+m) y (n+m') varía desde 2 hasta 3; R se selecciona del grupo constituido por H, OH o grupos hidrocarburo monovalentes unidos a los átomos de silicio; y R<sup>a</sup> comprende la siguiente estructura (IV):



en la que R<sub>1</sub> es alquileo, oxialquileo o arilalquileo; y X comprende un resto que contiene grupos funcionales.

2. La dispersión de la reivindicación 1, en la que las micropartículas poliméricas se preparan en un medio sustancialmente libre de disolvente orgánico.

3. La dispersión de la reivindicación 1, en la que las micropartículas poliméricas contienen grupos funcionales seleccionados del grupo constituido por grupos hidroxilo, carbamato, ácido carboxílico, isocianato e isocianato bloqueado, amina primaria, amina secundaria, amida, urea, uretano, alcoxisilano, vinilo y epoxi y mezclas de los mismos.

4. La dispersión de la reivindicación 1, en la que el componente (A) comprende el producto de la reacción de los siguientes reactivos:

(i) al menos un monómero etilénicamente insaturado, que contiene grupos funcionales ácido carboxílico; y

(ii) al menos un monómero etilénicamente insaturado que está libre de grupos funcionales ácido carboxílico.

5. La dispersión de la reivindicación 4, en la que el reactivo (i) se selecciona del grupo constituido por ácido (met)acrílico, ácido acriloxipropiónico, ácido crotónico, ácido fumárico, ésteres monoalquílicos del ácido fumárico, ácido maleico, ésteres monoalquílicos del ácido maleico, ácido itacónico, ésteres monoalquílicos del ácido itacónico y mezclas de los mismos.

6. La dispersión de la reivindicación 4, en la que el reactivo (ii) se selecciona del grupo constituido por alquilésteres del ácido (met)acrílico, monómeros de vinilo aromáticos, acrilamidas, acrilonitrilos, dialquilésteres del ácido maleico y del ácido fumárico, haluros de vinilo, acetato de vinilo, éteres de vinilo, éteres de alilo, alilalcoholes, derivados de los mismos y sus mezclas.

7. La dispersión de la reivindicación 6, en la que el reactivo (ii) comprende un hidroxil alquiléster del ácido (met)acrílico.

## ES 2 311 480 T3

8. La dispersión de la reivindicación 4, en la que el reactivo (ii) comprende un monómero etilénicamente insaturado con funcionalidad beta hidroxí éster.

5 9. La dispersión de la reivindicación 8, en la que el monómero con funcionalidad beta hidroxí éster comprende el producto de la reacción de reactivos seleccionados del grupo constituido por:

(a) un monómero etilénicamente insaturado, con funcionalidad epoxi y un ácido carboxílico saturado que tiene desde 13 hasta 20 átomos de carbono; y

10 (b) un monómero etilénicamente insaturado, con funcionalidad ácida y un compuesto epoxi que contiene al menos 5 átomos de carbono que no es polimerizable con el monómero etilénicamente insaturado con funcionalidad ácida.

15 10. La dispersión de la reivindicación 1, en la que el producto de la reacción (A) se forma por polimerización por radicales libres en presencia del organopolisiloxano (B).

11. La dispersión de la reivindicación 1, en la que el producto de la reacción (A) tiene un valor de acidez que varía desde 2 hasta 50 mg KOH/g.

20 12. La dispersión de la reivindicación 1, en la que el producto de la reacción (A) está presente en la dispersión en una cantidad que varía desde 10 hasta 90 por ciento en peso basado en el peso total de sólidos de resina presentes en la dispersión.

13. La dispersión de la reivindicación 1, en la que el organopolisiloxano reactivo (B) es sustancialmente hidrófobo.

25 14. La dispersión de la reivindicación 1, en la que X comprende al menos un grupo funcional seleccionado del grupo constituido por los grupos funcionales hidroxilo, ácido carboxílico, isocianato e isocianato bloqueado, amina primaria, amina secundaria, amida, carbamato, urea, uretano, alcoxisilano, epoxi y mezclas de los mismos.

