(19) OFICINA ESPAÑOLA DE PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

(11) Número de publicación: **2 978 577**

(51) Int. Cl.:

C08G 18/08	(2006.01)	***C09D 5/00***	(2006.01)
C08G 18/32	(2006.01)	***C09D 7/65***	(2008.01)
C08G 18/34	(2006.01)	***C09D 7/40***	(2008.01)
C08G 18/67	(2006.01)	***C09D 135/02***	(2006.01)
C08G 18/76	(2006.01)	***C09D 175/12***	(2006.01)
C08G 18/28	(2006.01)		
C08G 18/42	(2006.01)		
C08G 18/75	(2006.01)		
C08G 18/12	(2006.01)		
C09D 175/06	(2006.01)		

(12) TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA T3

(96) Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **16.03.2020 E 20163317 (9)**

(97) Fecha y número de publicación de la concesión europea: **01.05.2024 EP 3744746**

(54) Título: **Composiciones de recubrimiento que contienen politioéteres y recubrimientos elásticos de barrera formados a partir de las mismas**

(30) Prioridad:

15.03.2019 US 201916354468

(45) Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
16.09.2024

(73) Titular/es:

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

(72) Inventor/es:

MARTIN, ROSALANA LEE;
IOSSIFOVA, ANETA BOGDANOVA y
JORDAN, JENNIFER TAMAKI

(74) Agente/Representante:

FERNÁNDEZ POU, Felipe

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 que contienen politioéteres y recubrimientos elásticos de barrera formados a partir de las mismas

Campo de la invención

La presente invención se refiere a composiciones de recubrimiento y recubrimientos elásticos de barrera formados a partir de las composiciones de recubrimiento.

Antecedentes de la invención

Los recubrimientos de barrera se usan para reducir la permeación de vapor, gas y/o químicos a través de un sustrato. Debido a estas propiedades, los recubrimientos de barrera se aplican típicamente a neumáticos, cámaras de aire de equipos deportivos y sustratos similares para reducir la entrada y salida de gas. Sin embargo, los recubrimientos de barrera son generalmente frágiles a bajas temperaturas y, por tanto, tienen un efecto negativo sobre la elasticidad del sustrato. Por lo tanto, es conveniente desarrollar recubrimientos mejorados que proporcionen una buena elasticidad y un buen rendimiento de barrera a los gases tanto a altas como a bajas temperaturas.

El documento WO 2017/180220 A1 describe una composición de recubrimiento para formar un recubrimiento elástico de barrera que comprende: (a) un primer polímero que comprende: (i) un segmento de barrera que comprende grupos aromáticos y enlaces de uretano, enlaces de urea o una de sus combinaciones y (ii) un segmento elastomérico; y (b) partículas de núcleo-envoltura poliméricas.

Resumen de la invención

La presente invención se dirige a una composición de recubrimiento que comprende: (a) partículas de núcleo-envoltura que comprenden un núcleo polimérico al menos parcialmente encapsulado en una envoltura polimérica; (b) un politioéter que comprende enlaces tioéter y grupos funcionales mercapto; y (c) un promotor de adhesión que comprende al menos un polímero que es diferente de (a) y (b). La envoltura polimérica de (a) comprende: (i) un segmento de barrera que comprende grupos aromáticos y enlaces de uretano, enlaces de urea o una de sus combinaciones; y (ii) un segmento elastomérico que es diferente de (i), en el que la envoltura polimérica se une covalentemente a al menos una porción del núcleo polimérico.

La presente invención se refiere además a un sustrato recubierto al menos parcialmente con un recubrimiento formado a partir de una composición de recubrimiento de acuerdo con la presente invención. El polímero de politioéter (b) está presente en una cantidad de 2 a 50 % en peso, en base al peso total de sólidos de la composición de recubrimiento.

Descripción de la invención

La presente invención se refiere a una composición de recubrimiento que incluye partículas de núcleo-envoltura en las que un núcleo polimérico está al menos parcialmente encapsulado en una envoltura polimérica. La envoltura polimérica también se une covalentemente a al menos una porción del núcleo polimérico. La envoltura polimérica comprende: (i) un segmento de barrera que comprende grupos aromáticos y enlaces de uretano, enlaces de urea, o una de sus combinaciones; y (ii) un segmento elastomérico que es diferente de (i).

Una partícula de núcleo-envoltura en la que el núcleo está al menos parcialmente encapsulado por la envoltura se refiere a una partícula que comprende (i) al menos un primer material que forma el centro de la partícula (es decir, el núcleo) y (ii) al menos un segundo material (es decir, la envoltura) que forma una capa sobre al menos una porción del primer material (es decir, el núcleo). 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, también pueden tener un tamaño de partícula promedio de 30 a 300 nanómetros, o de 40 a 200 nanómetros, o de 50 a 150 nanómetros. Como se usa en la presente descripción, "tamaño de partícula promedio" se refiere al tamaño de la partícula promedio en volumen. El tamaño promedio de partícula se determina con un Zetasize 3000HS mediante el seguimiento de las instrucciones del manual del Zetasize 3000HS.

