

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 970 215**

51 Int. Cl.:

C09D 5/00

(2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **10.12.2020** **PCT/US2020/064155**

87 Fecha y número de publicación internacional: **17.06.2021** **WO21119222**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **10.12.2020** **E 20839169 (8)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **31.01.2024** **EP 4073178**

54 Título: **Composiciones de recubrimiento de curado a baja temperatura**

30 Prioridad:

10.12.2019 US 201962946160 P

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la
traducción de la patente:
27.05.2024

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

WANG, WEI;
FALER, DENNIS LEROY;
FRIELLO, SARA ASHLEY;
LAMERS, PAUL H.;
BOWLES, STEVEN EDWARD;
FENN, DAVID ROBERT;
SZYMANSKI, CHESTER;
SWARUP, SHANTI;
ZHOU, HONGYING;
KERCHNER, HILARY ANN;
SAHA, GOBINDA;
ENDLICH, BRIAN;
BREON, JONATHAN P.;
VERARDI, CHRISTOPHER A.;
ENDLICH, BRIAN y
SAHA, GOBINDA

74 Agente/Representante:

FERNÁNDEZ POU, Felipe

ES 2 970 215 T3

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

DESCRIPCIÓN

Composiciones de recubrimiento de curado a baja temperatura

5 Campo de la invención

La presente invención se refiere a una composición de recubrimiento termoestable formadora de película.

10 Antecedentes de la invención

Los recubrimientos se aplican a una amplia variedad de sustratos para proporcionar color y otros efectos visuales, resistencia a la corrosión, resistencia a la abrasión, resistencia química, y similares.

Muchos recubrimientos de fabricantes de equipos originales (OEM) para automóviles, tales como los recubrimientos base para automóviles, son curables a temperaturas mayores que 120 °C, y es difícil lograr un buen curado a temperaturas inferiores a 100 °C o menos. Además, determinados materiales usados en componentes de automóviles y recubiertos con composiciones de recubrimiento no pueden resistir el curado a más altas temperaturas sin deformarse, distorsionarse, o de cualquier otra manera degradarse. El documento WO 2018/022780 A1 describe composiciones de recubrimiento curadas con poliisocianato que contienen compuestos vinílicos 1,1-diactivados, que incluyen recubrimientos de múltiples capas. El documento WO 2017/180220 A1 describe una composición de recubrimiento que incluye un medio portador acuoso, al menos un primer polímero, y partículas poliméricas de núcleo-envoltura dispersas en el medio portador acuoso. El documento US 2019/002709 A1 describe dispersiones acuosas que incluyen un medio acuoso y partículas de núcleo-envoltura autorreticulables dispersadas en el medio acuoso, que incluyen un núcleo polimérico encapsulado al menos parcialmente por una envoltura polimérica que tiene enlaces uretano, grupos funcionales ceto y/o aldo, y grupos funcionales hidrazida. El documento US 2019/085200 A1 describe una composición de recubrimiento que incluye un polímero que tiene un segmento de barrera con grupos aromáticos y enlaces uretano, enlaces urea, o una de sus combinaciones y un segmento elastomérico; así como también un promotor de adherencia que tiene un polímero con epoxi funcional, un reticulante con tiol funcional, y/o un componente con hidrazida funcional. El documento WO 2020/141481 A1 describe una composición de recubrimiento que incluye una dispersión acuosa de partículas de núcleo-envoltura autorreticulables, donde las partículas de núcleo-envoltura incluyen un núcleo polimérico encapsulado al menos parcialmente por una envoltura polimérica que tiene enlaces uretano, grupos funcionales ceto y/o aldo, y grupos funcionales hidrazida, así como también un aditivo hidrófobo que incluye una cera y/o un compuesto que contiene silicio. El documento EP 3 708 598 A1 describe una composición de recubrimiento que incluye partículas de núcleo-envoltura que tienen un núcleo polimérico encapsulado al menos parcialmente por una envoltura polimérica, un polímero de caucho etilénicamente insaturado, y un promotor de adherencia que incluye al menos un polímero diferente de los polímeros del núcleo polimérico y el polímero de caucho etilénicamente insaturado.

40 Resumen de la invención

La presente invención se dirige a una composición de recubrimiento termoestable formadora de película que incluye: (a) un medio acuoso; y la Opción 1 y/o la Opción 2 como sigue: Opción 1: (b1) partículas de núcleo-envoltura de poliuretano-acrilato que incluyen un núcleo acrílico polimérico encapsulado al menos parcialmente por una envoltura polimérica que incluye enlaces uretano, donde la envoltura polimérica incluye un grupo funcional ácido y dos o más grupos funcionales hidrazida, donde la envoltura polimérica se enlaza covalentemente a al menos una porción del núcleo polimérico; y (c1) (i) formaldehído; (ii) poliformaldehído; y/o (iii) un compuesto que genera formaldehído, en donde la cantidad total de formaldehído presente y/o generado en (c1) está en el intervalo de 0,1 a 3 % en peso, en base a los sólidos totales de resina de la composición de recubrimiento; la Opción 2: (b2) partículas de núcleo-envoltura de poliuretano-acrilato que incluyen un núcleo acrílico polimérico encapsulado al menos parcialmente por una envoltura polimérica que incluye enlaces uretano, donde la envoltura polimérica incluye un grupo funcional ácido y dos o más grupos funcionales hidrazida N-metilolada, donde la envoltura polimérica se enlaza covalentemente a al menos una porción del núcleo polimérico.

La Opción 1 se dirige a una composición de recubrimiento termoestable formadora de película, que incluye: (a) un medio acuoso; (b1) partículas de núcleo-envoltura de poliuretano-acrilato que incluyen un núcleo acrílico polimérico encapsulado al menos parcialmente por una envoltura polimérica que incluye enlaces uretano, donde la envoltura polimérica incluye un grupo funcional ácido y dos o más grupos funcionales hidrazida, donde la envoltura polimérica se enlaza covalentemente a al menos una porción del núcleo polimérico; y (c1) (i) formaldehído; (ii) poliformaldehído; y/o (iii) un compuesto que genera formaldehído, en donde la cantidad total de formaldehído presente y/o generado en (c1) está en el intervalo de 0,1 a 3 % en peso, en base a los sólidos totales de resina de la composición de recubrimiento.

La Opción 2 se dirige a una composición de recubrimiento termoestable formadora de película, que incluye: (a) un medio acuoso; y (b2) partículas de núcleo-envoltura de poliuretano-acrilato que incluyen un núcleo acrílico polimérico encapsulado al menos parcialmente por una envoltura polimérica que incluye enlaces uretano, donde la envoltura polimérica incluye un grupo funcional ácido y dos o más grupos funcionales hidrazida N-metilolada, donde

la envoltura polimérica se enlaza covalentemente a al menos una porción del núcleo polimérico.

La presente invención se dirige, además, a un proceso para la preparación de una composición de recubrimiento termoestable formadora de película, que incluye: (A) mezclar (c1) (i) formaldehído; (ii) poliformaldehído; y/o (iii) un compuesto que genera formaldehído con una composición que incluye (b1) partículas de núcleo-envoltura de poliuretano-acrilato, que incluye un núcleo acrílico polimérico encapsulado al menos parcialmente por una envoltura polimérica que incluye enlaces uretano, donde la envoltura polimérica incluye un ácido grupo funcional y dos o más grupos funcionales hidrazida, donde la envoltura polimérica se enlaza covalentemente a al menos una porción del núcleo polimérico, (B) envejecer la mezcla proporcionada en la etapa (A) durante un período de tiempo para formar los grupos funcionales hidrazida N-metilolada en las partículas de núcleo-envoltura de poliuretano-acrilato, y (C) incluir la mezcla obtenida en la etapa (B) en una composición con el fin de preparar una composición de recubrimiento termoestable formadora de película que comprende un medio acuoso.

La presente invención se dirige, además, a un proceso para la preparación de una composición de recubrimiento termoestable formadora de película, que incluye: (A) mezclar (c1) (i) formaldehído; (ii) poliformaldehído; y/o (iii) un compuesto que genera formaldehído con una composición que incluye (b1) partículas de núcleo-envoltura de poliuretano-acrilato, que incluye un núcleo acrílico polimérico encapsulado al menos parcialmente por una envoltura polimérica que incluye enlaces uretano, donde la envoltura polimérica incluye un grupo funcional ácido y dos o más grupos funcionales hidrazida, donde la envoltura polimérica se enlaza covalentemente a al menos una porción del núcleo polimérico, con el fin de preparar una composición de recubrimiento termoestable formadora de película que incluye un medio acuoso, y (B) envejecer la mezcla proporcionada en la etapa (A) durante un período de tiempo para formar los grupos funcionales hidrazida N-metilolada en las partículas de núcleo-envoltura de poliuretano-acrilato.

Descripción de la invención

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

A pesar de que los intervalos y parámetros numéricos que exponen el amplio alcance de la invención son aproximaciones, los valores numéricos que se exponen en los ejemplos específicos se informan tan precisos como sea posible. Cualquier valor numérico, sin embargo, contiene necesariamente determinados errores inherentes como resultado de la desviación estándar encontrada en sus respectivas mediciones de prueba. Además, debe entenderse que cualquier intervalo numérico citado en la presente descripción se pretende que incluya todos los subintervalos incluidos en el mismo. Por ejemplo, un intervalo de "1 a 10" pretende incluir todos los subintervalos entre (y que incluyen) el valor mínimo citado de 1 y el valor máximo enumerado de 10, o sea, tener un valor mínimo igual a o mayor que 1 y un valor máximo de igual a o menor que 10.

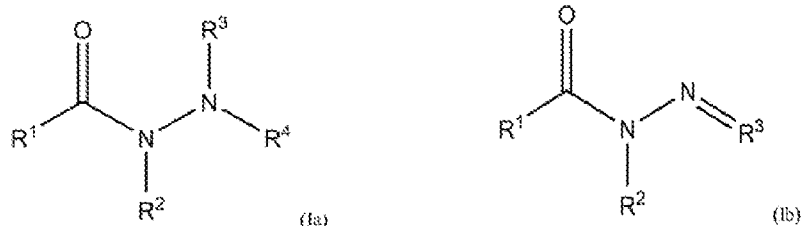
En esta solicitud, el uso del singular incluye el plural y el plural abarca el singular, a menos que se indique específicamente de cualquier otra manera. Además, en esta solicitud, el uso de "o" significa "y/o" a menos que se indique específicamente de cualquier otra manera, aunque "y/o" puede usarse explícitamente en determinados casos. Además, en esta solicitud, el uso de "un" o "una" significa "al menos uno" a menos que se indique específicamente de cualquier otra manera. Por ejemplo, "un" polímero, "un" ácido, y similares se refieren a uno o más de estos elementos.

Como se usa en la presente descripción, una "resina formadora de película" se refiere a una película continua autoportante sobre al menos una superficie horizontal de un sustrato tras la eliminación de cualquier diluyente o portador presente en la composición o tras el curado. Además, como se usa en la presente descripción, el término "polímero" se refiere a prepolímeros, oligómeros, y tanto a homopolímeros como a copolímeros. El término "resina" se usa de manera intercambiable con "polímero".

Como se usa en la presente descripción, el término de transición "que comprende" (y otros términos comparables, por ejemplo, "que contiene" y "que incluye") es "de extremo abierto" y abierto a la inclusión de materia no especificada. Aunque se describen en términos de "que comprende", los términos "que consiste esencialmente en" y "que consiste en" también están dentro del alcance de la invención.

Como se usa en la presente descripción, el término "grupo funcional hidrazida" se refiere a un grupo que tiene la siguiente estructura (Ia) o (Ib), y un material con hidrazida funcional (por ejemplo, polímero con hidrazida funcional,

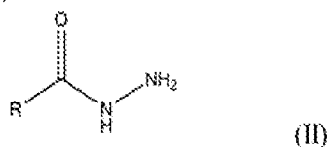
oligómero con hidrazida funcional, compuesto con hidrazida funcional) se refiere a un material que comprende al menos un grupo funcional hidrazida:



donde R^1 (en la estructura (Ia)-(VI)) es un grupo alquilo, cicloalquilo o arilo enlazado directamente al carbono carbonilo, en donde el grupo alquilo, cicloalquilo, o arilo enlazado al carbono carbonilo puede ser un grupo conector enlazado a otro átomo, molécula, o cadena polimérica adecuada; y R^2 - R^4 (en la estructura (Ia)-(VI)) son cualquier átomo, molécula, o cadena polimérica adecuada, y en donde los grupos R^2 - R^4 pueden ser iguales o diferentes entre sí. El átomo adecuado puede incluir un átomo de hidrógeno (donde sea químicamente adecuado) o cualquier otro átomo adecuado. En la estructura (Ia) al menos uno de R^2 - R^4 puede ser un átomo de hidrógeno. En estructura (Ib), R^2 puede ser un átomo de hidrógeno.

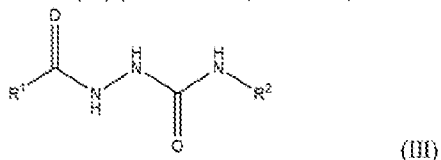
El material con hidrazida funcional puede formarse a partir de una reacción que incluye dihidrazida adípica (ADH).

Por ejemplo, un material con hidrazida funcional puede comprender un grupo que tiene la siguiente estructura (II) (consistente, además, con la estructura (Ia)):

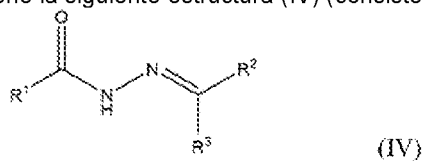


donde R es R^1 .

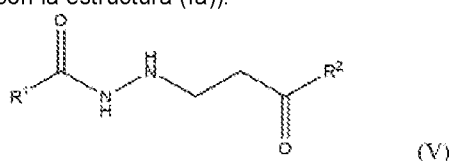
Por ejemplo, un material con hidrazida funcional puede comprender un grupo resultante de la reacción de hidrazida e isocianato que tiene la siguiente estructura (III) (consistente, además, con la estructura (Ia)):



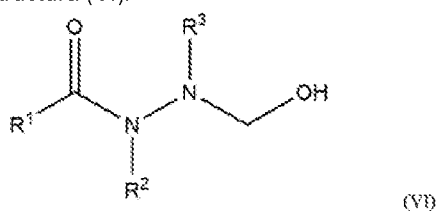
Por ejemplo, un material con hidrazida funcional puede comprender un grupo resultante de la reacción de hidrazida con un grupo cetona o aldehído que tiene la siguiente estructura (IV) (consistente, además, con la estructura (Ib)):



Por ejemplo, un material con hidrazida funcional puede comprender una hidrazida (por ejemplo, dihidrazida de ácido adípico) añadida a un acrilato. Tal material puede usarse para crear una envoltura con hidrazida funcional de la partícula de núcleo-envoltura descrita en adelante. La hidrazida añadida a un acrilato puede tener la siguiente estructura (V) (consistente, además, con la estructura (Ia)):



Por ejemplo, el material con hidrazida funcional puede comprender una hidrazida metilolada, y la hidrazida metilolada puede tener la siguiente estructura (VI):



Se apreciará que R^2 y/o R^3 de la estructura (VI) puede comprender además un grupo metilol. Se apreciará que al menos uno de R^2 , R^3 , y R^4 de la estructura (Ia) puede comprender un grupo metilol. Se apreciará que R^2 de la estructura (Ib) puede comprender un grupo metilol. El material con hidrazida funcional puede comprender un grupo funcional hidrazida terminal y/o interno. Un grupo funcional hidrazida terminal es un grupo funcional hidrazida de la estructura (Ia) o (Ib) localizado en una localización terminal del material con hidrazida funcional. Un grupo funcional hidrazida interno es un grupo funcional hidrazida de la estructura (Ia) o (Ib) localizado en una localización no terminal a lo largo de la cadena principal del material con hidrazida funcional.

La presente invención se dirige a una composición de recubrimiento termoestable formadora de película (en adelante, la "composición de recubrimiento") que incluye: (a) un medio acuoso; y la Opción 1 y/o la Opción 2 como sigue: Opción 1: (b1) partículas de núcleo-envoltura de poliuretano-acrilato que incluyen un núcleo acrílico polimérico encapsulado al menos parcialmente por una envoltura polimérica que incluye enlaces uretano, donde la envoltura polimérica incluye un grupo funcional ácido y dos o más grupos funcionales hidrazida, donde la envoltura polimérica se enlaza covalentemente a al menos una porción del núcleo polimérico; y (c1) (i) formaldehído; (ii) poliformaldehído; y/o (iii) un compuesto que genera formaldehído, en donde la cantidad total de formaldehído presente y/o generado en (c1) está en el intervalo de 0,1 a 3 % en peso, en base a los sólidos totales de resina de la composición de recubrimiento; la Opción 2: (b2) partículas de núcleo-envoltura de poliuretano-acrilato que incluyen un núcleo acrílico polimérico encapsulado al menos parcialmente por una envoltura polimérica que incluye enlaces uretano, donde la envoltura polimérica incluye un grupo funcional ácido y dos o más grupos funcionales hidrazida N-metilolada, donde la envoltura polimérica se enlaza covalentemente a al menos una porción del núcleo polimérico.