30 15. La dispersión de la reivindicación 1, en la que X comprende los grupos funcionales seleccionados del grupo constituido por los grupos hidroxilo, grupos carbamato y mezclas de los mismos.

35 16. La dispersión de la reivindicación 1, en la que el organopolisiloxano reactivo (B) está presente en la dispersión en una cantidad que varía desde 1 hasta 70 por ciento en peso basado en el peso total de sólidos de resina presentes en la dispersión.

17. La dispersión de la reivindicación 1, en la que las micropartículas poliméricas están internamente reticuladas.

40 18. La dispersión de la reivindicación 1, en la que las micropartículas poliméricas comprenden además (C) al menos un agente reticulador que contiene grupos funcionales reactivos y en la que el producto de la reacción (A) y/o el organopolisiloxano (B) contienen grupos funcionales reactivos con los grupos funcionales del reticulador (C).

19. La dispersión de la reivindicación 18, en la que el agente reticulador (C) es sustancialmente hidrófobo.

45 20. La dispersión de la reivindicación 18, en la que el reticulador (C) se selecciona del grupo constituido por isocianatos bloqueados, resinas aminoplast y mezclas de los mismos.

50 21. La dispersión de la reivindicación 18, en la que el reticulador (C) está presente en la dispersión en una cantidad que varía desde 5 hasta 70 por ciento en peso basado en el peso total de sólidos de resina presentes en la dispersión.

22. La dispersión de la reivindicación 1, que además comprende micropartículas sustancialmente inorgánicas que varían en tamaño desde 1 hasta 1000 nanómetros previo a la incorporación en la dispersión.

55 23. La dispersión de la reivindicación 22, en la que las micropartículas inorgánicas se seleccionan del grupo constituido por sílice de pirólisis, sílice amorfo, sílice coloidal, alúmina, alúmina coloidal, dióxido de titanio, circonia, circonia coloidal y mezclas de los mismos.

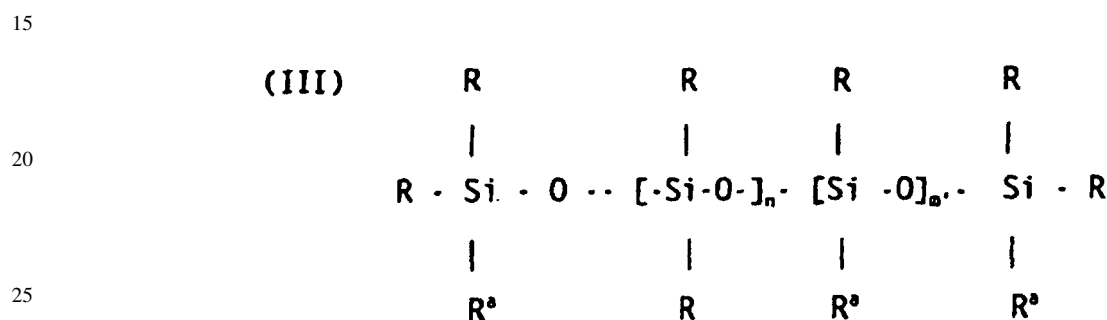
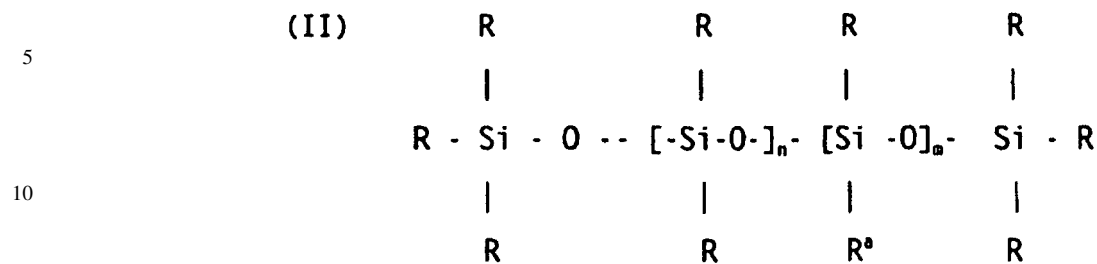
24. Una composición endurecible que comprende:

60 una dispersión acuosa de micropartículas poliméricas, teniendo dichas partículas una funcionalidad adaptada para reaccionar con un agente reticulador y preparadas en un medio sustancialmente libre de disolvente orgánico a partir de una mezcla de los siguientes componentes:

65 (1) al menos un producto de la reacción de monómeros polimerizables, etilénicamente insaturados que contiene grupos funcionales;

## ES 2 311 480 T3

(2) al menos un organopolisiloxano reactivo que tiene la siguiente estructura (II) o (III):



30 en la que m tiene un valor de al menos 1; cada uno de (n+m) y (n+m') varía desde 2 hasta 3; R se selecciona del grupo constituido por H, OH o grupos hidrocarburo monovalentes unidos a los átomos de silicio; y R<sup>a</sup> comprende la siguiente estructura (IV):



35 en la que R<sub>1</sub> es alquileno, oxialquileno o arilalquileno; y X comprende un resto que contiene grupos funcionales; y

40 (3) al menos un agente reticulador que tiene grupos funcionales reactivos, en la que los componentes (1) y/o (2) contienen grupos funcionales reactivos con los grupos funcionales de (3).

25. La composición endurecible de la reivindicación 24, en la que la dispersión acuosa de micropartículas poliméricas está definida como en cualquiera de las reivindicaciones 3-9, 13-16 y 22.

45 26. La composición endurecible de la reivindicación 24, en la que el reticulador (3) se selecciona del grupo constituido por isocianatos bloqueados, resinas aminoplast y mezclas de los mismos.

50 27. La composición endurecible de la reivindicación 24, en la que el reticulador (3) está presente en la dispersión en una cantidad que varía desde 5 hasta 70 por ciento en peso basado en el peso total de sólidos de resina presentes en la dispersión.

55 28. La composición endurecible de la reivindicación 24, que además comprende al menos un agente reticulador hidrófilo reactivo con la funcionalidad de las micropartículas.

29. La composición endurecible de la reivindicación 24, que además comprende micropartículas sustancialmente inorgánicas que varían en tamaño desde 1 hasta 1000 nanómetros previo a la incorporación en la composición endurecible.

60 30. La composición endurecible de la reivindicación 24, en la que las micropartículas inorgánicas se seleccionan del grupo constituido por sílice de pirólisis, sílice amorfo, sílice coloidal, alúmina, alúmina coloidal, dióxido de titanio, circonia, circonia coloidal y mezclas de los mismos.

31. La composición endurecible de la reivindicación 29, que además comprende al menos un pigmento.

65 32. Una composición de recubrimiento compuesta de múltiples componentes que comprende una capa de recubrimiento base depositada desde una composición formadora de película pigmentada y al menos una composición de recubrimiento superior transparente aplicada sobre la capa de recubrimiento base, siendo depositada al menos una capa de recubrimiento superior transparente desde una composición formadora de película según cualquiera de las reivindicaciones 26-30.

## ES 2 311 480 T3

33. La composición de recubrimiento compuesta de múltiples componentes de la reivindicación 32 en la que las micropartículas inorgánicas que varían en tamaño desde 1 hasta 1000 nanómetros previo a la incorporación en la composición formadora de película están presentes en la composición formadora de película de la capa de recubrimiento superior en una cantidad desde 20 hasta 90 por ciento en peso basado en el contenido de sólidos totales de la composición formadora de película de la capa de recubrimiento transparente.

34. La composición de recubrimiento compuesta de múltiples componentes de la reivindicación 32, en la que el producto de la reacción (1) de la composición formadora de película según cualquiera de las reivindicaciones 26-30 se forma por polimerización por radicales libres en presencia del organopolisiloxano reactivo (2).

35. La composición de recubrimiento compuesta de múltiples componentes de la reivindicación 32, en la que la composición formadora de película de la capa de recubrimiento superior forma una película generalmente continua a temperaturas ambiente.

36. Un sustrato recubierto con la composición endurecible de la reivindicación 24.

37. Un sustrato recubierto con la composición de recubrimiento compuesta de múltiples componentes de la reivindicación 32.