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

Como se indica, la envoltura polimérica de las partículas de núcleo-envoltura comprende uno o más segmentos de

barrera y uno o más segmentos elastoméricos. Como se usa en la presente, el término "segmento de barrera", con respecto a un polímero, se refiere a una sección o secciones en la cadena principal de un polímero que imparte una barrera al vapor, barrera a los gases y/o barrera química cuando se forma en un recubrimiento. Por ejemplo, un polímero que comprende los segmentos de barrera puede aplicarse como un recubrimiento sobre el sustrato para proporcionar una barrera al vapor, barrera a los gases, y/o barrera química. "Barrera al vapor" se refiere a una barrera y/o baja permeabilidad al líquido y/o su vapor. "Barrera a los gases" se refiere a una barrera y/o baja permeabilidad al oxígeno, nitrógeno, argón, dióxido de carbono, y/u otros gases. "Barrera química" se refiere a una barrera y/o baja permeabilidad a la migración de una molécula de un sustrato a otro, y/o desde dentro de un sustrato, por ejemplo, desde su interior a su superficie o viceversa.

Las propiedades de barrera a los gases de un sustrato, y/o de cualquier recubrimiento sobre el mismo, se describen típicamente en términos de permeabilidad al oxígeno ("$P(O_2)$"). El número "$P(O_2)$" cuantifica la cantidad de oxígeno que puede pasar a través de un sustrato y/o recubrimiento en un conjunto específico de condiciones y se expresa generalmente en unidades de $cc \cdot mm/m^2 \cdot día \cdot atm$. Se trata de una unidad estándar de permeación medida como centímetros cúbicos de oxígeno que permean a través de un milímetro de grosor de una muestra, de una superficie de un metro cuadrado, durante un período de 24 horas, bajo un diferencial de presión parcial de una atmósfera en condiciones de 23 °C y 50 % de humedad relativa (H.R.).

El segmento o segmentos de barrera de la envoltura polimérica de las partículas de núcleo-envoltura contenidas en la composición de recubrimiento de acuerdo con la presente invención comprenden generalmente grupos aromáticos, así como también enlaces de uretano, enlaces de urea, o sus combinaciones. En algunos ejemplos, el polímero que forma al menos una porción de la envoltura polimérica es un polímero a base de poliuretano que comprende grupos aromáticos, enlaces de uretano y, opcionalmente, enlaces de urea que forma(n) el(los) segmento(s) de barrera y segmento(s) adicional(es) diferente(es) que forma(n) el(los) segmento(s) elastomérico(s). El polímero a base de poliuretano puede formarse 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 activos que contienen hidrógeno, tales como grupos hidroxilo, grupos tiol, grupos amina y grupos ácidos como los grupos de ácido carboxílico. Un grupo hidroxilo puede reaccionar, por ejemplo, con un grupo isocianato para formar un enlace de uretano. Un grupo amina primaria o secundaria puede reaccionar con un grupo isocianato para formar un enlace urea. Generalmente, la mezcla de reacción incluye al menos un compuesto reactivo con funcionalidad hidroxilo tal como un poliol para la formación de la funcionalidad de uretano.

Típicamente, el(los) compuesto(s) que tiene(n) grupos funcionales reactivos con la funcionalidad de isocianato del poliisocianato comprende(n) al menos un compuesto que tiene(n) dos o más grupos funcionales activos que contienen hidrógeno, por ejemplo, seleccionados entre los mencionados anteriormente, por molécula, así como también al menos un compuesto que tiene(n) uno o más grupos funcionales activos que contienen hidrógeno y un componente etilénicamente insaturado. Como se usa en la presente, "etilénicamente insaturados" se refiere a un grupo que tiene al menos un enlace doble carbono-carbono. Los ejemplos de grupos etilénicamente insaturados no limitantes incluyen, pero no se limitan a, grupos (met)acrilato, grupos vinilo, y sus combinaciones. Como se usa en la presente, el término "(met)acrilato" se refiere tanto al metacrilato como al acrilato.

Los ejemplos no limitantes de tales compuestos reactivos incluyen polioles, poliisocianatos, compuestos que contienen grupos de ácido carboxílico, que incluyen dioles que contienen grupos de ácido carboxílico, componentes etilénicamente insaturados con funcionalidad hidroxilo, tales como ésteres de hidroxialquilo de ácido (met)acrílico, poliaminas, politioles y/u otros compuestos que tienen grupos funcionales reactivos, tales como grupos hidroxilo, grupos tiol, grupos amina y ácidos carboxílicos. En algunos ejemplos, un poliisocianato aromático y/o un(os) compuesto(s) aromático(s) que tiene(n) grupos funcionales que son reactivos con la funcionalidad isocianato del poliisocianato se usa(n) en la preparación del polímero para introducir un(os) segmento(s) de barrera aromático(s) en el polímero de poliuretano.