La composición de recubrimiento incluye un medio acuoso. Como se usa en la presente descripción, un "medio acuoso" se refiere a un medio líquido que comprende al menos 50 % en peso de agua, en base al peso total del medio líquido, donde el medio líquido se define como agua y solventes orgánicos que son líquidos a temperatura ambiente (20 °C) y volátil a 110 °C como se define en la norma ASTM D2369-93. Como tal, se apreciará que la base del medio líquido no incluye diluyentes que sean líquidos a temperatura ambiente pero no volátiles a 110 °C como se define en la norma ASTM D2369-93. Dichos medios líquidos acuosos pueden comprender, por ejemplo, al menos 60 % en peso de agua, o al menos 70 % en peso de agua, o al menos 80 % en peso de agua, o al menos 90 % en peso de agua, o al menos 95 % en peso de agua, o 100 % en peso de agua, en base al peso total del medio líquido. Los solventes que, si están presentes, constituyen menos del 50 % en peso del medio líquido incluyen solventes orgánicos. Los ejemplos de solventes orgánicos adecuados no limitantes incluyen solventes orgánicos polares, por ejemplo, solventes orgánicos próticos tales como glicoles, glicol éter alcoholes, alcoholes, cetonas volátiles, glicol diéteres, ésteres, y diésteres. Otros ejemplos de solventes orgánicos no limitantes incluyen hidrocarburos aromáticos y alifáticos.

La composición de recubrimiento puede incluir los componentes de la Opción 1, los componentes de la Opción 2, o una de sus combinaciones.

De acuerdo con la Opción 1, la composición de recubrimiento incluye (b1) partículas de núcleo-envoltura de poliuretano-acrilato que comprenden un núcleo acrílico polimérico encapsulado al menos parcialmente por una envoltura polimérica que comprende enlaces uretano, en donde la envoltura polimérica comprende un grupo funcional ácido y dos o más grupos funcionales hidrazida, en donde la envoltura polimérica se enlaza covalentemente a al menos una porción del núcleo polimérico; y (c1) (i) formaldehído; (ii) poliformaldehído; y/o (iii) un compuesto que genera formaldehído, en donde la cantidad total de formaldehído presente y/o generado en (c1) está en el intervalo de 0,1 a 3 % en peso, en base a los sólidos totales de resina de la composición de recubrimiento.

El núcleo polimérico y/o la envoltura polimérica de las partículas de núcleo-envoltura de poliuretano-acrilato (b1) pueden comprender uno o más, tales como dos o más, grupos funcionales reactivos. El término "grupo funcional reactivo" se refiere a un átomo, grupo de átomos, funcionalidad, o grupo que tiene reactividad suficiente para formar al menos un enlace covalente con otro grupo correactivo en una reacción química. Los grupos funcionales reactivos adecuados que pueden formarse en la envoltura polimérica y/o núcleo polimérico incluyen grupos ácido carboxílico, grupos amina, grupos epóxido, grupos hidrazida, grupos hidroxilo, grupos tiol, grupos carbamato, grupos amida, grupos urea, grupos isocianato (que incluyen grupos isocianato bloqueados), grupos etilénicamente insaturados, o una de sus combinaciones. Como se usa en la presente descripción, "etilénicamente insaturados" se refiere a un grupo que tiene al menos un enlace doble carbono-carbono.

Las partículas de núcleo-envoltura de poliuretano-acrilato (b1) comprenden un núcleo acrílico polimérico encapsulado al menos parcialmente por una envoltura polimérica que comprende enlaces uretano. La envoltura polimérica comprende un grupo funcional ácido y dos o más grupos funcionales hidrazida. La envoltura polimérica se enlaza covalentemente a al menos una porción del núcleo polimérico. Como se usa en la presente descripción, la frase "núcleo polimérico" significa que el núcleo de la partícula de núcleo-envoltura comprende uno o más polímeros, y una "envoltura polimérica" significa que la envoltura de la partícula de núcleo-envoltura comprende uno o más polímeros. Además, las partículas de núcleo-envoltura pueden tener varias formas (o morfologías) y tamaños. Por ejemplo, las partículas de núcleo-envoltura pueden tener morfologías generalmente esféricas, cúbicas, laminares, poliédricas, o aciculares (alargadas o fibrosas). Las partículas de núcleo-envoltura (b1) pueden, además, tener un tamaño promedio de partículas de 30 a 300 nanómetros, o de 40 a 200 nanómetros, o de 50 a 150 nanómetros.

Como se usa en la presente descripción, "tamaño promedio de partícula" se refiere al tamaño promedio de partícula en volumen. El tamaño promedio de partícula se determina con un Zetasize 3000HS mediante el seguimiento de las instrucciones del manual del Zetasize 3000HS.

El núcleo acrílico polimérico de las partículas de núcleo-envoltura de poliuretano-acrilato (b1) puede comprender un polímero de adición formado a partir de monómeros etilénicamente insaturados, y los grupos etilénicamente insaturados adecuados incluyen, pero no se limitan a, grupos (met)acrilato, grupos vinilo, o una de sus combinaciones. Como se usa en la presente descripción, el término "(met)acrilato" se refiere tanto al metacrilato como al acrilato.

La envoltura polimérica de las partículas de núcleo-envoltura de poliuretano-acrilato (b1) comprende enlaces uretano y comprende un grupo funcional ácido y dos o más grupos funcionales hidrazida.

La cadena principal o la cadena primaria de un polímero que forma al menos una porción de la envoltura polimérica comprende enlaces uretano y, opcionalmente, otros enlaces. La cadena principal o la cadena primaria de un polímero que forma al menos una porción de la envoltura polimérica puede comprender enlaces urea. Por ejemplo, la envoltura polimérica puede comprender un poliuretano con una cadena principal que incluye enlaces uretano ($-\text{NH}-\text{C}(=\text{O})-\text{O}-$) y opcionalmente enlaces urea ($-\text{NH}-\text{C}(=\text{O})-\text{NH}-$). La envoltura polimérica puede comprender además enlaces adicionales que incluyen, pero sin limitarse a, enlaces éster, enlaces éter, o una de sus combinaciones.

Las partículas de núcleo-envoltura pueden prepararse para proporcionar una envoltura polimérica hidrófila con mayor dispersabilidad/estabilidad en agua y un núcleo polimérico hidrófobo. Como tal, la envoltura polimérica puede comprender grupos hidrófilos dispersables en agua mientras que el núcleo polimérico puede estar libre de grupos hidrófilos dispersables en agua. Los grupos hidrófilos dispersables en agua pueden aumentar la dispersabilidad/estabilidad en agua de la envoltura polimérica en el medio acuoso, de manera que la envoltura polimérica encapsula al menos parcialmente el núcleo hidrófobo.

Los grupos dispersables en agua pueden formarse a partir de grupos funcionales hidrófilos. La envoltura polimérica comprende grupos funcionales ácido carboxílico, tal como mediante el uso de grupos ácido carboxílico que contienen dioles para formar la envoltura polimérica. Los grupos funcionales ácido carboxílico pueden neutralizarse al menos parcialmente para formar una sal (es decir, al menos 30 por ciento del equivalente de la neutralización total) mediante una base inorgánica u orgánica, tal como una amina volátil, para formar un grupo de sal. La amina puede comprender una amina primaria, una amina secundaria, una amina terciaria, o una de sus combinaciones. Las aminas adecuadas son amoníaco, dimetilamina, trimetilamina, trietilamina, monoetanolamina y dimetiletanolamina. Se aprecia que las aminas puedan evaporarse al menos parcialmente durante la formación del recubrimiento para exponer los grupos funcionales ácido carboxílico y permitir que los grupos funcionales ácido carboxílico experimenten reacciones adicionales tales como, un agente de reticulación reactivo con los grupos funcionales ácido carboxílico. Otros grupos dispersables en agua que pueden estar presentes en la envoltura polimérica incluyen grupos polioxiálqueno.

La envoltura polimérica puede incluir un poliuretano con dos o más grupos funcionales hidrazida, así como también al menos un grupo funcional ácido carboxílico colgante y/o terminal. Los grupos funcionales hidrazida pueden ser colgantes (por ejemplo, en la envoltura de poliuretano) y/o terminales (por ejemplo, en la cadena principal de la envoltura de poliuretano) y/o internos, tales como las que se posicionan en la cadena principal del polímero en una localización no terminal (por ejemplo, de la envoltura de poliuretano). Las partículas de núcleo-envoltura de poliuretano-acrilato, tales como su envoltura, pueden comprender grupos funcionales hidrazida internos que proporcionan al menos 2 grupos amino secundarios en las partículas de núcleo-envoltura de poliuretano-acrilato. Los grupos amino secundarios pueden reaccionar con formaldehído. Los grupos funcionales ácido carboxílico pueden neutralizarse al menos parcialmente para formar una sal (es decir, al menos 30 por ciento del equivalente de la neutralización total) mediante una base inorgánica u orgánica, tal como una amina volátil, para formar un grupo de sal. Un "grupo colgante" se refiere a un grupo que se desprende del lado de la cadena principal del polímero y que no es parte de la cadena principal del polímero. Por el contrario, un "grupo terminal" se refiere a un grupo en un extremo de la cadena principal del polímero y que es parte de la cadena principal del polímero.

Pueden usarse varios componentes para formar la envoltura polimérica. La envoltura polimérica puede formarse, por ejemplo, a partir de prepolímeros de poliuretano con isocianato funcional, poliaminas, y monómeros etilénicamente insaturados. Como se usa en la presente descripción, un "prepolímero" se refiere a un precursor de polímero capaz de reacciones adicionales o polimerización por uno o más grupos reactivos para formar una masa molecular más alta o un estado reticulado. Los prepolímeros de poliuretano con isocianato funcional pueden prepararse de acuerdo con cualquier método conocido en la técnica, tal como al hacer reaccionar al menos un poliisocianato con uno o más compuestos que tienen grupos funcionales que son reactivos con la funcionalidad isocianato del poliisocianato. Los grupos funcionales reactivos pueden ser grupos funcionales que contienen hidrógeno activo tales como grupos hidroxilo, grupos tiol, grupos amina, y grupos ácidos como grupos ácido carboxílico. Un grupo hidroxilo puede reaccionar con un grupo isocianato para formar un enlace uretano. Un grupo amina primaria o secundaria puede reaccionar con un grupo isocianato para formar un enlace urea. Los compuestos adecuados que pueden usarse para formar el poliuretano incluyen, pero no se limitan a, polioles, poliisocianatos, compuestos que contienen ácidos

carboxílicos tales como dioles que contienen ácidos carboxílicos, poliaminas, componentes etilénicamente insaturados con hidroxilo funcional tales como ésteres de hidroxialquilo de ácido (met)acrílico, y/u otros compuestos que tienen grupos funcionales reactivos, tales como grupos hidroxilo, grupos tiol, grupos amina, y ácidos carboxílicos.

Los poliisocianatos adecuados incluyen diisocianato de isoforona (IPDI), 4,4'-diisocianato de dicitlohexilmetano (H12MDI), diisocianato de ciclohexilo (CHDI), diisocianato de m-tetrametilxilileno (m-TMXDI), diisocianato de p-tetrametilxilileno (p-TMXDI), diisocianato de etileno, 1,2-diisocianatopropano, 1,3-diisocianatopropano, 1,6-diisocianatohexano (diisocianato de hexametileno o HDI), diisocianato de 1,4-butileno, diisocianato de lisina, 1,4-metilen bis-(isocianato de ciclohexilo), diisocianato de tolueno (TDI), m-xililendiisocianato (MXDI) y p-xililendiisocianato, diisocianato de 4-cloro-1,3-fenileno, diisocianato de 1,5-tetrahidro-naftaleno, diisocianato de 4,4'-dibencilo, y triisocianato de 1,2,4-benceno, diisocianato de xilileno (XDI), y sus mezclas o combinaciones.

Los polioles adecuados que pueden usarse para preparar el polímero a base de poliuretano incluyen, pero no se limitan a, glicoles de menor peso molecular (menor que 2000 Mn) (peso molecular promedio en número (Mn) y peso molecular promedio en peso (Mw), como se informa en la presente descripción, se miden mediante cromatografía de filtración en gel mediante el uso de un estándar de poliestireno de acuerdo con la norma ASTM D6579-11 realizada mediante el uso de un módulo de separación Waters 2695 con un refractómetro diferencial Waters 2414 (detector RI); se usó tetrahidrofurano (THF) como eluyente a un régimen de flujo de 1 mL/min, y se usaron dos columnas PLgel Mixed-C (300x7,5 mm) para la separación a temperatura ambiente; el peso molecular promedio en número y en peso de las muestras poliméricas pueden medirse mediante cromatografía de filtración en gel con relación a estándares de poliestireno lineales de 800 a 900 000 Da), polioles de poliéter, polioles de poliéster, sus copolímeros, o una de sus combinaciones. Los glicoles de bajo peso molecular adecuados incluyen etilenglicol, dietilenglicol, trietilenglicol, 1,2-propilenglicol, 1,3-butilenglicol, tetrametilenglicol, hexametilenglicol, o una de sus combinaciones, así como también otros compuestos que comprenden dos o más grupos hidroxilo y una combinación de cualquiera de los anteriores. Los polioles de poliéter adecuados incluyen politetrahidrofurano, polietilenglicol, polipropilenglicol, polibutilenglicol, o una de sus combinaciones. Los polioles de poliéster adecuados incluyen los preparados a partir de un poliol que comprende una fracción de éter y un ácido carboxílico o anhídrido.

Otros polioles adecuados incluyen, pero no se limitan a, 1,6-hexanodiol, ciclohexanodimetanol, 2-etil-1,6-hexanodiol, 1,4-butanodiol, etilenglicol, propilenglicol, 1,3-propanodiol, 1,4-butanodiol, neopentilglicol, trimetilol propano, 1,2,6-hexantriol, glicerol, o una de sus combinaciones. Además, los aminoalcoholes adecuados que pueden usarse incluyen, pero no se limitan a, etanolamina, propanolamina, butanolamina, o una de sus combinaciones.

Los ácidos carboxílicos adecuados, que pueden reaccionar con los polioles para formar un poliol de poliéster, incluyen, pero no se limitan a, ácido glutárico, ácido succínico, ácido malónico, ácido oxálico, ácido trimelítico, ácido ftálico, ácido isoftálico, ácido hexahidroftálico, ácido adípico, ácido maleico, sus anhídridos, o sus mezclas. Además, los dioles que contienen ácido adecuados incluyen, pero no se limitan a, ácido 2,2-bis(hidroximetil)propiónico que también se refiere como ácido dimetilolpropiónico (DMPA), ácido 2,2-bis(hidroximetil)butírico que también se refiere como ácido dimetilolbutanoico (DMBA), ácido difenólico, o una de sus combinaciones. El ácido maleico (y/o su anhídrido) puede hacerse reaccionar con al menos un poliol para formar un segmento de poliol de poliéster, de manera que la envoltura polimérica a base de poliuretano resultante comprenda un grupo funcional maleato interno sobre el mismo, de manera que el grupo funcional maleato se localiza en la cadena principal de la envoltura de poliuretano en una localización no terminal.

Los ésteres de hidroxialquilo de ácido (met)acrílico adecuados incluyen (met)acrilato de hidroximetilo, (met)acrilato de hidroxietilo, (met)acrilato de hidroxipropilo, (met)acrilato de hidroxibutilo, o una de sus combinaciones.

Los componentes que forman el prepolímero de poliuretano pueden hacerse reaccionar de manera gradual, o pueden hacerse reaccionar simultáneamente. El prepolímero de poliuretano puede formarse al hacer reaccionar un poliisocianato (por ejemplo, un diisocianato o un triisocianato), un poliol, un diol que contiene grupo carboxilo, y un monómero etilénicamente insaturado que contiene grupo hidroxilo. El prepolímero de poliuretano puede formarse al hacer reaccionar un poliisocianato (por ejemplo, un diisocianato o un triisocianato), un poliol, un monómero de hidrazida funcional y/o una amina, un diol que contiene grupo carboxilo, y un monómero etilénicamente insaturado que contiene grupo hidroxilo.

Después de formar el prepolímero de poliuretano con isocianato funcional dispersable en agua, el prepolímero de poliuretano se hace reaccionar con un compuesto de polihidrazida para formar un poliuretano con polihidrazida funcional dispersable en agua. Los compuestos de polihidrazida pueden, además, extender la cadena y/o bloquear terminalmente el prepolímero de poliuretano con isocianato funcional e introducir funcionalidad hidrazida en el mismo. Los ejemplos no limitantes de compuestos de polihidrazida que pueden reaccionar con el prepolímero de poliuretano con isocianato funcional incluyen un material o compuesto que tiene dos o más grupos funcionales hidrazida por molécula. El componente hidrazida puede elegirse de polihidrazidas no poliméricas, polihidrazidas poliméricas, o sus combinaciones. Los ejemplos no limitantes de polihidrazidas no poliméricas adecuadas incluyen dihidrazida de ácido maleico, dihidrazida de ácido fumárico, dihidrazida de ácido itacónico, dihidrazida de ácido ftálico, dihidrazida de ácido isoftálico, dihidrazida de ácido tereftálico, trihidrazida de ácido trimelítico, dihidrazida de

ácido oxálico, dihidrazida de ácido adípico, dihidrazida de ácido sebáico, y sus combinaciones.