Se aprecia que las poliaminas y otros compuestos reconocidos en la técnica pueden usarse como un extensor de cadena. Como se usa en la presente, un "extensor de cadena" se refiere a un compuesto de menor peso molecular, por ejemplo, un compuesto que tiene un peso molecular promedio (Mw) de menos de 500 g/mol, que tiene dos o más grupos funcionales que son reactivos frente a compuestos funcionales isocianato.

Los poliisocianatos que pueden usarse en la preparación del polímero que tiene segmentos de barrera y elastoméricos incluyen diisocianatos alifáticos y aromáticos, así como también poliisocianatos de más alta funcionalidad. Los ejemplos no limitantes de poliisocianatos adecuados incluyen diisocianato de isoforona (IPDI), el 4,4'-diisocianato de diciclohexilmetano (H12MDI), el diisocianato de ciclohexilo (CHDI), el diisocianato de m-tetrametilxililleno (m-TMXDI), p-tetrametilxililleno diisocianato (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, bis-(isocianato de ciclohexilo) de 1,4-metileno, 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'-dibencil y triisocianato de 1,2,4-benceno, diisocianato de xilileno (XDI), y mezclas o sus combinaciones. También puede usarse en la preparación del polímero un poliisocianato que comprende uno o más grupos aromáticos tales

como diisocianato de tolueno (TDI), m-xililendiisocianato (MXDI), p-xililendiisocianato y/o 4,4'-dibencildiisocianato para formar segmento(s) de barrera(s) aromático(s).

Los ejemplos de polioles que pueden usarse para preparar el polímero basado en poliuretano incluyen, pero no se limitan a, polioles de poliéter, polioles de poliéster, copolímeros de los mismos, 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 poliéter adecuados incluyen politetrahidrofurano, polietilenglicol, polipropilenglicol, polibutilenglicol, sus copolímeros, y sus combinaciones.

Los ejemplos no limitantes de polioles de poliéster incluyen los preparados a partir de un poliol tal como un poliol que comprende uno o más de un resto éter y un ácido carboxílico o anhídrido. Los polioles adecuados incluyen, por ejemplo, etilenglicol, oligómeros de etilenglicol (que incluyen dietilenglicol, trietilenglicol y tetraetilenglicol), propilenglicol y oligómeros de propilenglicol (que incluyen dipropilenglicol, tripropilenglicol y tetrapropilenglicol).

Otros polioles adecuados incluyen, pero no se limitan a, 1,6-hexanodiol, ciclohexanodimetanol, 2-etil-1,6-hexanodiol, 1,3-propanodiol, 1,4-butanodiol, neopentilglicol, compuestos aromáticos dihidroxialquilados, tales como los éteres bis (2-hidroxietil) de hidroquinona y resorcinol (HER), también denominado 1,3-bis(2-hidroxietoxi) benceno, p-xileno-a,a'-diol, el bis (2-hidroxietil) éter de p-xileno-a,a'-diol, m-xileno-a,a'-diol y el bis (2-hidroxietil) éter de m-xileno-a,a'-diol, trimetilol propano, 1,2,6- hexantriol, glicerol y 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 ftálico, ácido isoftálico, ácido hexahidroftálico, ácido adípico, ácido maleico y mezclas de los mismos. Otro ejemplo no limitante de un ácido carboxílico adecuado es un ácido furandicarboxílico, tal como el ácido 2,5-furandicarboxílico, que puede hacerse reaccionar con un exceso de polioles para formar polioles que contengan restos de furano-diéster. También pueden usarse anhídridos de estos y cualquier otro ácido carboxílico.

Además, los grupos de ácido carboxílico adecuados que contienen dioles que pueden usarse con la presente invención incluyen, pero no se limitan a, ácido 2,2-bis(hidroximetil)propiónico que también se denomina ácido dimetilolpropiónico (DMPA), ácido 2,2-bis(hidroximetil)butírico que también se denomina ácido dimetilol butanoico (DMBA), ácido difenólico y sus combinaciones.

Las poliaminas 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. Los ejemplos incluyen, pero no se limitan a, etilendiamina, hexametilendiamina, 1,2-propanodiamina, 2-metil-1,5-penta-metilendiamina, 2,2,4-trimetil-1,6-hexanodiamina, isoforonodiamina, diaminociclohexano, xililendiamina, 1,12-diamino-4,9-dioxadodecano, p-fenilendiamina, m-fenilendiamina, bencidina, 4,4'-metilendianilina, 4,4'-metilenibis (2-cloroanilina), y sus combinaciones.