Las polihidrazidas poliméricas pueden incluir varios tipos de polímeros que comprenden dos o más grupos funcionales hidrazida. Por ejemplo, la polihidrazida polimérica puede comprender un poliuretano que tiene dos o más grupos hidrazida. El poliuretano con polihidrazida funcional puede prepararse mediante la formación primero de un prepolímero de poliuretano con isocianato funcional dispersable en agua. Tales prepolímeros de poliuretano con isocianato funcional dispersables en agua pueden prepararse al hacer reaccionar polioles, isocianatos, compuestos que contienen ácidos carboxílicos tales como dioles que contienen ácidos carboxílicos y, opcionalmente, poliaminas. Los ejemplos no limitantes de estos compuestos incluyen cualquiera de los descritos anteriormente.

Las partículas de núcleo-envoltura con polihidrazida funcional que pueden usarse de acuerdo con la presente invención pueden prepararse, por ejemplo, al hacer reaccionar prepolímeros de poliuretano que tienen grupos isocianato y etilénicamente insaturados con compuestos de polihidrazida para formar poliuretanos que tienen hidrazida y grupos etilénicamente insaturados. Los poliuretanos que tienen hidrazida y grupos etilénicamente insaturados se polimerizan luego en presencia de monómeros y/o polímeros etilénicamente insaturados para formar las partículas de núcleo-envoltura. Las partículas de núcleo-envoltura resultantes comprenderán un núcleo polimérico preparado a partir de polímeros y/o monómeros etilénicamente insaturados (es decir, un núcleo que comprende polímero acrílico, un polímero vinílico, o una de sus combinaciones) que se enlazan covalentemente a al menos una porción de una envoltura de poliuretano que tiene grupos funcionales hidrazida y enlaces uretano. La envoltura polimérica incluye, además, grupos funcionales ácido carboxílico y opcionalmente enlaces urea como se describió anteriormente.

Cuando se preparan las partículas de núcleo-envoltura con polihidrazida funcional, la mezcla resultante puede comprender un exceso de monómero de hidrazida residual sin reaccionar (por ejemplo, dihidrazida de ácido adípico). El uso de exceso de hidrazida puede resultar en que la envoltura de poliuretano comprenda al menos un grupo funcional hidrazida terminal. Además, puede quedar en la mezcla algo de monómero de hidrazida residual sin reaccionar, que puede participar en una reacción de curado con formaldehído.

Los prepolímeros de poliuretano pueden prepararse, además, en presencia de catalizadores, inhibidores de la polimerización, o una de sus combinaciones. Los catalizadores adecuados incluyen trietilamina, N-etilmorfolina, trietildiamina, y similares, así como también catalizadores de tipo estaño tales como dilaurato de dibutilestaño, dilaurato de dioctilestaño, y similares. Los inhibidores de la polimerización que pueden usarse para prevenir la polimerización de los compuestos etilénicamente insaturados durante la formación del poliuretano incluyen hidroquinona, hidroquinona monometiléter, p-benzoquinona, y similares.

La envoltura polimérica puede, además, prepararse opcionalmente con poliaminas que no contienen hidrazida (como las polihidrazidas son una clase de poliamina) y monómeros etilénicamente insaturados no incorporados al prepolímero de poliuretano durante su preparación. La poliamina o polihidrazida que no contiene hidrazida puede formarse como un producto de reacción de una amina o hidrazida con un monómero etilénicamente insaturado. Los prepolímeros de poliuretano con isocianato funcional pueden prepararse como se describió anteriormente y luego reaccionar con compuestos de polihidrazidas y opcionalmente poliaminas que no contienen hidrazidas como extensores de cadena. Como se usa en la presente descripción, un "extensor de cadena" se refiere a un compuesto de menor peso molecular (M_n menor que 2000) que tiene dos o más grupos funcionales que son reactivos frente al isocianato.

Las poliaminas que no contienen hidrazida adecuadas que pueden usarse para preparar el polímero a base de poliuretano incluyen compuestos alifáticos y aromáticos, que comprenden dos o más grupos amina seleccionados de grupos amina primarios y secundarios, tales como, pero sin limitarse a, diaminas tales como etilendiamina, hexametildiamina, 1,2-propanodiamina, 2-metil-1,5-penta-metilendiamina, 2,2,4-trimetil-1,6-hexanodiamina, isofofordiamina, diaminociclohexano, xililendiamina, 1,12-diamino-4,9-dioxadodecano, o una de sus combinaciones. Las poliaminas adecuadas, se venden, además, por Huntsman Corporation (The Woodlands, TX) bajo el nombre comercial JEFFAMINE, tales como JEFFAMINE D-230 y JEFFAMINE D-400.

Los compuestos con poliamina funcional que no contienen hidrazida adecuados incluyen, los productos de reacción de adición de Michael de un compuesto con poliamina funcional, tal como una diamina. El compuesto con poliamina funcional que no contiene hidrazida puede comprender al menos dos grupos amino primarios (es decir, un grupo funcional representado por la fórmula estructural $-NH_2$). Los productos de reacción de adición de Michael resultantes pueden incluir un compuesto con al menos dos grupos amino secundarios (es decir, un grupo funcional representado por la fórmula estructural $-NRH$ en la que R es un grupo orgánico. Se aprecia que los grupos amino secundarios puedan reaccionar con los grupos funcionales isocianato de los prepolímeros de poliuretano para formar enlaces urea y extender en cadena los poliuretanos.

Después de hacer reaccionar los prepolímeros de poliuretano y polihidrazida y los extensores de cadena de poliamina opcionales que no contienen hidrazida, el poliuretano extendido en cadena y los monómeros etilénicamente insaturados adicionales pueden someterse a un proceso de polimerización para formar las partículas de núcleo-envoltura. Los monómeros etilénicamente insaturados adicionales pueden añadirse después de formar el

poliuretano. Alternativamente, los monómeros etilénicamente insaturados adicionales pueden usarse como un diluyente durante la preparación del prepolímero de poliuretano y no añadirse después de la formación del poliuretano. Se aprecia que los monómeros etilénicamente insaturados pueden usarse como un diluyente durante la preparación del prepolímero de poliuretano y, además, añadirse después de la formación del poliuretano.

Los monómeros etilénicamente insaturados adicionales pueden comprender monómeros multitilénicamente insaturados, monómeros monoetilénicamente insaturados, o una de sus combinaciones. Un "monómero monoetilénicamente insaturado" se refiere a un monómero que comprende solo un grupo etilénicamente insaturado, y un "monómero multitilénicamente insaturado" se refiere a un monómero que comprende dos o más grupos etilénicamente insaturados.

Los monómeros etilénicamente insaturados adecuados incluyen, pero no se limitan a, ésteres de alquilo de ácido (met)acrílico, ésteres de hidroxialquilo de ácido (met)acrílico, monómeros insaturados que contienen grupos ácidos, monómeros vinil aromáticos, o una de sus combinaciones.

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

Los ésteres de hidroxialquilo de ácido (met)acrílico adecuados incluyen cualquiera de los descritos anteriormente. Los monómeros insaturados que contienen grupos ácidos adecuados incluyen ácido (met)acrílico, ácido itacónico, ácido maleico, ácido fumárico, ácido crotonico, ácido aspártico, ácido málico, ácido mercaptosuccínico, o una de sus combinaciones.

Los monómeros vinil aromáticos adecuados incluyen estireno, 2,4-dimetilestireno, etilestireno, isopropilestireno, butilestireno, vinilnaftaleno, viniltolueno, monómeros divinil aromáticos, tales como divinilbenceno, o una de sus combinaciones.

Como se señaló anteriormente, los monómeros etilénicamente insaturados pueden polimerizarse en presencia del poliuretano, que, además, puede contener grupos etilénicamente insaturados, para formar las partículas de núcleo-envoltura. La polimerización puede realizarse mediante el uso de técnicas reconocidas en la técnica, así como también de aditivos convencionales tales como emulsionantes, coloides protectores, iniciadores de radicales libres, y agentes de transferencia en cadena conocidos en la técnica.

La envoltura polimérica se enlaza covalentemente a al menos una porción del núcleo polimérico. Por ejemplo, la envoltura polimérica puede enlazarse covalentemente al núcleo polimérico al hacer reaccionar al menos un grupo funcional en los monómeros y/o prepolímeros que se usan para formar la envoltura polimérica con al menos un grupo funcional en los monómeros y/o prepolímeros que se usan para formar el núcleo polimérico. Los grupos funcionales pueden incluir cualquiera de los grupos funcionales descritos anteriormente siempre y cuando al menos un grupo funcional de los monómeros y/o prepolímeros que se usan para formar la envoltura polimérica sea reactivo con al menos un grupo funcional de los monómeros y/o prepolímeros que se usan para formar el núcleo polimérico. Por ejemplo, los monómeros y/o prepolímeros que se usan para formar la envoltura polimérica y el núcleo polimérico pueden comprender ambos al menos un grupo etilénicamente insaturado que reaccionan entre sí para formar un enlace químico.

La composición de recubrimiento puede comprender de 10 a 90 por ciento en peso de las partículas de núcleo-envoltura de poliuretano-acrilato (b1) en base a los sólidos totales de resina de la composición de recubrimiento, tal como de 20 a 80 por ciento en peso, de 30 a 70 por ciento en peso, de 40 a 60 por ciento en peso, o de 50 a 60 por ciento en peso.

De acuerdo con la Opción 1, además de las partículas de núcleo-envoltura de poliuretano-acrilato (b1) descritas anteriormente, la composición de recubrimiento incluye (c1): formaldehído, poliformaldehído, un compuesto que genera formaldehído, o una de sus combinaciones. El componente (c1) puede reactivarse in situ en la composición de recubrimiento con los grupos funcionales hidrazida sobre la envoltura polimérica de las partículas de núcleo-envoltura de poliuretano-acrilato (b1).

El compuesto que genera formaldehído puede incluir una resina de melamina formaldehído. Como se usa en la presente descripción, una "resina de melamina formaldehído" se refiere a una resina con al menos un anillo de melamina terminado con múltiples grupos hidroxilo derivados de formaldehído. La resina de melamina formaldehído puede generar formaldehído en presencia de calor y/o un catalizador. La resina de melamina formaldehído puede contener y/o generar formaldehído en una cantidad de 0,1 a 3 % en peso, en base a los sólidos totales de resina de la composición de recubrimiento. La composición de recubrimiento puede comprender de 0 a 50 % en peso, tal

como de 5 a 50 % en peso o de 10 a 30 % en peso de la resina de melamina formaldehído, en base a los sólidos totales de resina de la composición de recubrimiento. La composición de recubrimiento puede comprender hasta 50 % en peso, tal como hasta 40 % en peso o hasta 30 % en peso de la resina de melamina formaldehído, en base a los sólidos totales de resina de la composición de recubrimiento. La composición de recubrimiento puede comprender al menos 5 % en peso, tal como al menos 10 % en peso de la resina de melamina formaldehído, en base a los sólidos totales de resina de la composición de recubrimiento.

La cantidad total de formaldehído presente y/o generado en (c1) en la composición de recubrimiento varía de 0,1 y 3 % en peso, en base a los sólidos totales de resina de la composición de recubrimiento.

De acuerdo con la Opción 2, la composición de recubrimiento incluye (b2) partículas de núcleo-envoltura de poliuretano-acrilato que comprenden un núcleo acrílico polimérico encapsulado al menos parcialmente por una envoltura polimérica que comprende enlaces uretano, en donde la envoltura polimérica comprende un grupo funcional ácido y dos o más grupos funcionales hidrazida N-metilolada, en donde la envoltura polimérica se enlaza covalentemente a al menos una porción del núcleo polimérico.

Las partículas de núcleo-envoltura de poliuretano-acrilato (b2) pueden fabricarse de una manera similar y tienen propiedades similares en comparación con las partículas de núcleo-envoltura de poliuretano-acrilato (b1) (como se describió anteriormente) excepto que las partículas de núcleo-envoltura de poliuretano-acrilato (b1) (sus grupos funcionales hidrazida) se hacen reaccionar previamente (antes de su inclusión en la composición de recubrimiento) con formaldehído y/o poliformaldehído y/o formaldehído del compuesto que genera formaldehído para formar dos o más grupos funcionales hidrazida N-metilolada en las partículas de núcleo-envoltura de poliuretano-acrilato (b2). Las partículas de núcleo-envoltura de poliuretano-acrilato (b1) pueden mezclarse con el formaldehído y envejecer durante un período de tiempo para formar los grupos funcionales hidrazida N-metilolada en las partículas de núcleo-envoltura de poliuretano-acrilato (b2) antes de su inclusión en la composición de recubrimiento. La mezcla puede envejecerse durante cualquier período de tiempo adecuado, tal como 24 horas. La mezcla puede envejecerse a temperaturas elevadas (con relación a la temperatura ambiente (20 °C-27 °C)), tal como 40 °C.

El formaldehído y/o poliformaldehído y/o formaldehído del compuesto que genera formaldehído puede añadirse en una cantidad de manera que no todos los grupos hidrazida reaccionen con el mismo (por ejemplo, mediante un exceso estequiométrico de hidrazida). El formaldehído y/o poliformaldehído y/o formaldehído del compuesto que genera formaldehído puede añadirse en una cantidad de manera que sustancialmente todos (>95 %) o todos los grupos hidrazida reaccionen con el mismo (por ejemplo, que incluye un exceso estequiométrico de formaldehído). La relación estequiométrica de formaldehído a hidrazida puede ser 1:1 o puede variar de 2:1 a 1:2, tal como de 1,5:1 a 1:1,5.

La composición de recubrimiento puede comprender de 10 a 90 por ciento en peso de las partículas de núcleo-envoltura de poliuretano-acrilato (b2), en base a los sólidos totales de resina de la composición de recubrimiento, tal como de 20 a 80 por ciento en peso, de 30 a 70 por ciento en peso, de 40 a 60 por ciento en peso, o de 50 a 60 por ciento en peso.

La composición de recubrimiento puede prepararse de acuerdo con tanto la Opción 1 como la Opción 2 para incluir partículas de núcleo-envoltura de poliuretano-acrilato (b1) que comprenden un núcleo acrílico polimérico encapsulado al menos parcialmente por una envoltura polimérica que comprende enlaces uretano, en donde la envoltura polimérica comprende un grupo funcional ácido y dos o más grupos funcionales hidrazida, en donde la envoltura polimérica se enlaza covalentemente a al menos una porción del núcleo polimérico, y (c1) (i) formaldehído; (ii) poliformaldehído; y/o (iii) un compuesto que genera formaldehído, en donde la cantidad total de formaldehído presente y/o generado en (c1) está en el intervalo de 0,1 a 3 % en peso, en base a los sólidos totales de resina de la composición de recubrimiento, y las partículas de núcleo-envoltura de poliuretano-acrilato (b2) que comprenden un núcleo acrílico polimérico encapsulado al menos parcialmente por una envoltura polimérica que comprende enlaces uretano, en donde la envoltura polimérica comprende un grupo funcional ácido y dos o más grupos funcionales hidrazida N-metilolada, en donde la envoltura polimérica se enlaza covalentemente a al menos una porción del núcleo polimérico.

Las partículas de núcleo-envoltura de poliuretano-acrilato (b1) y/o (b2) pueden comprender un polímero de poliuretano, un polímero acrílico, un polímero de poliéster, o alguna de sus combinaciones. Por ejemplo, las partículas de núcleo-envoltura de poliuretano-acrilato (b1) y/o (b2) pueden incluir un núcleo acrílico polimérico que tiene una envoltura de poliuretano polimérico.

Las partículas de núcleo-envoltura de poliuretano-acrilato (b1) y/o (b2) pueden comprender anillos alifáticos y/o aromáticos.

Las partículas de núcleo-envoltura de poliuretano-acrilato (b1) y/o (b2) pueden comprender un polímero de poliuretano, un polímero acrílico, un polímero de poliéster, o una de sus combinaciones. Por ejemplo, las partículas de núcleo-envoltura de poliuretano-acrilato (b1) y/o (b2) pueden comprender una envoltura de poliuretano y un núcleo acrílico. La envoltura y/o el núcleo pueden comprender un polímero de poliuretano. La envoltura y/o el núcleo

pueden comprender un polímero acrílico. La envoltura y/o el núcleo pueden comprender un polímero de poliéster.