Otros ejemplos no limitantes de compuestos funcionales de poliamina adecuados incluyen los productos de reacción de adición de Michael de un compuesto con funcionalidad poliamina, tal como una diamina, con un grupo ceto y/o aldo que contiene monómeros etilénicamente insaturados. El compuesto con funcionalidad poliamina comprende típicamente al menos dos grupos amino primarios (es decir, un grupo funcional representado por la fórmula estructural $-NH_2$), y el grupo ceto y/o aldo que contiene monómeros etilénicamente insaturados incluyen, pero no se limitan a, (met)acroleína, (met)acrilamida de diacetona, (met)acrilato de diacetona, (met)acrilato de acetoacetoxietilo, acetoacetato de vinilo, crotonaldehído, 4-vinilbenzaldehído, y sus combinaciones. Los productos resultantes de la reacción de adición de Michael 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 hidrocarbonilo) y al menos dos grupos funcionales ceto y/o aldo. Se aprecia que los grupos amino secundarios reaccionarán con los grupos funcionales isocianato de los prepolímeros de poliuretano para formar enlaces de urea y extender en cadena los poliuretanos. Además, los grupos funcionales ceto y/o aldo se extenderán desde la cadena principal del poliuretano extendido en cadena, tal como desde el átomo de nitrógeno del enlace de urea, por ejemplo, para formar un poliuretano con grupos funcionales ceto y/o aldo colgantes.

Los aminoalcoholes adecuados que pueden usarse para preparar el polímero basado en poliuretano incluyen, pero no se limitan a, etanolamina, propanolamina, butanolamina, y sus combinaciones.

Los ejemplos no limitantes de ésteres de hidroxialquilo de ácido (met)acrílico incluyen el (met)acrilato de hidroximetilo, el (met)acrilato de hidroxietilo, el (met)acrilato de hidroxipropilo, el (met)acrilato de hidroxibutilo y sus combinaciones. Además, ejemplos no limitantes de monoalcoholes ceto funcionales incluyen, pero no se limitan a, hidroxiacetona, 4-hidroxi-2-butanona, 5-hidroxi-4-octanona, y sus combinaciones. Los ejemplos no limitantes de monoalcoholes aldofuncionales incluyen solución de D-lactaldehído, 4-hidroxi-pentanal, 5-hidroxi-hexanal, 5-hidroxi-5-metilhexanal, 4-hidroxi-4-metil-pentanal, 3-hidroxi-3-metilbutanal, y sus combinaciones.

Como se describió anteriormente, el polímero que forma al menos una porción de la envoltura polimérica comprende grupos aromáticos que se ha descubierto que aumentan las propiedades de barrera de un recubrimiento formado a

partir de una composición de recubrimiento de la presente invención que incluye con las partículas de núcleo-envoltura. Como se usa en la presente descripción, el término "aromático" se refiere a un resto conjugado cíclicamente con una estabilidad (debido a la deslocalización) que es significativamente mayor que la de una estructura hipotética localizada. El anillo aromático puede incluir estructuras de anillo carbocíclico aromático o heteroaromático. Un "anillo carbocíclico aromático" se refiere a un anillo aromático con el grupo aromático completamente formado por átomos de carbono unidos, y un "anillo heteroaromático" se refiere a un anillo aromático con al menos un átomo de carbono del grupo aromático reemplazado por un heteroátomo tal como nitrógeno, oxígeno, azufre, o una de sus combinaciones. Los grupos aromáticos pueden incorporarse al polímero a través de cualquiera de los componentes descritos anteriormente usados para formar el polímero. Por ejemplo, pueden introducirse grupos aromáticos en la cadena principal del polímero con: compuestos que contienen hidroxilo y tengan grupos aromáticos, como bis(2-hidroxietil)éteres de resorcinol de hidroquinona (HER) y dioles que contienen anillos de furano; poliisocianatos que tengan grupos aromáticos, tales como diisocianatos de tetrametilxilileno o TDI; poliaminas que tengan grupos aromáticos, tales como xilileno diaminas; y sus combinaciones. En algunos ejemplos, el polímero es un polímero a base de poliuretano que tiene grupos aromáticos y que se prepara a partir de una mezcla de reacción que comprende (i) un diisocianato aromático y (ii) un poliol de poliéster alifático o un poliol de poliéter alifático, y (iii) componentes adicionales opcionales tales como componentes de poliol aromáticos o alifáticos que incluyen dioles con funcionalidad carboxilo y/o poliaminas.

Además, los grupos aromáticos incorporados en el polímero que forma la envoltura polimérica pueden comprender un anillo aromático de seis miembros que está sustituido en cualquier posición, tal como la posición orto, meta y/o para con relación al primer sustituyente. Por ejemplo, los grupos aromáticos usados para formar el polímero pueden comprender un anillo aromático de seis miembros sustituido en meta. Los ejemplos no limitantes de anillos aromáticos de seis miembros meta sustituidos incluyen bis(2-hidroxietil)éteres de resorcinol de hidroquinona (HER), diisocianatos de tetrametilxilileno y m-xililendiamina. Se aprecia que los grupos aromáticos incorporados en el polímero no se limitan a anillos de seis miembros y pueden seleccionarse de otros anillos de miembros que incluyen, pero no se limitan a, anillos aromáticos de cinco miembros tales como compuestos que contienen furano como se describió anteriormente.

El polímero que forma al menos una porción de la envoltura polimérica puede comprender al menos 10 % en peso, al menos 20 % en peso o al menos 30 % en peso de materiales aromáticos, en base al peso total en sólidos de la envoltura polimérica. Por ejemplo, el polímero puede comprender al menos 10 % en peso, al menos 20 % en peso, o al menos 30 % en peso de materiales aromáticos meta-sustituidos. El por ciento del material aromático puede determinarse, por ejemplo, mediante la adición del peso de todos los monómeros que contienen material aromático tal como un grupo aromático meta-sustituido, la división de ese número por el peso sólido total de la resina final y su multiplicación por 100. Por ejemplo, para un polímero fabricado a partir de 200 g de bis(2-hidroxietil)éter de resorcinol de hidroquinona (HER), 250 g de diisocianatos de tetrametilxilileno y 550 g de un poliéter poliol, sume los pesos de los dos monómeros aromáticos (200 g más 250 g), divídalo por el peso total (1000 g) y multiplíquelo por 100 para obtener un 45 % de material aromático.

Cualquier combinación de los componentes descritos anteriormente puede usarse para formar el(los) segmento(s) de barrera del polímero. Por ejemplo, los polioles (tales como 1,3-bis(2-hidroxietoxi) benceno) pueden reaccionar con poliisocianatos (tales como TDI) para formar enlaces de uretano y las poliaminas (tales como m-xililendiamina) pueden reaccionar con poliisocianatos para formar enlaces de urea. Se aprecia que uno o más de los polioles, poliisocianatos, y/o poliaminas pueden proporcionar grupos aromáticos al poliuretano. Se aprecia, además, que el poliol que contribuye a la formación de los segmentos de barrera también puede proporcionar los segmentos elastoméricos del polímero final. Por ejemplo, un poliol puede hacerse reaccionar con un isocianato para formar restos de uretano (como parte del segmento de barrera) mientras que el resto residual remanente (por ejemplo, la cadena principal de poliéter o poliéster) forma un segmento elastomérico.

El segmento de barrera de la envoltura polimérica puede tener una temperatura de transición vítrea (T_g) mayor de 0 °C, mayor de 10 °C o mayor de 20 °C. La temperatura de transición vítrea (T_g) se determina mediante análisis mecánico dinámico mediante el uso de un modelo QA800 Dynamic Mechanical Analysis fabricado por TA Instruments (New Castle, Delaware) mediante el uso de los siguientes parámetros: modo: película de tensión, amplitud: 20 µm, frecuencia: 1 Hz, fuerza de sujeción: 15 cNm, ciclo de temperatura: - 100 °C a 175 °C, velocidad de calentamiento: 3 °C/min, dimensiones de la muestra: 15,0 de longitud x ~ 6,5 de ancho (mm). Los picos de las curvas Tan Delta proporcionan las Tg de los diferentes segmentos que tiene en cuenta los picos conocidos de los materiales que forman los segmentos de barrera y los materiales que forman los segmentos elastoméricos.

Además, el(los) segmento(s) de barrera puede(n) comprender al menos 30 % en peso o al menos 40 % en peso del polímero que forma la envoltura polimérica, en base al peso total de sólidos del polímero que forma la envoltura polimérica. El(Los) segmento(s) de barrera pueden comprender, además, hasta 70 % en peso o hasta 60 % en peso del polímero que forma la envoltura polimérica, en base al peso total de sólidos del polímero que forma la envoltura polimérica. El polímero puede comprender, por ejemplo, el(los) segmento(s) de barrera en una cantidad de 30 % en peso a 70 % en peso o de 40 % en peso a 60 % en peso, en base al peso total de sólidos del polímero que forma la envoltura polimérica.

Como se indicó, el polímero que forma la envoltura polimérica incluye, también, segmento(s) elastomérico(s). El

término "segmento elastomérico", con respecto a un polímero, se refiere a una sección o secciones en la cadena principal de un polímero que imparte un grado de elasticidad que es más alto que el del segmento de barrera en el polímero y que ayuda a proporcionar las propiedades elastoméricas. en un recubrimiento formado a partir de una composición de recubrimiento que contiene el polímero tal como cuando un recubrimiento formado a partir de una composición de recubrimiento que contiene el polímero se aplica sobre un sustrato. "Elastomérico" y términos similares como se usan en la presente se refieren a materiales que imparten elasticidad. "Elasticidad" y términos similares se refieren a la capacidad de un material para volver a su forma o volumen original aproximado después de que el material se deforma, tal como, por ejemplo, se estira.