La composición de recubrimiento puede comprender además un polímero de poliéster. El polímero de poliéster puede obtenerse a partir de componentes que comprenden politetrahidrofurano y un ácido carboxílico o su anhídrido. El polímero de poliéster puede comprender un grupo funcional hidroxilo.

El ácido carboxílico o anhídrido usado para formar el polímero de poliéster puede seleccionarse de varios tipos de ácidos policarboxílicos o sus anhídridos, tales como un ácido dicarboxílico o su anhídrido, o de un ácido policarboxílico que tiene tres o más grupos ácido carboxílico o sus anhídridos. El ácido carboxílico o su anhídrido puede además seleccionarse de compuestos que tienen anillos aromáticos o estructuras alifáticas. Como se usa en la presente descripción, un "grupo aromático" se refiere a un hidrocarburo conjugado cíclicamente con una estabilidad (debido a la deslocalización) que es significativamente mayor que la de una estructura localizada hipotética. Además, el término "alifático" se refiere a estructuras de hidrocarburos lineales, ramificados, o cíclicos no aromáticos que contienen enlaces de carbono saturados.

Los ejemplos no limitantes de ácidos carboxílicos usados para formar el polímero de poliéster incluyen cualquiera de los enumerados anteriormente. Como se indica, puede usarse un anhídrido, tal como un anhídrido de cualquiera de los ácidos carboxílicos descritos anteriormente. El ácido carboxílico o anhídrido puede comprender ácido y/o anhídrido trimelítico. Los ejemplos no limitantes de tales anhídridos incluyen anhídrido trimelítico, anhídrido ftálico, anhídrido maleico, anhídrido succínico, anhídrido malónico, anhídrido oxálico, anhídrido hexahidroftálico, anhídrido adipico, y sus combinaciones.

Como se indica, el ácido carboxílico o su anhídrido puede seleccionarse de compuestos que tienen anillos aromáticos o estructuras alifáticas. Por ejemplo, el ácido carboxílico o su anhídrido puede seleccionarse de un compuesto aromático en el que los grupos funcionales de ácido carboxílico o anhídrido se enlazan directamente al anillo o anillos aromáticos de manera que no haya átomos de interrupción entre el anillo o los anillos aromáticos y los grupos funcionales ácido carboxílico o anhídrido unidos (un ejemplo no limitante es el anhídrido trimelítico).

El polímero de poliéster puede prepararse, además, con otros componentes además del politetrahidrofurano y ácido carboxílico o su anhídrido descrito anteriormente. Los ejemplos no limitantes de componentes adicionales que pueden usarse para formar el polímero de poliéster incluyen polioles además del politetrahidrofurano, compuestos adicionales que contienen uno o más grupos ácido carboxílico o sus anhídridos, compuestos etilénicamente insaturados, poliisocianatos, y sus combinaciones.

Los ejemplos no limitantes de polioles usados para formar el polímero de poliéster incluyen glicoles, polioles de poliéster, polioles de poliéster, sus copolímeros, y sus combinaciones. Los ejemplos no limitantes de glicoles incluyen etilenglicol, dietilenglicol, trietilenglicol, 1,2-propilenglicol, 1,3-butilenglicol, tetrametilenglicol, hexametilenglicol, y sus combinaciones, así como también otros compuestos que comprenden dos o más grupos hidroxilo y combinaciones de cualquiera de los anteriores. Los ejemplos no limitantes de polioles de poliéster adecuados además del politetrahidrofurano incluyen polietilenglicol, polipropilenglicol, polibutilenglicol, y sus combinaciones.

Otros polioles adecuados usados para formar el polímero de poliéster incluyen cualquiera de los enumerados anteriormente. Se aprecia que el poliol puede seleccionarse de dioles y/o compuestos que tienen 3 o más grupos hidroxilo.

Los compuestos adicionales que contienen uno o más grupos ácido carboxílico o anhídridos que pueden usarse para formar el polímero de poliéster, incluyen cualquiera de los ácidos carboxílicos y anhídridos descritos anteriormente, siempre y cuando el compuesto adicional sea diferente del primer ácido carboxílico o anhídrido. Por ejemplo, los componentes que forman el polímero de poliéster pueden incluir tanto anhídrido trimelítico como anhídrido maleico.

Los ejemplos no limitantes de monómeros etilénicamente insaturados, que incluyen los que contienen un grupo ácido, usados para formar el polímero de poliéster incluyen cualquiera de los enumerados anteriormente. Los ejemplos no limitantes de monómeros vinil aromáticos usados para formar el polímero de poliéster incluyen cualquiera de los enumerados anteriormente. Los ejemplos no limitantes de poliisocianatos adecuados usados para formar el polímero de poliéster incluyen cualquiera de los enumerados anteriormente.

Se aprecia que los componentes adicionales opcionales descritos anteriormente pueden usarse para modificar o ajustar las propiedades del polímero de poliéster y el recubrimiento final formado con el mismo. Por ejemplo, el polímero de poliéster puede formarse con componentes adicionales, tales como un poliol adicional, que puede proporcionar un curado más rápido a temperaturas de horneado más bajas, tales como temperaturas de 80 °C o menos.

El politetrahidrofurano usado para formar el polímero de poliéster puede comprender más de 20 % en peso de los componentes que forman el polímero de poliéster, o más de 30 % en peso de los componentes que forman el polímero de poliéster, o más de 40 % en peso de los componentes que forman el polímero de poliéster. El

politetrahydrofurano puede comprender además hasta 50 % en peso de los componentes que forman el polímero de poliéster, o hasta 60 % en peso de los componentes que forman el polímero de poliéster, o hasta 70 % en peso de los componentes que forman el polímero de poliéster, o hasta 80 % en peso de los componentes que forman el polímero de poliéster, o hasta 90 % en peso de los componentes que forman el polímero de poliéster. El politetrahydrofurano puede comprender además una cantidad dentro de un intervalo tal como 20 % en peso a 90 % en peso de los componentes que forman el polímero de poliéster, o de 40 % en peso a 80 % en peso de los componentes que forman el polímero de poliéster, o de 50 % en peso a 70 % en peso de los componentes que forman el polímero de poliéster, o de 30 % en peso a 40 % en peso de los componentes que forman el polímero de poliéster.

El ácido carboxílico o anhídrido usado para formar el polímero de poliéster puede comprender más de 5 % en peso de los componentes que forman el polímero de poliéster, o más de 8 % en peso de los componentes que forman el polímero de poliéster. El ácido carboxílico o anhídrido puede comprender además hasta 20 % en peso de los componentes que forman el polímero de poliéster, o hasta 15 % en peso de los componentes que forman el polímero de poliéster, o hasta 12 % en peso de los componentes que forman el polímero de poliéster. El ácido carboxílico o anhídrido puede comprender además una cantidad dentro de un intervalo tal como de 5 % en peso a 20 % en peso de los componentes que forman el polímero de poliéster, o de 8 % en peso a 15 % en peso de los componentes que forman el polímero de poliéster, o de 8 % en peso a 12 % en peso de los componentes que forman el polímero de poliéster, o de 7 % en peso a 10 % en peso de los componentes que forman el polímero de poliéster.

Se aprecia que uno o más de los componentes adicionales descritos anteriormente pueden constituir la cantidad restante de componentes usados para formar el polímero de poliéster. Por ejemplo, el polímero de poliéster puede prepararse con politetrahydrofurano, un ácido carboxílico o anhídrido, un poliol que es diferente del politetrahydrofurano, y otro ácido carboxílico o anhídrido que es diferente del primer ácido carboxílico o anhídrido.

El polímero de poliéster resultante preparado a partir de los componentes descritos anteriormente puede comprender enlaces éter y/o grupos funcionales ácido carboxílico. El polímero de poliéster puede comprender además enlaces uretano, así como también grupos funcionales adicionales tales como grupos funcionales hidroxilo. Por ejemplo, el polímero de poliéster puede comprender enlaces éter, enlaces éster, grupos funcionales ácido carboxílico, y grupos funcionales hidroxilo. El polímero de poliéster puede comprender además enlaces y grupos funcionales adicionales que incluyen, pero no se limitan a, los grupos funcionales adicionales descritos anteriormente.

El polímero de poliéster puede tener un índice de acidez de al menos 15, al menos 20, al menos 30, al menos 35, o al menos 40, en base a los sólidos totales de resina del polímero de poliéster. El polímero de poliéster puede tener un índice de acidez de hasta 60, hasta 55, hasta 50, hasta 45, hasta 40, hasta 35, o hasta 30, en base a los sólidos totales de resina del polímero de poliéster. El polímero de poliéster puede tener un índice de acidez que varía de 15 a 60, tal como de 20 a 30, de 20 a 50, de 20 a 60, de 30 a 50, de 30 a 60, de 35 a 60, de 35 y 50, de 40 a 50, o de 40 a 60, en base a los sólidos totales de resina del polímero de poliéster. El índice de acidez se mide como se describió en los Ejemplos. La funcionalidad ácida del polímero de poliéster puede tener un pKa de menos de 5, o menos de 4, o menos de 3,5, o menos de 3, o menos de 2,5, o menos de 2. La funcionalidad ácida del polímero de poliéster puede estar dentro de un intervalo de pKa tal como, por ejemplo, de 1,5 a 4,5. El valor de pKa es el logaritmo negativo (decádico) de la constante de disociación ácida y se determina de acuerdo con el método de valoración descrito en Lange's Handbook of Chemistry, 15ª edición, sección 8.2.1.

La funcionalidad de ácido carboxílico que se encuentra en el polímero de poliéster puede proporcionarse por el primer ácido carboxílico o anhídrido únicamente. Alternativamente, cuando compuestos y/o anhídridos con funcionalidad de ácido carboxílico adicionales se usan para formar el polímero, la funcionalidad de ácido carboxílico que se encuentra en el polímero se proporciona por el primer ácido carboxílico o anhídrido y los compuestos y/o anhídridos con funcionalidad de ácido carboxílico adicionales.

El polímero de poliéster puede comprender además un peso equivalente de hidroxilo de 1500 a 5000, o de 2000 a 3000, como se mide al hacer reaccionar el polímero de poliéster seco con una cantidad en exceso de anhídrido acético y valorar con hidróxido de potasio.

La composición de recubrimiento puede incluir de 5 a 50 por ciento en peso del polímero de poliéster en base a los sólidos totales de resina de la composición de recubrimiento, tal como de 5 a 40 por ciento en peso, de 5 a 30 por ciento en peso, de 5 a 20 por ciento en peso, de 10 a 40 por ciento en peso, de 10 a 30 por ciento en peso, o de 10 a 20 por ciento en peso.

La composición de recubrimiento puede comprender además un polímero reactivo con (b1), (b2) y/o (c1). El polímero puede obtenerse a partir de componentes que comprenden N-(hidroximetil)acrilamida, N-(isobutoximetil)acrilamida, o una de sus combinaciones.

Además, la composición de recubrimiento puede comprender materiales adicionales, que incluyen, pero sin limitarse

a, resinas adicionales opcionales tales como resinas formadoras de película adicionales.

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

Las resinas adicionales adecuadas incluyen poliuretanos distintos de los descritos anteriormente, poliésteres, (por ejemplo, polioles de poliéster), poliamidas, poliéteres, polisiloxanos, fluoropolímeros, polisulfuros, politioéteres, poliureas, resinas (met)acrílicas (por ejemplo, dispersiones acrílicas), resinas epoxi, resinas vinílicas, sus copolímeros, o sus mezclas. La resina adicional puede incluir una partícula de núcleo-envoltura diferente de las descritas anteriormente. La resina adicional puede incluir una resina de partículas que no son de núcleo-envoltura. La resina adicional puede incluir una resina triturada usada para introducir pigmento en la composición de recubrimiento.

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

La composición de recubrimiento puede incluir la resina adicional opcional. Cuando la resina adicional opcional se incluye en la composición de recubrimiento, la composición de recubrimiento puede incluir de 5 a 40 por ciento en peso de la resina adicional en base a los sólidos totales de resina, tal como de 5 a 30 por ciento en peso, de 5 a 20 por ciento en peso, de 10 al 40 por ciento en peso, de 10 a 30 por ciento en peso, de 20 a 30 por ciento en peso, o de 15 a 30 por ciento en peso. La composición de recubrimiento puede incluir hasta 40 por ciento en peso de la resina adicional en base a los sólidos totales de resina, tal como hasta 30 por ciento en peso, hasta 20 por ciento en peso, o hasta 10 por ciento en peso.

La composición de recubrimiento puede comprender un catalizador ácido. El catalizador ácido puede ser un componente separado de las partículas de núcleo-envoltura de poliuretano-acrilato (b1) y/o (b2), tal como un catalizador de ácido fosfórico o fosfónico o sulfónico. Los ejemplos no limitantes incluyen ácido fenilfosfónico, fosfato ácido de 2-etilhexilo, ácido dodecibencenosulfónico, ácido para-toluenosulfónico, o una de sus combinaciones. El componente de catalizador ácido separado puede comprender un polímero separado (diferente de las partículas de núcleo-envoltura de poliuretano-acrilato (b1) y/o (b2)) que comprende el catalizador ácido, tal como un polímero acrílico que comprende un catalizador ácido o una resina epoxi que comprende un catalizador ácido (por ejemplo, una resina acrílica fosfatizada o epoxi fosfatizada). El catalizador ácido puede enlazarse a las partículas de núcleo-envoltura de poliuretano-acrilato (b1) y/o (b2), tales como ácido carboxílico. Por ejemplo, las partículas de núcleo-envoltura de poliuretano-acrilato (b1) y/o (b2) pueden comprender un núcleo de acrilato de ácido fosfónico y/o sulfónico.

El catalizador ácido puede comprender grupos funcionales ácido carboxílico formados en las partículas de núcleo-envoltura de poliuretano-acrilato (b1) y/o (b2). Los grupos funcionales ácido carboxílico pueden obtenerse a partir de un ácido carboxílico o su anhídrido, que tiene un pKa de menos de 5,5, tal como el ácido dimetilolpropiónico (DMPA). Los grupos funcionales ácido carboxílico pueden obtenerse a partir de un ácido carboxílico o su anhídrido que tiene un pKa de menos de 3, tal como anhídrido trimelítico.

La composición de recubrimiento puede estar sustancialmente libre (menos del 5 por ciento en peso en base a los sólidos totales de resina) de poliisocianato sin reaccionar. La composición de recubrimiento puede estar esencialmente libre (menos del 1 por ciento en peso en base a los sólidos totales) de poliisocianato sin reaccionar. La composición de recubrimiento puede estar libre (0 por ciento en peso en base a los sólidos totales) de poliisocianato sin reaccionar. Como se usa en la presente descripción, "isocianato sin reaccionar" se refiere a una molécula que tiene al menos un grupo $-N=C=O$ a temperatura ambiente.

La composición de recubrimiento puede estar sustancialmente libre (menos del 5 por ciento en peso en base a los sólidos totales de resina) de partículas de núcleo-envoltura de poliuretano-acrilato (b1) y/o (b2) que contienen grupos funcionales ceto y/o aldo u otras resinas de látex adicionales que contienen grupos funcionales ceto y/o aldo. La composición de recubrimiento puede estar esencialmente libre (menos del 1 por ciento en peso en base a los sólidos totales) de partículas de núcleo-envoltura de poliuretano-acrilato (b1) y/o (b2) que contienen grupos funcionales ceto

y/o aldo u otras resinas de látex adicionales que contienen grupos funcionales ceto y/o aldo. La composición de recubrimiento puede estar libre (0 por ciento en peso en base a los sólidos totales) de partículas de núcleo-envoltura de poliuretano-acrilato (b1) y/o (b2) que contienen grupos funcionales ceto y/o aldo u otras resinas de látex adicionales que contienen grupos funcionales ceto y/o aldo.

La composición de recubrimiento puede incluir un promotor de adherencia. El promotor de adherencia puede comprender un compuesto de silano. El promotor de adherencia puede ser reactivo con el sustrato al que se aplica la composición de recubrimiento y la resina de la composición de recubrimiento para mejorar la adherencia del recubrimiento curado al sustrato.

La composición de recubrimiento puede comprender además un reticulante reactivo con grupos funcionales en: (i) las partículas de núcleo-envoltura de poliuretano-acrilato (b1) y/o (b2); (ii) el compuesto (c1); y/o (iii) un producto de reacción obtenido a partir de las partículas de núcleo-envoltura de poliuretano-acrilato (b1) y el compuesto (c1). El reticulante puede comprender un isocianato bloqueado, una carbodiimida, un aminoplasto, o una de sus combinaciones. El reticulante aminoplástico puede incluir melamina. El reticulante aminoplástico puede incluir condensados de aminas y/o amidas con aldehído. Por ejemplo, el condensado de melamina con formaldehído es un ejemplo de un aminoplasto adecuado. El reticulante aminoplástico puede separarse de (c1) (iii) el compuesto que genera formaldehído (por ejemplo, la resina de melamina formaldehído). El reticulante puede separarse de (b1) y/o (b2) y (c1).

La composición de recubrimiento puede ser una composición de curado monocomponente (1K). Como se usa en la presente descripción, una "composición de curado 1K" se refiere a una composición en donde todos los componentes del recubrimiento se mantienen en el mismo contenedor después de la fabricación, durante el almacenamiento, y similares, y pueden permanecer estables durante más de 1 mes en condiciones ambientales, tales como más de 3 meses, más de 6 meses, más de 9 meses, o más de 12 meses. Una composición de curado 1K puede aplicarse a un sustrato y curarse por cualquier medio convencional, tal como calentamiento, aire forzado, y similares.

La composición de recubrimiento puede incluir además materiales adicionales, tales como un pigmento. El pigmento puede incluir un polvo sólido dividido finamente que es insoluble, pero humectable, bajo las condiciones de uso. Un pigmento puede ser orgánico o inorgánico y puede ser aglomerado o no aglomerado. Los pigmentos pueden incorporarse al recubrimiento mediante el uso de un vehículo de molienda, tal como un vehículo de molienda acrílico, cuyo uso resultará familiar para un experto en la técnica. Las partículas de núcleo-envoltura (b1) y/o (b2) pueden funcionar como vehículo de molienda para el pigmento.

Los pigmentos y/o composiciones de pigmentos adecuados incluyen, pero no se limitan a, pigmento crudo de carbazol dioxazina, azo, monoazo, diazo, naftol AS, tipo de sal (escamas), bencimidazolona, isoindolinona, isoindolina y ftalocianina policíclica, quinacridona, perileno, perinona, dicetopirrol pirrol, tioíndigo, antraquinona, indantrona, antrapirimidina, flavantrona, pirantrona, antantrona, dioxazina, triarilcarbonio, pigmentos de quinoftalona, rojo dicetopirrol pirrol ("rojo DPPBO"), dióxido de titanio, negro de carbón, o sus mezclas.

El pigmento usado con la composición de recubrimiento puede comprender además un pigmento de efectos especiales. Como se usa en la presente descripción, un "pigmento de efectos especiales" se refiere a un pigmento que interactúa con la luz visible para proporcionar un efecto de apariencia diferente, o además de, un color continuo que no cambia. Los pigmentos de efectos especiales adecuados incluyen aquellos que producen uno o más efectos de apariencia tales como reflectancia, nacarado, brillo metálico, textura, fosforescencia, fluorescencia, fotocromismo, fotosensibilidad, termocromismo, goniocromismo y/o cambio de color, tales como mica recubierta transparente y/o mica sintética, sílice recubierta, alúmina recubierta, escamas de aluminio, un pigmento de cristal líquido transparente, un recubrimiento de cristal líquido, o una de sus combinaciones.

En algunos ejemplos, la composición de recubrimiento puede ser un recubrimiento transparente sustancialmente exenta de un pigmento. Sustancialmente libre de un pigmento puede significar que la composición de recubrimiento comprende menos del 3 % en peso de pigmento, en base a sólidos, tal como menos del 2 % en peso, menos del 1 % en peso, o 0 % en peso.

Otros materiales adecuados que pueden usarse con la composición de recubrimiento incluyen, pero no se limitan a, plastificantes, partículas resistentes a la abrasión, antioxidantes, estabilizadores para la luz de amina impedida, absorbentes y estabilizadores de la luz UV, surfactantes, agentes de control de flujo y superficie, agentes tixotrópicos, catalizadores, inhibidores de reacción, y otros auxiliares habituales.

La composición de recubrimiento puede curarse a una temperatura menor que o igual a 100 °C, de manera que, cuando la composición de recubrimiento se aplica a un sustrato para formar una capa que tiene un grosor de 5 a 100 micras y se hornea a 100 °C durante 30 minutos, la capa alcanza al menos 35, tal como al menos 50, al menos 70, al menos 90, o al menos 100 frotamientos dobles MEK como se miden de acuerdo con la Prueba de Resistencia a Solventes descrita en los Ejemplos. La composición de recubrimiento puede curarse a una temperatura menor que o igual a 80 °C, de manera que, cuando la composición de recubrimiento se aplica a un sustrato para formar una capa

que tiene un grosor de 5 a 100 micras y se hornea a 80 °C durante 30 minutos, la capa alcanza al menos 35, tal como al menos 50, al menos 70, al menos 90, o al menos 100 frotamientos dobles MEK como se miden de acuerdo con la Prueba de Resistencia a Solventes descrita en los Ejemplos.

- 5 La composición de recubrimiento puede aplicarse a un sustrato y curarse para formar un recubrimiento sobre el mismo. El recubrimiento puede ser una película continua formada sobre al menos una porción del sustrato.

El sustrato sobre el que puede aplicarse la composición de recubrimiento incluye una amplia gama de sustratos. Por ejemplo, la composición de recubrimiento de la presente invención puede aplicarse a un sustrato de vehículo, un sustrato industrial, un sustrato aeroespacial, y similares.

El sustrato de vehículo puede incluir un componente de un vehículo. En la presente descripción, el término "vehículo" se usa en su sentido más amplio e incluye todo tipo de aeronaves, naves espaciales, embarcaciones, y vehículos terrestres. Por ejemplo, el vehículo puede incluir, pero no se limita a, un sustrato aeroespacial (un componente de un vehículo aeroespacial, tal como una aeronave tal como, por ejemplo, aviones (por ejemplo, aviones privados, y aviones comerciales pequeños, medianos o grandes de pasajeros, de carga, y militares), helicópteros (por ejemplo, helicópteros privados, comerciales, y militares), vehículos aeroespaciales (por ejemplo, cohetes y otras naves espaciales), y similares. El vehículo puede incluir además un vehículo terrestre tal como, por ejemplo, remolques para animales (por ejemplo, remolques para caballos), vehículos todo terreno (ATVs), automóviles, camiones, autobuses, furgonetas, equipos pesados, tractores, carros de golf, motocicletas, bicicletas, motos de nieve, trenes, vagones de ferrocarril, y similares. El vehículo puede incluir además embarcaciones tales como, por ejemplo, barcos, botes, aerodeslizadores, y similares. El sustrato de vehículo puede incluir un componente de la carrocería del vehículo, tal como el capó, la puerta, el maletero, el techo y similares de un automóvil; tal como el ala, el fuselaje, y similares de una aeronave o nave espacial; tal como el casco de una embarcación, y similares.

La composición de recubrimiento puede aplicarse sobre un sustrato industrial que puede incluir herramientas, equipo pesado, muebles tales como muebles de oficina (por ejemplo, sillas de oficina, escritorios, archivadores, y similares), electrodomésticos tales como refrigeradores, hornos y estufas, lavavajillas, microondas, lavadoras, secadores, pequeños electrodomésticos (por ejemplo, cafeteras, ollas de cocción lenta, ollas a presión, licuadoras, etc.), herrajes metálicos, metales extrudidos tales como aluminio extrudido usado en marcos de ventanas, otros materiales de construcción metálicos para interiores y exteriores, y similares.

La composición de recubrimiento puede aplicarse sobre tanques de almacenamiento, molinos de viento, componentes de plantas nucleares, sustratos de empaque, pisos y muebles de madera, prendas de vestir, electrónica, que incluye carcacas y placas de circuitos, vidrio y transparencias, equipos deportivos, que incluye pelotas de golf, estadios, edificios, puentes, y similares.

El sustrato puede ser metálico o no metálico. Los sustratos metálicos incluyen, pero no se limitan a, estaño, acero (que incluye acero electrolgalvanizado, acero laminado en frío, acero galvanizado por inmersión en caliente, entre otros), aluminio, aleaciones de aluminio, aleaciones de zinc-aluminio, acero recubierto con una aleación de zinc-aluminio, y acero laminado en aluminio. Los sustratos no metálicos incluyen materiales poliméricos, plástico y/o material compuesto, poliéster, poliolefina, poliamida, celulósico, poliestireno, poliacrílico, poli(naftalato de etileno), polipropileno, polietileno, nailon, etilen vinil alcohol (EVOH), ácido poliláctico, otros sustratos poliméricos "verdes", poli(etilentereftalato) (PET), policarbonato, policarbonato acrilobutadieno estireno (PC/ABS), madera, chapa, compuesto de madera, tablero de partículas, tablero de fibra de densidad media, cemento, piedra, vidrio, papel, cartón, textiles, cuero, tanto sintético como natural, y similares. El sustrato puede comprender un metal, un plástico y/o un material compuesto, y/o un material fibroso. El material fibroso puede comprender un nailon y/o un material de poliolefina termoplástica con hebras continuas o fibra de carbono cortada. El sustrato puede ser uno que ya haya sido tratado de alguna manera, tal como para impartir un efecto visual y/o de color, un pretratamiento protector u otra capa de recubrimiento, y similares.

La composición de recubrimiento de la presente invención puede ser particularmente beneficiosa cuando se aplica a un sustrato metálico. Los recubrimientos de la presente invención pueden ser particularmente beneficiosos cuando se aplican a sustratos metálicos que se usan para fabricar vehículos automotores, tales como automóviles, camiones, y tractores.

La composición de recubrimiento puede aplicarse a un sustrato que tiene múltiples componentes, en donde la composición de recubrimiento se aplica simultáneamente a los múltiples componentes y se cura simultáneamente para formar un recubrimiento sobre los múltiples componentes sin deformar, distorsionar o degradar de cualquier otra manera, ninguno de los componentes. Los componentes pueden ser partes de un todo mayor del sustrato. Los componentes pueden formarse por separado y subsecuentemente disponerse juntos para formar el sustrato. Los componentes pueden formarse de manera integral para formar el sustrato.

Los ejemplos no limitantes de componentes de un sustrato en el contexto de un vehículo incluyen una carrocería de vehículo (por ejemplo, hecha de metal) y un parachoques de vehículo (por ejemplo, hecho de plástico) que se

forman por separado y subsecuentemente se disponen para formar el sustrato del vehículo. Otros ejemplos incluyen un componente automotriz de plástico, tal como un parachoques o tablero en el que el parachoques o tablero comprende regiones o subcomponentes que comprenden más de un tipo de sustrato. Otros ejemplos incluyen componentes aeroespaciales o industriales que comprenden más de un tipo de sustrato. Se apreciará que otros tales sustratos multicomponentes similares se contemplan dentro del contexto de esta descripción.

Los múltiples componentes pueden incluir al menos un primer componente y un segundo componente, y el primer componente y el segundo componente pueden formarse a partir de diferentes materiales. Como se usa en la presente descripción, "diferentes materiales" se refiere a los materiales usados para formar el primer y segundo componente que tienen diferentes composiciones químicas.

Los diferentes materiales pueden ser de la misma o diferente clase de materiales. Como se usa en la presente descripción, una "clase de materiales" se refiere a materiales que pueden tener una composición química específica diferente pero que comparten propiedades físicas o químicas iguales o similares. Por ejemplo, metales, polímeros, cerámicas, y compuestos pueden definirse como clases diferentes de materiales. Sin embargo, pueden definirse otras clases de materiales en dependencia de las similitudes en las propiedades físicas o químicas, tales como nanomateriales, biomateriales, semiconductores, y similares. Las clases de materiales pueden incluir materiales cristalinos, semicristalinos, y amorfos. Las clases de materiales, tales como los polímeros, pueden incluir termoestables, termoplásticos, elastómeros, y similares. Las clases de materiales, tales como los metales, pueden incluir aleaciones y no aleaciones. Como se apreciará a partir de la lista de clases ilustrativa anterior, pueden definirse otras clases relevantes de materiales en base a una propiedad física o química dada de los materiales.

El primer componente puede formarse a partir de un metal, y el segundo componente puede formarse a partir de un plástico o un compuesto. El primer componente puede formarse a partir de un plástico, y el segundo componente puede formarse a partir de un metal o un compuesto. El primer componente puede formarse a partir de un compuesto, y el segundo componente puede formarse a partir de un plástico o un metal. El primer componente puede formarse a partir de un primer metal, y el segundo componente puede formarse a partir de un segundo metal diferente del primer metal. El primer componente puede formarse a partir de un primer plástico, y el segundo componente puede formarse a partir de un segundo plástico diferente del primer plástico. El primer componente puede formarse a partir de un primer compuesto, y el segundo componente puede formarse a partir de un segundo compuesto diferente del primer compuesto. Como se apreciará a partir de estos ejemplos no limitantes, cualquier combinación de diferentes materiales de la misma o diferentes clases puede formar el primer y segundo componentes.

Los ejemplos de combinaciones de materiales incluyen poliolefinas termoplásticas (TPO) y metal, TPO y acrilonitrilo butadieno estireno (ABS), TPO y mezcla de acrilonitrilo butadieno estireno/polycarbonato (ABS/PC), polipropileno y TPO, TPO y un compuesto reforzado con fibra, y otras combinaciones. Otros ejemplos incluyen sustratos aeroespaciales o sustratos industriales que comprenden diversos componentes hechos de una pluralidad de materiales, tales como diversos componentes que contienen metal-plástico, compuestos-metal, y/o compuestos-plásticos. Los metales pueden incluir metales ferrosos y/o metales no ferrosos. Los ejemplos no limitantes de metales no ferrosos incluyen aluminio, cobre, magnesio, zinc, y similares, y aleaciones que incluyen al menos uno de estos metales. Los ejemplos no limitantes de metales ferrosos incluyen hierro, acero, y sus aleaciones.

El primer componente y el segundo componente (sus materiales) pueden exhibir diferentes propiedades físicas o químicas cuando se exponen a temperaturas elevadas. Por ejemplo, el primer componente puede deformarse, distorsionarse, o degradarse de cualquier otra manera a una temperatura menor que la del segundo componente. Los ejemplos no limitantes de propiedades del material que pueden indicar si un primer componente se deforma, distorsiona o se degrada de cualquier otra manera a una temperatura menor que la del segundo componente incluyen: temperatura de deflexión por calor, temperatura de fragilización, punto de ablandamiento, y otras propiedades relevantes del material asociadas con la deformación, distorsión, o degradación de materiales.

Por ejemplo, el primer componente puede deformarse, distorsionarse, o degradarse de cualquier otra manera a temperaturas que varía de 80 °C a 120 °C, mientras que el segundo componente no puede deformarse, distorsionarse, ni degradarse de cualquier otra manera a temperaturas dentro o por debajo de este intervalo. El primer componente puede deformarse, distorsionarse, o degradarse de cualquier otra manera a temperaturas por debajo de 120 °C, tales como por debajo de 110 °C, por debajo de 100 °C, o por debajo de 90 °C, mientras que el segundo componente no puede deformarse, distorsionarse, ni degradarse de cualquier otra manera a temperaturas dentro de estos intervalos.

Cuando la composición de recubrimiento se aplica al sustrato que tiene múltiples componentes simultáneamente, la composición de recubrimiento aplicada puede curarse a una temperatura que no deforme, distorsione o de cualquier otra manera degrade, o bien, el primero o segundo componentes (sus materiales). Por lo tanto, la temperatura de curado puede estar por debajo de la temperatura a la que el primer componente o el segundo componente se deformarían, distorsionarían o de cualquier otra manera se degradarían. La composición de recubrimiento puede curarse a temperaturas que varían de 80 °C a 120 °C donde ni el primer componente ni el segundo componente se deformarían, distorsionarían o degradarían de cualquier otra manera dentro de ese intervalo. La composición de

recubrimiento puede curarse a temperaturas menores que o iguales a 120 °C, menores que o iguales a 110 °C, menores que o iguales a 100 °C, menores que o iguales a 90 °C, o menores que o iguales a 80 °C donde ni el primer componente ni el segundo componente se deformarían, distorsionarían o degradarían de cualquier otra manera dentro de estos intervalos.

Por tanto, la composición de recubrimiento puede ser curable a temperaturas relativamente bajas, dentro de los intervalos mencionados anteriormente, de manera que los componentes formados a partir de diferentes materiales pueden recubrirse simultáneamente con la composición de recubrimiento y curarse para formar un recubrimiento sobre el mismo sin deformar, distorsionar, o degradar de cualquier otra manera cualquiera de los componentes.

La composición de recubrimiento puede aplicarse al sustrato por cualquier medio adecuado, tal como pulverización, pulverización electrostática, inmersión, laminación, cepillado, y similares.

La composición de recubrimiento puede aplicarse a un sustrato para formar una monocapa. Como se usa en la presente descripción, una "monocapa" se refiere a un sistema de recubrimiento de una sola capa que está libre de capas de recubrimiento adicionales. Por lo tanto, la composición de recubrimiento puede aplicarse directamente a un sustrato y curarse para formar un recubrimiento de una sola capa, es decir, una monocapa. Cuando la composición de recubrimiento se aplica a un sustrato para formar una monocapa, la composición de recubrimiento puede incluir componentes adicionales para proporcionar otras propiedades convenientes. La composición de recubrimiento puede aplicarse como una monocapa directa sobre sustrato metálico.

La composición de recubrimiento puede aplicarse a un sustrato como una capa de recubrimiento de un sistema de recubrimiento de múltiples capas, de manera que se formen una o más capas de recubrimiento adicionales más abajo y/o por encima del recubrimiento formado a partir de la composición de recubrimiento.