Las propiedades elastoméricas de un sustrato, y/o cualquier recubrimiento sobre el mismo, se describen típicamente en términos del alargamiento a la rotura. El término "alargamiento a la rotura" y términos similares se refieren a la cantidad de alargamiento que un sustrato o recubrimiento puede soportar antes de romperse o agrietarse. El alargamiento a la rotura se determina con una unidad INSTRON® modelo 4443 SFL con una cámara de prueba de temperatura controlada (disponible comercialmente de Instron Corp.). La velocidad de prueba para las mediciones de alargamiento a la rotura a -40 °C se ejecuta a 5 mm/minuto y la velocidad de prueba para las mediciones de alargamiento a la rotura a temperatura ambiente (es decir, de 20 °C a 25 °C, tal como 23 °C) se ejecuta a 50 mm/minuto.

Las propiedades elastoméricas de un recubrimiento también pueden determinarse al probar el módulo de almacenamiento del recubrimiento. El "módulo de almacenamiento" se refiere a la capacidad de un material para almacenar energía elástica y puede estar relacionado con la rigidez del material. El módulo de almacenamiento se determina mediante análisis mecánico dinámico mediante el uso de un modelo QA800 Dynamic Mechanical Analysis fabricado por TA Instruments (New Castle, Delaware) mediante el uso de los siguientes parámetros: modo: película de tensión, deformación: 1 %, frecuencia: 1 Hz, fuerza de sujeción: 20 cNm, ciclo de temperatura: -70 °C a 175 °C, velocidad de calentamiento: 3 °C/min, dimensiones de la muestra: 10,0 de longitud x ~ 6,5 de ancho (mm). Cuanto menor sea el módulo de almacenamiento, mejores serán las propiedades elastoméricas del recubrimiento a una temperatura particular.

Las propiedades elastoméricas de un recubrimiento pueden determinarse además al probar el módulo de Young del recubrimiento. El "módulo de Young" se refiere a la resistencia de un material a la deformación elástica (recuperable) bajo carga. El módulo de Young se determina mediante el uso del análisis del programa informático INSTRON® recopilado durante la "prueba de alargamiento a la rotura" mediante el uso de una unidad SFL modelo 4443 de INSTRON® con una cámara de prueba de temperatura controlada (disponible comercialmente de Instron Corp.). Cuanto menor sea el módulo de Young, mejores serán las propiedades elastoméricas del recubrimiento a una temperatura particular.

El(Los) segmento(s) elastomérico(s) del polímero es(son) diferente(s) del(de los) segmento(s) de barrera. El(Los) segmento(s) elastomérico(s) puede(n), por ejemplo, comprender enlaces éster, enlaces éter, enlaces sulfuro, caucho natural, caucho sintético o sus combinaciones. Por ejemplo, el(los) segmento(s) elastomérico(s) del polímero puede formarse mediante enlaces éster de un poliéster, enlaces éter de un poliéter, enlaces sulfuro de un polisulfuro, polímeros basados en caucho, copolímeros de los mismos o sus combinaciones.

Los ejemplos no limitantes de poliéteres y poliésteres adecuados para formar el(los) segmento(s) elastomérico(s) incluyen cualquiera de los poliéteres y poliésteres descritos anteriormente. Los ejemplos no limitantes de polisulfuros adecuados están disponibles comercialmente con el nombre comercial THIOPLAST®, un polímero de polisulfuro líquido, suministrado por Akzo Nobel, Greiz, Alemania. Otros polisulfuros adecuados pueden incluir los polisulfuros descritos en "Sealants" por Adolfas Damusis, Reinhold Publishing Corp., 1967, en las páginas 175-195. Los polisulfuros se describen, también, en la Publicación de la solicitud de patente de Estados Unidos núm. 2015/0368512 en los párrafos [0025] a [0030].

Los ejemplos no limitantes de polímeros a base de caucho incluyen caucho cis-1,4-poliisopreno, copolímeros de estireno/butadieno, caucho de polibutadieno, caucho de estireno/isopreno/butadieno, caucho de butilo, caucho de halobutilo y sus combinaciones.

El(Los) segmento(s) elastomérico(s) del polímero puede(n) tener una temperatura de transición vítrea (T_g) de menos de 0 °C, menos de -20 °C, o menos de -50 °C. La temperatura de transición vítrea (T_g) se determina mediante análisis mecánico dinámico con un modelo QA800 Dynamic Mechanical Analysis fabricado por TA Instruments (New Castle, Delaware) como se describió anteriormente.

Además, el(los) segmento(s) elastomérico(s) puede(n) comprender al menos 30 % en peso o al menos 40 % en peso del polímero que forma la envoltura polimérica, en base al peso total de sólidos del polímero que forma la envoltura polimérica. El(Los) segmento(s) elastomérico(s) puede(n) comprender, además, hasta 70 % en peso o hasta 60 % en peso del polímero que forma la envoltura polimérica, en base al peso total de sólidos del polímero que forma la envoltura polimérica. El polímero puede, por ejemplo, comprender el(los) segmento(s) elastomérico(s) en una cantidad de 30 % en peso a 70 % en peso o de 40 % en peso a 60 % en peso, en base al peso total de sólidos del polímero que forma la envoltura polimérica.