La composición de recubrimiento puede aplicarse a un sustrato como una capa de recubrimiento de imprimación del sistema de recubrimiento de múltiples capas. Una "capa de recubrimiento de imprimación" se refiere a un subrecubrimiento que puede depositarse sobre un sustrato (por ejemplo, directamente o sobre un pretratamiento) con el fin de preparar la superficie para la aplicación de un sistema de recubrimiento protector o decorativo.

La composición de recubrimiento puede aplicarse a un sustrato como una capa de recubrimiento base del sistema de recubrimiento de múltiples capas. Un "recubrimiento base" se refiere a un recubrimiento que se deposita sobre un imprimador que recubre un sustrato y/o directamente sobre un sustrato, que incluye opcionalmente componentes (tales como pigmentos) que impactan en el color y/o proporcionan otro impacto visual.

La composición de recubrimiento puede aplicarse a un sustrato como una capa de acabado del sistema de recubrimiento de múltiples capas. Un "acabado" se refiere a un recubrimiento superior que se deposita sobre otra capa de recubrimiento, tal como un recubrimiento base, para proporcionar una capa protectora y/o decorativa.

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

La composición de recubrimiento puede aplicarse sobre un sustrato como una capa en un sistema de recubrimiento de múltiples capas. En el sistema de recubrimiento de múltiples capas, puede aplicarse una primera capa de recubrimiento base sobre al menos una porción de un sustrato, en donde la primera capa de recubrimiento base se forma a partir de una primera composición de recubrimiento base. Una segunda capa de recubrimiento base, puede aplicarse sobre al menos una porción de la primera capa de recubrimiento base, en donde la segunda capa de recubrimiento base se forma a partir de una segunda composición de recubrimiento base. La segunda capa de recubrimiento base puede aplicarse después de que la primera composición de recubrimiento base se haya curado para formar la primera capa de recubrimiento base, o puede aplicarse en un proceso húmedo sobre húmedo antes del curado de la primera composición de recubrimiento base, después de lo cual las primera y segunda composiciones de recubrimiento base pueden curarse simultáneamente para formar la primera y segunda capas de recubrimiento base.

Al menos una de las primera y segunda composiciones de recubrimiento base puede ser la composición de recubrimiento de la presente invención. La primera y segunda composiciones de recubrimiento base pueden ser la misma composición, que comprenden ambas la primera y segunda composiciones de recubrimiento base, la composición de recubrimiento de la presente invención. Las primera y segunda composiciones de recubrimiento

base pueden ser diferentes, que comprende sólo una de las primera y segunda composiciones de recubrimiento base, la composición de recubrimiento de la presente invención.

El sistema de recubrimiento de múltiples capas puede incluir una capa de recubrimiento de imprimación formada a partir de una composición de imprimación aplicada sobre el sustrato. La primera capa de recubrimiento base puede posicionarse sobre al menos una porción de la capa de recubrimiento de imprimación.

El sistema de recubrimiento de múltiples capas puede incluir una capa de acabado formada a partir de una composición de acabado aplicada sobre el sustrato. La composición de acabado puede aplicarse sobre al menos una porción de la segunda capa de recubrimiento base. El acabado puede ser un recubrimiento transparente.

Un sustrato que tiene un sistema de recubrimiento de múltiples capas aplicado sobre el mismo, puede prepararse al aplicar una primera composición de recubrimiento base sobre al menos una porción del sustrato y aplicar una segunda composición de recubrimiento base directamente sobre al menos una porción de la primera composición de recubrimiento base. Las primera y segunda composiciones de recubrimiento base pueden curarse simultáneamente para formar primera y segunda capas de recubrimiento base. Las primera y segunda composiciones de recubrimiento base pueden curarse a una temperatura de 100 °C o menos, tal como 80 °C o menos, para formar la primera y segunda capas de recubrimiento base. Al menos una de las primera y segunda composiciones de recubrimiento base puede comprender la composición de recubrimiento de la presente invención.

La preparación del sistema de recubrimiento de múltiples capas puede incluir formar una capa de recubrimiento de imprimación sobre al menos una porción del sustrato y aplicar la primera composición de recubrimiento base sobre al menos una porción de la capa de recubrimiento de imprimación.

La preparación del sistema de recubrimiento de múltiples capas puede incluir aplicar una composición de acabado sobre al menos una porción de la segunda composición de recubrimiento base. La composición de acabado puede aplicarse sobre la segunda composición de recubrimiento base antes o después del curado de la primera y segunda composiciones de recubrimiento base. La primera composición de recubrimiento base, la segunda composición de recubrimiento base y la composición de acabado pueden curarse simultáneamente a una temperatura de 100 °C o menos, tal como 80 °C o menos.

La presente invención se refiere, además, a un proceso para preparar una composición de recubrimiento termoestable formadora de película, que comprende: (A) mezclar (c1) (i) formaldehído; (ii) poliformaldehído; y/o (iii) un compuesto que genera formaldehído con una composición que comprende (b1) partículas de núcleo-envoltura de poliuretano-acrilato que comprenden un núcleo acrílico polimérico encapsulado al menos parcialmente por una envoltura polimérica que comprende enlaces uretano, en donde la envoltura polimérica comprende un grupo funcional ácido y dos o más grupos funcionales hidrazida, en donde la envoltura polimérica se enlaza covalentemente a al menos una porción del núcleo polimérico, (B) envejecer la mezcla proporcionada en la etapa (A) durante un período de tiempo para formar los grupos funcionales hidrazida N-metilolada en las partículas de núcleo-envoltura de poliuretano-acrilato, y (C) incluir la mezcla obtenida en la etapa (B) en una composición con el fin de preparar una composición de recubrimiento termoestable formadora de película que comprende un medio acuoso.

La mezcla puede envejecerse en la etapa (B) durante al menos 1 hora, tal como al menos 4 horas, tal como de 4 a 48 horas, tal como de 10 a 24 horas, tal como de 1 a 24 horas. La mezcla puede envejecerse en la etapa (B) a una temperatura de 20 °C a 70 °C, tal como de 20 °C a 65 °C o de 20 °C a 60 °C. La mezcla puede envejecerse en un recipiente de reacción de acuerdo con las condiciones de tiempo y temperatura descritas anteriormente, y la mezcla envejecida puede incorporarse a una formulación de recubrimiento que comprende otros materiales opcionales para formar una composición de recubrimiento.

En la mezcla, (c1) (i) formaldehído; (ii) poliformaldehído; y/o (iii) un compuesto que genera formaldehído puede estar presente en un exceso estequiométrico de grupos hidrazida. En la mezcla, los grupos hidrazida pueden estar presentes en un exceso estequiométrico de (c1) (i) formaldehído; (ii) poliformaldehído; y/o (iii) un compuesto que genera formaldehído, de manera que no todos los grupos hidrazida reaccionan con el mismo. La relación estequiométrica de formaldehído a hidrazida puede ser 1:1 o variar de 2:1 a 1:2, tal como de 1,5:1 a 1:1,5.

La presente invención se refiere, además, a un proceso para preparar una composición de recubrimiento termoestable formadora de película, que comprende: (A) mezclar (c1) (i) formaldehído; (ii) poliformaldehído; y/o (iii) un compuesto que genera formaldehído con una composición que comprende (b1) partículas de núcleo-envoltura de poliuretano-acrilato que comprenden un núcleo acrílico polimérico encapsulado al menos parcialmente por una envoltura polimérica que comprende enlaces uretano, en donde la envoltura polimérica comprende un grupo funcional ácido y dos o más grupos funcionales hidrazida, en donde la envoltura polimérica se enlaza covalentemente a al menos una porción del núcleo polimérico, con el fin de preparar una composición de recubrimiento termoestable formadora de película que comprende un medio acuoso, y (B) envejecer la mezcla proporcionada en la etapa (A) durante un período de tiempo para formar los grupos funcionales hidrazida N-metilolada en las partículas de núcleo-envoltura de poliuretano-acrilato. La mezcla puede comprender, además, otros materiales opcionales para formar una composición de recubrimiento. La mezcla puede incluir todos los

componentes destinados a incorporarse a la composición de recubrimiento, de manera que toda la composición se envejezca como se describió más abajo.

La mezcla puede envejecerse en la etapa (B) durante al menos 24 horas, tal como al menos 48 horas, tal como hasta 6 meses, tal como de 24 horas a 6 meses, tal como de 48 horas a 6 meses. La mezcla puede envejecerse en la etapa (B) a una temperatura de 20 °C a 70 °C, tal como de 20 °C a 65 °C o de 20 °C a 60 °C. La mezcla (por ejemplo, la composición completa) puede envejecerse en un contenedor de empaque, tal como un contenedor de empaque usado para vender la composición de recubrimiento en una localización minorista.

En la mezcla, (c1) (i) formaldehído; (ii) poliformaldehído; y/o (iii) un compuesto que genera formaldehído puede estar presente en un exceso estequiométrico de grupos hidrazida. En la mezcla, los grupos hidrazida pueden estar presentes en un exceso estequiométrico de (c1) (i) formaldehído; (ii) poliformaldehído; y/o (iii) un compuesto que genera formaldehído, de manera que no todos los grupos hidrazida reaccionan con el mismo. La relación estequiométrica de formaldehído a hidrazida puede ser 1:1 o variar de 2:1 a 1:2, tal como de 1,5:1 a 1:1,5.

Ejemplos

Los siguientes ejemplos se presentan para demostrar los principios generales de la invención. La invención no se debe considerar como limitada a los ejemplos específicos presentados.

Ejemplo 1

Preparación de un prepolímero de poliéster

Se preparó un prepolímero de poliéster de acuerdo con la presente invención a partir de los componentes enumerados en la Tabla 1 en un matraz de fondo redondo de cuatro bocas equipado con una sonda de temperatura electrónica, agitador mecánico, condensador, rociador de nitrógeno seco, y una manta calefactora.

Tabla 1

Componente	Cantidad (gramos)
POLYTHF 650 ¹	4316,7
Anhídrido trimelítico	1701,3
Dietilenglicol	1174,6
Ácido butilestannoico	3,02
Trifenilfosfita	3,60

¹ Un poli(tetrahidrofurano) disponible en BASF (Ludwigshafen, Alemania)

Los componentes se cargaron en el matraz y la temperatura se aumentó gradualmente a 170 °C durante un período de dos horas mientras se agitaba, se burbujeaba nitrógeno, y se recogía el destilado. La temperatura de reacción se mantuvo a 170 °C durante 2,5 horas hasta que el índice de acidez descendió a 54 y se recogieron 170 ml de destilado. El producto final fue un líquido amarillo claro con una viscosidad de Gardner-Holdt de Z7+ (como se mide en la presente descripción de acuerdo con la norma ASTM D1545-89), un valor de hidroxilo de 129, un Mn 1914 g/mol, un Mw de 6307 g/mol, y un contenido de no volátiles de 95,0 %. Los índices de acidez y valores de hidroxilo se determinaron mediante el uso de un valorador automático Metrohm 798 MPT Titrino de acuerdo con la norma ASTM D 4662-15 y la norma ASTM E 1899-16. Los contenidos no volátiles (también denominados contenido de sólidos en la presente descripción) se midieron mediante comparación de los pesos iniciales de las muestras con los pesos de las muestras después de la exposición a 110 °C durante 1 hora.

Ejemplo Comparativo 2

Preparación de una dispersión de poliéster-poliuretano

Se preparó una dispersión de poliéster-poliuretano a partir de los componentes enumerados en la Tabla 2 en un matraz de fondo redondo de cuatro bocas equipado con una sonda de temperatura electrónica, agitador mecánico, condensador, y una manta calefactora.

Tabla 2

Componente	Cantidad (gramos)
Carga A	
Prepolímero de poliéster del Ejemplo 1	1339,7
Politetrahidrofurano, peso molecular 1000	584,9

	Metacrilato de Hidroxietilo (HEMA)	76,1
	Trifenilfosfito	2,0
5	Dilaurato de dibutilestaño	1,0
	Hidroxitolueno butilado (Ionol)	2,0
	Carga B	
	Acrilato de butilo	461,0
10	Carga C	
	Diisocianato de tetrametilxilileno (TMXDI)	342,8
	Carga D	
15	Acrilato de butilo	45,6
	Carga E	
	Agua	3038,3
	Dimetiletanolamina	55,5
20	Carga F	
	Agua	1127,1
	Ácido 3-mercaptopropiónico	9,6
	PAM 200 ²	96,2
25	Dimetiletanolamina (DMEA)	26,3
	FOAMKILL 649 ³	1,0
	Carga G	
30	Acrilato de butilo (BA)	416,7
	Dimetacrilato de etilenglicol (EGDMA)	288,5
	Carga H	
35	Agua	168,3
	hidroperóxido de t-butilo (70 %)	2,2
	Carga I	
40	Agua	407,1
	Sulfato de amonio ferroso	0,064
	Metabisulfato de Sodio	3,2
	Dimetiletanolamina	1,5
	Carga J	
45	Agua	6,7
	PROXEL® GXL ⁴	6,7

² Ésteres de fosfato de monometacrilato de polipropilenglicol acrílico disponible en Solvay SA (Bruselas, Bélgica)

³ Un antiespumante, disponible en Crucible Chemical Company (Greenville, SC)

⁴ Un conservante disponible en Arch Chemicals, Inc. (Norwalk, CT)

La Carga A se calentó en el matraz a 90 °C. Se añadió la Carga B y la mezcla se volvió a calentar a 90 °C. La Carga C se añadió durante 60 minutos. La Carga D se usó para enjuagar el embudo de adición usado para la Carga C. La mezcla de reacción se mantuvo a 90 °C durante 2 horas. La Carga E se calentó en un matraz de cuatro bocas de 12 litros separado bajo una atmósfera de nitrógeno a 80 °C. Se añadieron 2406 g del producto de reacción de las cargas A, B, C y D a la carga E durante un período de 8 minutos. El producto de reacción tenía un peso molecular promedio en número (Mn) de 3658 g/mol y un peso molecular promedio en peso (Mw) de 20 658 g/mol. Se estableció una atmósfera de nitrógeno y se mantuvo en el matraz durante el resto de la reacción. Se añadieron las Cargas F y G al matraz de reacción y la mezcla de reacción se ajustó a 28 °C. Se añadió la Carga H seguida de una adición de la Carga I durante treinta minutos. La temperatura se elevó exotérmicamente a 60 °C. Se agregó la Carga J. La dispersión final tenía una viscosidad Brookfield (medida de acuerdo con la norma ASTM D2196 a temperatura ambiente (20 °C-27 °C)) de 174 centipoise (husillo #2, 60 RPM), un índice de acidez de 10,7, un pH de 7,7 (medido en la presente descripción de acuerdo con la norma ASTM D4584) y un contenido no volátil de 39,8 %.

Ejemplo 3

Preparación de una resina con ácido-hidrazida funcional

Se preparó un poliuretano mediante la carga de los siguientes componentes en orden en un reactor Kettle equipado con deflectores, termopar, agitador mecánico, y condensador: 523,1 g de politetrahydrofurano de peso molecular 1000, 108,7 g de ácido dimetilolpropiónico, 7,1 g de metacrilato de hidroxietilo, 26,2 g de trietilamina, y 1,09 g de ionol. La mezcla se calentó a 90 °C y se mantuvo durante 30 minutos. Luego, se cargaron 46,6 g de EGDMA y 382,4 g de acrilato de butilo y la temperatura se redujo a 50 °C. Luego, se cargaron en el reactor 374,0 g de diisocianato de isoforona durante 20 minutos. El embudo de adición de isocianato se enjuagó con 37,4 g de acrilato de butilo. La temperatura de la mezcla de reacción se mantuvo a 90 °C durante 2 horas; luego la temperatura de reacción se redujo a 65 °C. Se cargó el 90 % de la mezcla de reacción anterior en una solución acuosa de 1820,6 g de agua desionizada, 66,9 g de dihidrazida adípica, y 21,4 g de dimetiletanolamina (DMEA), y luego se mezcló y se mantuvo durante 15 minutos para preparar una dispersión polimérica.

Un segundo reactor Kettle equipado con deflectores, termopar, agitador mecánico, y condensador se cargó con 2216,0 g de agua desionizada, 6,17 g de dimetiletanolamina, 0,72 g de FOAMKILL 649, 7,35 g de ácido mercaptopropiónico (MPA), y 3265,1 g de la dispersión polimérica preparada anteriormente, y luego se cargó en el reactor una mezcla de 871,1 g de acrilato de butilo y 178,5 g de EGDMA, y luego, las mezclas se mezclaron durante 10 minutos y luego se calentaron a 28 °C. Se añadió al reactor una mezcla de 128,6 g de agua desionizada y 1,71 g de hidroperóxido de t-butilo. Luego se cargó en el reactor una mezcla de 310 g de agua desionizada, 0,049 g de sulfato ferroso de amonio, 2,449 g de metabisulfito de sodio, y 1,148 g de dimetiletanolamina durante 30 minutos; después de la reacción exotérmica, la mezcla de reacción se enfrió a 30 °C, luego se cargó en el reactor una mezcla de 5,09 g de PROXEL GXL y 5,09 g de agua desionizada. La dispersión final tenía una viscosidad Brookfield de 241 centipoise (husillo #2, 50 RPM), un pH de 8,1 y un contenido de no volátiles de 35.

Ejemplo 4

Preparación de una resina con ácido-hidrazida funcional

Se preparó un poliuretano mediante la carga de los siguientes componentes en orden en un reactor Kettle equipado con deflectores, termopar, agitador mecánico, y condensador: 979,1 g de politetrahydrofurano de peso molecular 1000, 173,2 g de ácido dimetilolpropiónico, 28,2 g de metacrilato de hidroxietilo, 41,8 g de trietilamina, y 2,16 g de ionol. La mezcla se calentó a 90 °C y se mantuvo durante 30 minutos. Luego, se cargaron 54,2 g de EGDMA y 411,0 g de acrilato de butilo y se ajustó la temperatura a 50 °C. Luego, se cargaron en el reactor 764,9 g de diisocianato de isoforona durante 20 minutos. El embudo de adición de isocianato se enjuagó con 76,5 g de acrilato de butilo. La temperatura de la mezcla de reacción se mantuvo a 90 °C durante 2 horas, luego la temperatura de reacción se redujo a 65 °C. Se cargó el 90 % de la mezcla de reacción anterior en una solución acuosa de 3990,7 g de agua desionizada, 197,3 g de dihidrazida adípica y 34,2 g de DMEA, y luego se mezcló y se mantuvo durante 15 minutos para preparar una dispersión polimérica.

Un segundo reactor Kettle equipado con deflectores, termopar, agitador mecánico, y condensador, se cargó con 6,14 g de dimetiletanolamina, 0,72 g de FOAMKILL 649, 7,31 g de MPA, y 6500 g de la dispersión polimérica preparada anteriormente, y luego las mezclas se mezclaron durante 10 minutos y luego se calentó a 28 °C. Se añadió al reactor una mezcla de 128,0 g de agua desionizada y 1,71 g de hidroperóxido de t-butilo. Luego se cargó en el reactor una mezcla de 310 g de agua desionizada, 0,049 g de sulfato ferroso de amonio, 2,438 g de metabisulfito de sodio y 1,142 g de dimetiletanolamina, durante 30 minutos, después de la reacción exotérmica, la mezcla de reacción se enfrió a 30 °C, luego se cargó en el reactor una mezcla de 5,07 g de PROXEL GXL y 5,07 g de agua desionizada. La dispersión final tenía una viscosidad Brookfield de 596 centipoise (husillo #2, 50 RPM), un pH de 8,06, y un contenido de no volátiles de 35 %.

Ejemplo comparativo 5

Preparación de una composición de recubrimiento base gris 1

Se preparó un recubrimiento base gris 1 a partir de la siguiente mezcla de ingredientes:

Tabla 3

Componentes	Partes en peso del componente
Dispersión de poliuretano-acrílico del Ejemplo 2	282,9
BYK 348 ⁵	0,50
BYK 032 ⁶	3,10
SURFYNOL 104E ⁷	6,70
50 % DMEA ⁸	1,59
Alcoholes minerales ⁹	5,0

Tinta blanca ¹⁰	55,0
Tinta negra ¹¹	23,8
Tinta amarilla ¹²	8,1
n-butanol ¹³	11,7
DOW ANOL PnB ¹⁴	5,0
RESIMENE HM2608 ¹⁵	40,2
BYKETOL WS ¹⁶	12,9
ACRYSOL ASE-60 ¹⁷	5,7
Agua desionizada	130,2
Total	592,39

⁵ Surfactante disponible en BYK Chemie (Wesel, Alemania)

⁶ Antiespumante disponible en BYK Chemie (Wesel, Alemania)

⁷ Surfactante disponible en Evonik Industries (Essen, Alemania)

⁸ Solución acuosa de dimetiletanolamina 50 %

⁹ Alcoholes minerales inodoros disponibles en Exxon Mobil Corporation (Irving, TX)

¹⁰ Pasta de tinta blanca que consiste en 68 % de TiO₂ disperso en una mezcla de polímero de poliéster al 9 % que tiene un contenido de sólidos de 78 %. El polímero de poliéster es un copolímero de poli(tetrahidrofurano) con un peso molecular promedio en número de 650 g/mol y anhídrido trimelítico, con un contenido de sólidos de 36,5 % en peso, un índice de acidez de 30 y un peso molecular promedio en número de 3600 g/mol

¹¹ Pasta de tinta negra que consiste en 14 % de negro de carbón disperso en un polímero de poliéster al 26 % y que tiene un contenido de sólidos de 41 %. El polímero de poliéster es como se describió en la nota al pie 10

¹² Pasta de tinta amarilla que consiste en 47 % de amarillo MAPICO 1050AG disperso en 16 % de polímero de poliéster y que tiene un contenido de sólidos de 63 %. El polímero de poliéster es como se describió en la nota al pie 10

¹³ Solvente disponible en BASF (Ludwigshafen, Alemania)

¹⁴ Solvente disponible en Shell Chemical Company (Houston, TX)

¹⁵ Resina de melamina-formaldehído (MF) disponible en Prefere Resins (Erkner, Alemania). El RESIMENE HM 2608 es un compuesto que genera formaldehído y contiene grupos hidroxilo libres como es evidente de sus espectros de ¹³C-NMR obtenidos, en la Figura 1a del documento WO 2019/241234

¹⁶ Aditivo de superficie disponible en BYK Chemie (Wesel, Alemania)

¹⁷ Espesante en emulsión acrílica acuosa, disponible en Dow Chemical Company (Midland, MI)

Ejemplo 6

Preparación de una composición de recubrimiento base gris 1

Se preparó un recubrimiento base gris 1 a partir de la siguiente mezcla de ingredientes:

Tabla 4

Componentes	Partes en peso del componente
Dispersión de poliuretano-acrílico del Ejemplo 3	289,7
Dispersión de poliuretano-acrílico del Ejemplo 4	20,7
BYK 348 ⁵	0,50
BYK 032 ⁶	3,10
SURFYNOL 104E ⁷	6,70
50 % DMEA ⁸	1,59
Alcoholes minerales ⁹	5,0
Tinta blanca ¹⁰	55,0
Tinta negra ¹¹	23,8
Tinta amarilla ¹²	8,1
n-butanol ¹³	11,7
DOW ANOL PnB ¹⁴	5,0
RESIMENE HM2608 ¹⁵	40,2
BYKETOL WS ¹⁶	12,9
ACRYSOL ASE-60 ¹⁷	5,7

Agua desionizada	130,2
Total	619,89

5 Ejemplo comparativo 7

Preparación de una composición de recubrimiento base negra 2

Se preparó un recubrimiento base negro 2 a partir de la siguiente mezcla de ingredientes:

Tabla 5

Componentes	Partes en peso del componente
Dispersión de poliuretano-acrílico del Ejemplo 2	274,88
BYK 348 ⁵	0,38
BYK 032 ⁶	3,22
SURFYNOL 104E ⁷	8,27
50 % DMEA ⁸	1,59
Alcoholes minerales ⁹	9,84
Tinta negra ¹⁸	127,42
2-etilhexanol	8,2
2-butoxietanol	8,46
DOWANOL PnB ¹⁴	4,94
RESIMENE HM2608 ¹⁵	36,45
BYKETOL WS ¹⁶	16,40
ACRYSOL ASE-60 ¹⁷	5,7
Agua desionizada	118,7
Total	624,45

¹⁸ Una pasta de tinta negra que consiste en negro de carbón MONARCH 1300 6,3 % (disponible en Cabot Corporation (Boston, MA)) disperso en un polímero acrílico al 18 % y que tiene un contenido de sólidos de 25,5 %. El polímero acrílico es un copolímero de 17,9 % (en peso) de metacrilato de butilo, 29,99 % (en peso) de estireno, 34,98 % (en peso) de acrilato de butilo, 8,52 % (en peso) de ácido acrílico, y 8,52 % (en peso) de acrilato de hidroxietilo, con un peso molecular promedio en peso de alrededor 100 000 g/mol y un contenido de sólidos de 27 % en peso

45 Ejemplo 8

Preparación de una composición de recubrimiento base negra 2

Se preparó un recubrimiento base negro 2 a partir de la siguiente mezcla de ingredientes:

Tabla 6

Componentes	Partes en peso del componente
Dispersión de poliuretano-acrílico del Ejemplo 3	281,56
Dispersión de poliuretano-acrílico del Ejemplo 4	20,05
BYK 348 ⁵	0,38
BYK 032 ⁶	3,22
SURFYNOL 104E ⁷	8,27
50 % DMEA ⁸	1,59
Alcoholes minerales ⁹	9,84
Tinta negra ¹⁸	127,42
2-etilhexanol	8,2

2-butoxietanol	8,46
DOWANOL PnB ¹⁴	4,94
RESIMENE HM2608 ¹⁵	36,45
BYKETOL WS ¹⁶	16,40
ACRYSOL ASE-60 ¹⁷	5,7
Agua desionizada	118,7
Total	532,48

Ejemplo 9

Preparación de una composición de recubrimiento transparente

Una composición de recubrimiento transparente reticuable de polioli-poliisocianato de dos componentes en base a un recubrimiento transparente de reparación 2K CERAMICLEAR BMW A-B204134 (disponible en PPG Industries, Inc.

(Pittsburgh, PA)) se usó con las siguientes excepciones. En este estudio se usó el mismo Componente A que contiene polioli, y el Componente B que contiene poliisocianato libre se modificó como se enumera en la Tabla 7. La relación de mezcla del Componente A en 2K CERAMICLEAR y el Componente B fue de 2:1 en peso, y la relación de equivalente molar de grupos isocianato e hidroxilo es 1,25.

Tabla 7

DESMODUR N-3300A ¹⁹ (gramos)	DESMODUR Z-447O ²⁰ BA (gramos)	acetato de n-amilo ²¹ (gramos)	acetato de n-butilo ²² (gramos)	Aromático 100 ²³ (gramos)	dilaurato de dibutilestaño ²⁴ al 10 % en xileno ²⁵ (gramos)
27,64	16,92	8	6	4	0,5

¹⁹ Un poliisocianato libre disponible en Covestro (Leverkusen, Alemania)

²⁰ Un poliisocianato libre disponible en Covestro (Leverkusen, Alemania)

²¹ Un solvente disponible en Dow Chemical Company (Midland, MI)

²² Un solvente disponible en Dow Chemical Company (Midland, MI)

²³ Un solvente está disponible en Shell Chemical Company (Houston, TX)

²⁴ Dilaurato de dibutilestaño disponible en Air Products and Chemicals (Allentown, PA)

²⁵ Solvente xileno disponible en Ashland Inc. (Wilmington, DE)

Ejemplos 10 y 11

Preparación y evaluación de un recubrimiento de múltiples capas

Se prepararon varios recubrimientos de múltiples capas que tienen dos recubrimientos base separados y un recubrimiento transparente con los componentes, como se enumera en la Tabla 8.

Tabla 8

Recubrimiento de múltiples capas	Composición usada para formar la primera capa de recubrimiento base	Composición usada para formar la segunda capa de recubrimiento base	Capa de recubrimiento transparente
Ejemplo comparativo 10	Ejemplo comparativo 5	Ejemplo comparativo 7	Ejemplo 9
Ejemplo 11	Ejemplo 6	Ejemplo 8	Ejemplo 9

Cada recubrimiento de múltiples capas se preparó mediante la pulverización de sus respectivas primera y segunda composiciones de recubrimiento base sobre paneles de acero de 4 pulgadas por 12 pulgadas que se recubrieron previamente con una electrocapa ED 6465 (una electrocapa disponible en PPG Industries, Inc. (Pittsburgh, PA)) que se había procesado y horneado de acuerdo con las recomendaciones del fabricante. Las composiciones de recubrimiento base se aplicaron bajo condiciones ambientales controladas de 70 °F-75 °F (21 °C-24 °C) y 60-65 % de humedad relativa. Primero, las primeras composiciones de recubrimiento base se aplicaron en una capa, luego se evaporaron bajo condiciones ambientales controladas de 70 °F-75 °F (21 °C-24 °C) durante cinco minutos. El grosor de la película seca de los recubrimientos base fue de 18-20 micras. Luego, la segunda composición de recubrimiento base de cada recubrimiento de múltiples capas se aplicó en dos capas, con un secado ambiental de

90 segundos entre capas, y luego se secaron a temperatura ambiente durante 4 minutos y se deshidrataron durante 7 minutos a 70 °C. El grosor de la película de los segundos recubrimientos base fue de 14-16 micras.

Después de formar las capas de recubrimientos base, la composición de recubrimiento transparente se preparó al mezclar el Componente A y el Componente B, y luego se aplicó sobre los paneles con recubrimiento base en dos capas con un secado ambiental de 90 segundos entre capas. La relación de mezcla del Componente A Componente A fue de 2:1 en peso. Los paneles recubiertos se dejaron secar durante 10 minutos en condiciones ambientales y se hornearon durante 30 minutos a 80 °C. El grosor de película seca de los recubrimientos transparentes fue de 50-55 micras. Los recubrimientos base y recubrimientos transparentes se pulverizaron mediante el uso de una pistola pulverizadora Binks Modelo 95 con una presión de aire de automatización de 60 psi.

La distinción de imagen (DOI) de las películas finales se midió mediante un BYK Wave-scan Dual (fabricado por BYK Gardner USA (Columbia, MD)), y los resultados se muestran en la Tabla 9. La resistencia a la humedad de las películas horneadas finales se comprobó al poner los paneles horneados finales en un baño de agua a 63 °C durante 2 días. El DOI se midió antes de la prueba de humedad y después de sacarlo del baño de agua y recuperarlo a temperatura ambiente durante 1 hora. El % de pérdida de DOI se define como (DOI a 1 hora de recuperación - DOI antes de la humedad) / DOI antes de la humedad. Cuanto menor sea el valor de % de pérdida de DOI, mejor será la resistencia a la humedad del recubrimiento de múltiples capas.

Tabla 9

Recubrimiento de múltiples capas Ejemplo núm.	El % de pérdida de DOI a 1 hora después de la recuperación de la prueba de humedad
Comparativo Ejemplo 10	50
Ejemplo 11	1

En la Tabla 9, las resinas con hidrazida funcional (Ejemplo 11) se comportan significativamente mejor que el látex con función hidroxilo (Ejemplo comparativo 10) en términos de resistencia a la humedad.

Ejemplos 12A-12O

Preparación y evaluación de los recubrimientos

Se midió el rendimiento de diferentes estructuras poliméricas comprendidas dentro de diferentes composiciones de recubrimiento mediante el uso de los métodos que se describen más abajo.

Cada uno del Ejemplo Comparativo 2 del polímero de núcleo-envoltura, el Ejemplo 3 del polímero de núcleo-envoltura con hidrazida funcional, y el Ejemplo 4 del polímero de núcleo-envoltura con hidrazida funcional se formularon en composiciones de recubrimiento mediante el uso de los siguientes escenarios:

- Solo polímero núcleo-envoltura (Ejemplos 12A, 12F, 12K)
- Polímero núcleo-envoltura + Formaldehído, mezclado y aplicado al panel de prueba el mismo día (Ejemplos 12B, 12G, 12L)
- Polímero núcleo-envoltura + Formaldehído, mezclado y envejecido 24 horas a 40 °C antes de la aplicación (Ejemplos 12C, 12H, 12M)
- Polímero núcleo-envoltura + compuesto de melamina-formaldehído que genera formaldehído, mezclado y aplicado al panel de prueba el mismo día (Ejemplos 12D, 12I, 12N)
- Polímero núcleo-envoltura + compuesto de melamina-formaldehído que genera formaldehído + poliol de poliéster del Ejemplo 1, mezclado y aplicado al panel de prueba el mismo día (Ejemplos 12E, 12J, 12O)

Las composiciones de recubrimiento se prepararon de acuerdo con las cantidades mostradas en la Tabla 11 mediante el uso del siguiente método. Cada composición de recubrimiento se mezcló en un vial de centelleo de vidrio de 20 ml mediante el uso de una varilla agitadora de madera a mano hasta que se mezcló completamente. Una vez que cada composición se mezcló completamente, se dejó reposar bajo condiciones ambientales durante 2 a 3 horas antes de la aplicación. Para composiciones de recubrimiento en las que el polímero núcleo-envoltura se envejeció térmicamente con formaldehído, el envejecimiento térmico se realizó a 60 °C durante 24 horas y luego se dejó que la composición alcanzara la temperatura ambiente antes de la adición y mezcla de cualquier material adicional a la composición. Cada composición se aplicó sobre un panel de prueba mediante el uso de un aplicador espiral de capas. Cada panel de prueba fue un sustrato de acero de 4" x 12" que fue recubierto previamente con una imprimación de electrocapa ED7400 (disponible en PPG Industries, Inc. (Pittsburgh, PA)) que había sido procesada y horneada de acuerdo con las recomendaciones del fabricante. Los paneles de prueba que contienen las composiciones de recubrimiento estiradas en húmedo se asentaron en condiciones ambientales durante hasta 5 minutos antes de hornearlos a 80 °C en un horno durante 30 minutos. El grosor de la película seca de las composiciones de recubrimiento curadas fue de 15-18 micras. Cada panel de prueba recubierto se dejó reposar en condiciones ambientales durante 20 a 60 minutos antes de realizar la prueba de resistencia a solventes.