El polímero que comprende segmentos de barrera y elastoméricos puede prepararse al hacer reaccionar cualquiera de los componentes descritos anteriormente que forman la barrera y los segmentos elastoméricos. Por ejemplo, el polímero que forma la envoltura polimérica puede prepararse al hacer reaccionar un poliéster o poliéter poliol, otros compuestos que contienen hidroxilo tales como 1,3-bis(2-hidroxietoxi)benceno, un poliisocianato, dioles que contienen grupos carboxilo tales como ácido dimetilolpropiónico (DMPA), un componente etilénicamente insaturado con funcionalidad hidroxilo y, opcionalmente, compuestos de diamina. Tales polímeros pueden tener segmentos de barrera formados por grupos aromáticos, enlaces de uretano y, opcionalmente, enlaces de urea, así como también un(os) segmento(s) elastomérico(s) formado(s) por los enlaces de éster o éter.

Los componentes que forman el polímero pueden hacerse reaccionar de forma gradual o pueden hacerse reaccionar simultáneamente. Por ejemplo, el polímero puede ser un poliuretano formado al hacer reaccionar un diisocianato, un poliol, un diol que contiene un grupo carboxilo y un monómero etilénicamente insaturado que contiene un grupo hidroxilo. El poliuretano también puede prepararse en presencia de catalizadores, inhibidores de polimerización y sus combinaciones. Los ejemplos no limitantes de catalizadores incluyen trietilamina, N-etilmorfolina, tributilamina 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.

El polímero que forma la envoltura polimérica también puede tener una arquitectura polimérica particular. Por ejemplo, el polímero que comprende segmentos de barrera y elastoméricos puede tener una arquitectura de copolímero aleatorio lineal o una arquitectura de copolímero de bloques lineal. Como se usa en la presente descripción, un "copolímero aleatorio" se refiere a un polímero con múltiples unidades de monómero dispuestas en un orden irregular, aleatorio. Un "copolímero de bloques" se refiere a un polímero con múltiples secuencias, o bloques, del mismo monómero que alterna en serie con al menos otro bloque que tiene diferentes monómeros. El copolímero de bloques puede ser un copolímero dibloque (copolímero con dos tipos de bloques), un copolímero tribloque (copolímero con tres tipos de bloques), un copolímero multibloque (copolímero con cuatro o más tipos de bloques) y sus combinaciones. En algunos ejemplos, el polímero es un copolímero de bloques que comprende: al menos un bloque que tiene grupos aromáticos y enlaces de uretano, enlaces de urea o una de sus combinaciones; y al menos un segundo bloque diferente que tiene enlaces éster, enlaces éter o una de sus combinaciones.

Además, el polímero que forma la envoltura polimérica puede 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 reactivo en una reacción química. Los ejemplos no limitantes de grupos funcionales reactivos incluyen grupos de ácido carboxílico, grupos funcionales ceto (también denominados grupos funcionales cetona), grupos funcionales aldo (también denominados grupos funcionales aldehído), grupos amina, grupos epóxido, grupos hidroxilo, grupos tiol, grupos isocianato (que incluyen grupos isocianato bloqueados), grupos etilénicamente insaturados y sus combinaciones. Se aprecia que el polímero que comprende segmentos de barrera y elastoméricos también puede estar libre de (es decir, no contiene) ninguno de los grupos funcionales reactivos descritos anteriormente.

Como se describió anteriormente, las partículas de núcleo-envoltura de la presente invención incluyen un núcleo polimérico que está al menos parcialmente encapsulado por la envoltura polimérica. El núcleo polimérico puede comprender, por ejemplo, al menos un polímero de adición (es decir, un polímero formado a partir del enlace de monómeros sin la cogeneración de otros subproductos). El polímero de adición del núcleo polimérico puede obtenerse por polimerización (por ejemplo, por polimerización en emulsión) de uno o más monómeros etilénicamente insaturados.

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

Los ejemplos no limitantes de monómeros etilénicamente insaturados 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 vinilaromáticos, monómeros insaturados que contienen aldo o ceto, y sus combinaciones.

Los ejemplos de ésteres de alquilo de ácido (met)acrílico no limitantes incluyen (met)acrilato de metilo, (met)acrilato de etilo, (met)acrilato de butilo, (met)acrilato de isobutilo, (met)acrilato de etilhexilo, (met)acrilato de laurilo, (met)acrilato de octilo, (met)acrilato de glicidilo, (met)acrilato de isononilo, (met)acrilato de isodecilo, (met)acrilato de vinilo, (met)acrilato de acetoacetoxietilo, (met)acrilato de acetoacetoxipropilo y sus combinaciones. Otros ejemplos no limitantes incluyen diésteres de alquilo de di(met)acrilato.