La prueba de resistencia a solventes se realizó en cada composición de recubrimiento curada mediante el uso del siguiente procedimiento:

- 5 1. Coloque el panel de prueba sobre una mesa plana u otra superficie plana y firme adecuada.
2. Disponga una toalla de papel Wypall Brand (03086/L30, disponible en Kimberly-Clark (Irving, TX)) al plegar en estilo de acordeón y fijar sobre el extremo esférico de un martillo Ball-Peen de una libra. La toalla de papel debe sujetarse bien en su lugar con una banda elástica de tal manera que queden 4 capas de toalla de papel sobre el extremo del martillo sin arrugas.
- 10 3. Sature la tela con el solvente apropiado (para estas pruebas se usó metiletilcetona (MEK)) para el material que se está probando; la gasa debe volver a saturarse cada 25 frotamientos dobles.
4. Frote inmediatamente la gasa saturada sobre el área de prueba mediante el uso de movimientos de ida y vuelta de ~4-6 pulgadas.
- 15 5. No ejerza ninguna presión hacia abajo o hacia arriba en el mango del martillo. El peso del martillo controla la presión hacia abajo.
6. Continúe esta acción de ida y vuelta al contar un "frotamiento doble" por cada movimiento hacia adelante y hacia atrás completado hasta que el sustrato desnudo quede expuesto en el centro de la tira donde se realizan los frotamientos.
- 20 7. Registre el resultado de la prueba como el número de frotamientos dobles necesarios para exponer el sustrato desnudo en el centro de la tira de frotamiento.
8. Después de probar cada muestra individual, se retiró el Wypall y se reemplazó con un Wypall nuevo.

En determinados casos, los paneles de prueba recubiertos y curados se sometieron a un remojo en agua de 24 horas a temperatura ambiente con agua desionizada, se retiraron del remojo en agua, se dejaron recuperar durante 5 minutos, y luego se probó la adherencia cruzada de acuerdo con el método de prueba B de la norma ASTM D3359. Se accedió a los resultados de adherencia en una escala de 0 a 5 [0: más del 65 % del área eliminada y 5 es el 0 % del área eliminada].

Las composiciones de recubrimiento y los resultados de las pruebas se muestran en la Tabla 11. Todas las cantidades de material están en gramos a menos que se especifique de cualquier otra manera en la tabla.

Tabla 11

Ejemplos de recubrimiento	Ejemplo de polímero núcleo-envoltura				Formaldehído (solución al 37 % en agua)	RESINENE HM 2608 ¹⁵	Poliol de poliéster del Ejemplo 1	Resistencia a los solventes (frotamientos dobles MEK)	Adherencia después del remojo en agua
	Comparativo Ejemplo 2 (Hidroxilo)	Ejemplo 3 (Hidrazida)	Ejemplo 4 (Hidrazida)						
12A	19,8	-	-	-	-	-	-	3	N/A
12B	19,8	-	-	-	0,2	-	-	4	N/A
12C*	19,8	-	-	-	0,2	-	-	4	N/A
12D	18,0	-	-	-	-	2,0	-	150	N/A
12E	13,26	-	-	-	-	1,96	4,78	150	N/A
12F	-	19,8	-	-	-	-	-	6	N/A
12G	-	19,8	-	-	0,2	-	-	39	N/A
12H*	-	19,5	-	-	0,2	-	-	150	N/A
12I	-	18,23	-	-	-	1,77	-	150	0
12J	-	13,84	-	-	-	1,79	4,36	150	5
12K	-	-	19,8	-	-	-	-	7	N/A
12L	-	-	19,8	-	0,2	-	-	40	N/A
12M*	-	-	19,8	-	0,2	-	-	150	N/A
12N	-	-	18,23	-	-	1,77	-	150	0
12O	-	-	13,26	-	-	1,96	4,78	137	5

* Polímero núcleo-envoltura + formaldehído con envejecimiento térmico 24 horas a 60 °C

N/A: no disponible

La inclusión de la solución de formaldehído mejoró la resistencia a los solventes. Al incluir formaldehído y mezclar y envejecer 24 horas a 60 °C antes de la aplicación y/o la inclusión de un compuesto de melamina formaldehído que genera formaldehído, mejora aún más la resistencia a los solventes.

- 5 La inclusión del polímero de poliéster del Ejemplo 1 en la composición de recubrimiento mejoró los resultados de adherencia después del remojo en agua, mientras mantiene al mismo tiempo una excelente resistencia a los solventes.

- 10 Mientras que modalidades particulares de esta invención se han descrito anteriormente para propósitos de ilustración, será evidente para los expertos en la técnica que pueden hacerse numerosas variaciones de los detalles de la presente invención sin apartarse de la invención como se define en las reivindicaciones anexas.

15

REIVINDICACIONES

1. Una composición de recubrimiento termoestable formadora de película que comprende:

5 (a) un medio acuoso; y
la Opción 1 y/o la Opción 2 como sigue:

Opción 1:

10 (b1) partículas de núcleo-envoltura de poliuretano-acrilato que comprenden un núcleo acrílico
polimérico encapsulado al menos parcialmente por una envoltura polimérica que comprende enlaces
uretano, en donde la envoltura polimérica comprende un grupo funcional ácido y dos o más grupos
funcionales hidrazida, en donde la envoltura polimérica se enlaza covalentemente a al menos una
15 (c1) (i) formaldehído; (ii) poliformaldehído; y/o (iii) un compuesto que genera formaldehído,
en donde la cantidad total de formaldehído presente y/o generado en (c1) está en el intervalo de 0,1 a
3 % en peso, en base a los sólidos totales de resina de la composición de recubrimiento;

Opción 2:

20 (b2) partículas de núcleo-envoltura de poliuretano-acrilato que comprenden un núcleo acrílico
polimérico encapsulado al menos parcialmente por una envoltura polimérica que comprende enlaces
uretano, en donde la envoltura polimérica comprende un grupo funcional ácido y dos o más grupos
funcionales hidrazida N-metilolada, en donde la envoltura polimérica se enlaza covalentemente a al
25 menos una porción del núcleo polimérico.

2. La composición de recubrimiento de la reivindicación 1, que comprende, además:

30 (d) un polímero de poliéster obtenido a partir de componentes que comprenden politetrahidrofurano y un
ácido carboxílico o su anhídrido, en donde preferentemente el politetrahidrofurano comprende al menos 20 %
en peso de los componentes que forman el polímero de poliéster (d) y el ácido carboxílico o su anhídrido
comprende al menos 5 % en peso de los componentes que forman el polímero de poliéster (d); y/o
(e) un polímero reactivo con (b1) y/o (c1), en donde el polímero (e) se obtiene a partir de componentes que
comprenden N-(hidroximetil)acrilamida, N-(isobutoximetil)acrilamida, o una de sus combinaciones; y/o
35 (f) un promotor de adherencia que comprende un compuesto de silano; y/o
(g) un reticulante que reacciona con grupos funcionales en: (i) las partículas de núcleo-envoltura de
poliuretano-acrilato (b1); (ii) el compuesto (c1); y/o (iii) un producto de reacción obtenido a partir de las
partículas de núcleo-envoltura de poliuretano-acrilato (b1) y el compuesto (c1), en donde el reticulante (g)
comprende preferentemente un isocianato bloqueado, una carbodiimida, un aminoplasto, o una de sus
40 combinaciones; y/o
un catalizador ácido que es un componente separado de las partículas de núcleo-envoltura de poliuretano-
acrilato (b1) o se enlaza covalentemente a las partículas de núcleo-envoltura de poliuretano-acrilato (b1), en
donde el catalizador ácido comprende preferentemente grupos funcionales ácido carboxílico formados en la
partículas de núcleo-envoltura de poliuretano-acrilato (b1) y que se obtienen a partir de un ácido carboxílico o
45 su anhídrido que tiene un pKa de menos de 5,5, tal como menos del 3, en donde el ácido carboxílico o su
anhídrido comprende con mayor preferencia anhídrido trimelítico.

3. La composición de recubrimiento de acuerdo con la reivindicación 1 o 2, en donde la composición de
recubrimiento comprende la Opción 1, en donde el compuesto (c1) comprende una resina de melamina-
50 formaldehído.

4. La composición de recubrimiento de cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, en donde las partículas de núcleo-
envoltura de poliuretano-acrilato (b1) y/o (b2) comprenden un polímero de poliuretano, un polímero acrílico, un
polímero de poliéster, o una de sus combinaciones; y/o
55

en donde las partículas de núcleo-envoltura de poliuretano-acrilato (b1) y/o (b2) comprenden además grupos
funcionales hidrazida internos que proporcionan al menos 2 grupos amino secundarios en las partículas de
núcleo-envoltura de poliuretano-acrilato (b1) y/o (b2); y/o
en donde las partículas núcleo-envoltura de poliuretano-acrilato (b1) y/o (b2) comprenden además grupos
60 funcionales maleato internos; y/o
en donde las partículas de núcleo-envoltura de poliuretano-acrilato (b1) y/o (b2) comprenden anillos alifáticos
y/o aromáticos; y/o
en donde las partículas de núcleo-envoltura de poliuretano-acrilato comprenden una envoltura de poliuretano,
y un núcleo de polímero acrílico; y/o
65 en donde el núcleo acrílico polimérico comprende un polímero de adición formado a partir de monómeros
(met)acrílicos, monómeros vinílicos, o una de sus combinaciones.

5. La composición de recubrimiento de cualquiera de las reivindicaciones 2 a 4, en donde el polímero de poliéster (d) comprende un grupo funcional hidroxilo.

6. La composición de recubrimiento de cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, en donde la composición de recubrimiento está sustancialmente libre, tal como menos del 5 por ciento en peso en base a los sólidos totales de resina, de poliisocianato sin reaccionar; y/o

en donde la composición de recubrimiento es una composición de curado monocomponente; y/o
en donde la composición de recubrimiento es curable a una temperatura de 100 °C o menos.

7. Un recubrimiento de múltiples capas, que comprende:

una primera capa de recubrimiento base aplicada sobre al menos una porción de un sustrato, en donde la primera capa de recubrimiento base se forma a partir de una primera composición de recubrimiento base; y una segunda capa de recubrimiento base aplicada sobre al menos una porción de la primera capa de recubrimiento base, en donde la segunda capa de recubrimiento base se forma a partir de una segunda composición de recubrimiento base, en donde al menos una de la primera composición de recubrimiento base y la segunda composición de recubrimiento base comprende la composición de recubrimiento de cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6.

8. El recubrimiento de múltiples capas de acuerdo con la reivindicación 7, en donde la primera composición de recubrimiento base es la misma que la segunda composición de recubrimiento base o en donde la primera composición de recubrimiento base es diferente de la segunda composición de recubrimiento base.

9. El recubrimiento de múltiples capas de acuerdo con la reivindicación 7 u 8, en donde el sustrato comprende una capa de recubrimiento de imprimación y la primera capa de recubrimiento base se posiciona sobre al menos una porción de la capa de recubrimiento de imprimación; y/o

en donde el recubrimiento de múltiples capas comprende además una composición de acabado aplicada sobre al menos una porción de la segunda capa de recubrimiento base.

10. Un proceso para la preparación de una composición de recubrimiento termoestable formadora de película, tal como una composición de recubrimiento termoestable formadora de película de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, que comprende:

Opción 1:

(A) mezclar (c1) (i) formaldehído; (ii) poliformaldehído; y/o (iii) un compuesto que genera formaldehído con una composición que comprende (b1) partículas de núcleo-envoltura de poliuretano-acrilato, tal como se define en cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, que comprende un núcleo acrílico polimérico encapsulado al menos parcialmente por una envoltura polimérica que comprende enlaces uretano, en donde la envoltura polimérica comprende un grupo funcional ácido y dos o más grupos funcionales hidrazida, en donde la envoltura polimérica se enlaza covalentemente a al menos una porción del núcleo polimérico,

(B) envejecer la mezcla proporcionada en la etapa (A) durante un período de tiempo para formar los grupos funcionales hidrazida N-metilolada en las partículas de núcleo-envoltura de poliuretano-acrilato, e
(C) incluir la mezcla obtenida en la etapa (B) en una composición con el fin de preparar una composición de recubrimiento termoestable formadora de película que comprende un medio acuoso, tal como una composición de recubrimiento termoestable formadora de película de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6; o

Opción 2:

(A) mezclar (c1) (i) formaldehído; (ii) poliformaldehído; y/o (iii) un compuesto que genera formaldehído con una composición que comprende (b1) partículas de núcleo-envoltura de poliuretano-acrilato, tal como se define en cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, que comprende un núcleo acrílico polimérico encapsulado al menos parcialmente por una envoltura polimérica que comprende enlaces uretano, en donde la envoltura polimérica comprende un grupo funcional ácido y dos o más grupos funcionales hidrazida, en donde la envoltura polimérica se enlaza covalentemente a al menos una porción del núcleo polimérico, con el fin de preparar una composición de recubrimiento termoestable formadora de película que comprende un medio acuoso, tal como una composición de recubrimiento termoestable formadora de película de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, y

(B) envejecer la mezcla proporcionada en la etapa (A) durante un período de tiempo para formar los grupos funcionales hidrazida N-metilolada en las partículas de núcleo-envoltura de poliuretano-acrilato.

11. El proceso de la Opción 1 de acuerdo con la reivindicación 10, en donde la mezcla se envejece en la etapa (B)

durante al menos 1 hora, tal como al menos 4 horas, tal como de 4 a 48 horas, tal como de 10 a 24 horas, tal como de 1 a 24 horas, y/o a una temperatura de 20 °C a 70 °C, tal como de 20 °C a 65 °C o de 20 °C a 60 °C, o el proceso de la Opción 2 de acuerdo con la reivindicación 10, en donde la mezcla se envejece en la etapa (B) durante al menos 24 horas, tal como al menos 48 horas, tal como hasta 6 meses, tal como de 24 horas a 6 meses, tal como de 48 horas a 6 meses, y/o a una temperatura de 20 °C a 70 °C, tal como de 20 °C a 65 °C o de 20 °C a 60 °C.

12. El proceso de acuerdo con la reivindicación 10 u 11, en donde (c1) (i) formaldehído; (ii) poliformaldehído; y/o (iii) un compuesto que genera formaldehído está presente en un exceso estequiométrico de grupos hidrazida; o

en donde los grupos hidrazida están presentes en un exceso estequiométrico de (c1) (i) formaldehído; (ii) poliformaldehído; y/o (iii) un compuesto que genera formaldehído, de manera que no todos los grupos hidrazida reaccionan con el mismo; y/o

en donde la relación estequiométrica de formaldehído a hidrazida es 1:1 o varía de 2:1 a 1:2, tal como de 1,5:1 a 1:1,5.

13. Un sustrato recubierto al menos parcialmente con un recubrimiento formado a partir de la composición de recubrimiento de cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6 o una composición de recubrimiento obtenida en cualquiera de las reivindicaciones 10 a 12, en donde el sustrato comprende, preferentemente, metal y/o un sustrato de vehículo.

14. Un proceso para recubrir un sustrato, tal como un sustrato de acuerdo con la reivindicación 13, con un recubrimiento de múltiples capas, tal como un recubrimiento de múltiples capas de cualquiera de las reivindicaciones 7-9, que comprende:

aplicar una primera composición de recubrimiento base sobre al menos una porción del sustrato; y aplicar una segunda composición de recubrimiento base directamente sobre al menos una porción de la primera composición de recubrimiento base; y

curar la primera composición de recubrimiento base y la segunda composición de recubrimiento base simultáneamente a una temperatura de 100 °C o menos,

en donde al menos una de la primera composición de recubrimiento base y la segunda composición de recubrimiento base se forma a partir de la composición de recubrimiento de cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6 o una composición de recubrimiento obtenida en cualquiera de las reivindicaciones 10 a 12.

15. El proceso de acuerdo con la reivindicación 14, que comprende, además:

formar una capa de recubrimiento de imprimación sobre al menos una porción del sustrato y aplicar la primera composición de recubrimiento base sobre al menos una porción de la capa de recubrimiento de imprimación; y/o

aplicar una composición de acabado sobre al menos una porción de la segunda composición de recubrimiento base antes de curar la primera y segunda composiciones de recubrimiento base, y curar la primera composición de recubrimiento base, la segunda composición de recubrimiento base, y la composición de acabado simultáneamente a una temperatura de 100 °C o menos.