Los ejemplos no limitantes de ésteres de hidroxialquilo de ácido (met) acrílico, y de monómeros insaturados que contienen ceto y aldo incluyen cualquiera de los descritos anteriormente. Los ejemplos no limitantes de monómeros

insaturados que contienen grupos ácidos incluyen ácido (met)acrílico, ácido itacónico, ácido maleico, ácido fumárico, ácido crotónico, ácido aspártico, ácido málico, ácido mercaptosuccínico, y sus combinaciones.

Los ejemplos no limitantes de monómeros aromáticos de vinilo incluyen el estireno, el 2,4-dimetilestireno, el etilestireno, el isopropilestireno, el butilestireno, el vinilnaftaleno, el viniltolueno, los monómeros aromáticos de divinilo, tales como el divinilbenceno, y sus combinaciones.

El núcleo polimérico, también puede tener una temperatura de transición vítrea de menos de 25 °C, tal como menos de 20 °C, menos de 10 °C, menos de 0 °C, menos de -10 °C, o menos de -20 °C, o menos de -30 °C, o menos de -40 °C. La Tg se encuentra en base a la Tg suministrada/conocida de los materiales usados para formar el núcleo polimérico. La Tg se determina mediante el uso de calorimetría diferencial de barrido (DSC) de acuerdo con E1356-08(2014).

Después de formar el polímero para la envoltura polimérica (tal como el poliuretano identificado anteriormente, por ejemplo), el polímero 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 polímero para la envoltura polimérica. Alternativamente, los monómeros etilénicamente insaturados adicionales pueden usarse como diluyente durante la preparación del polímero y no añadirse después de la formación del polímero. Se aprecia que los monómeros etilénicamente insaturados pueden usarse como diluyente durante la preparación del polímero y también añadirse después de la formación del polímero. 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.

Se aprecia que el núcleo polimérico puede incluir cualquiera de los grupos funcionales reactivos descritos anteriormente con respecto a la envoltura polimérica. Alternativamente, el núcleo polimérico puede estar libre de cualquiera o todos los grupos funcionales reactivos descritos anteriormente. Además, el núcleo y la envoltura poliméricos de las partículas de núcleo-envoltura pueden prepararse para proporcionar una envoltura polimérica hidrófilo 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. Por ejemplo, la envoltura polimérica puede comprender grupos funcionales ácido carboxílico que pueden neutralizarse al menos parcialmente (es decir, al menos el 30 por ciento del equivalente de neutralización total) mediante una base, tal como una amina volátil, para formar un grupo salino, mientras que el núcleo polimérico hidrófobo puede estar libre de grupos de ácido carboxílico y de grupos salinos formados a partir de ellos. Los ejemplos de aminas adecuadas son amoniaco, dimetilamina, trimetilamina, monoetanolamina y dimetiletanolamina. Se aprecia que las aminas se evaporarán 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 con un agente de reticulación reactivo con los grupos funcionales ácido carboxílico. Otros ejemplos no limitantes de grupos dispersables en agua incluyen grupos polioxialquileno. 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.

En algunos ejemplos, el núcleo polimérico comprende un polímero de (met)acrilato y la envoltura polimérica comprende un poliuretano con grupos funcionales ácido carboxílico colgantes y/o terminales y, opcionalmente, otros grupos funcionales reactivos tales como grupos hidroxilo. Un “grupo colgante” se refiere a un grupo lateral que es una rama 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.

La envoltura polimérica también puede unirse covalentemente a al menos a una porción del núcleo polimérico. Por ejemplo, la envoltura polimérica puede unirse 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 reactiva 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 y el núcleo poliméricos pueden comprender ambos al menos un grupo etilénicamente insaturado que reaccionan entre sí para formar un enlace químico. Como se usa en la presente descripción, un “prepolímero” se refiere a un precursor de polímero capaz de reacciones adicionales o polimerización por uno o más grupos reactivos para formar una masa molecular más alta o un estado reticulado.

En algunos ejemplos, las partículas de núcleo-envoltura de la presente invención se preparan con: (i) monómeros etilénicamente insaturados; (ii) prepolímeros de poliuretano que comprenden grupos funcionales isocianato, grupos aromáticos, grupos funcionales ácido carboxílico, grupos etilénicamente insaturados y, opcionalmente, grupos

funcionales hidroxilo; y (iii) opcionalmente, una diamina que puede o no incluir grupos aromáticos. Las partículas de núcleo-envoltura resultantes comprenden un núcleo polimérico preparado a partir de monómeros etilénicamente insaturados que se une covalentemente a al menos una porción de una envoltura de poliuretano que tiene grupos funcionales ácido carboxílico colgantes, enlaces de uretano, grupos aromáticos y, opcionalmente, enlaces de urea. Para mejorar la dispersabilidad/estabilidad en agua, los grupos funcionales ácido carboxílico en la envoltura polimérica pueden neutralizarse al menos parcialmente (es decir, al menos el 30 por ciento del equivalente de neutralización total) mediante una base inorgánica, tal como una amina volátil, para formar un grupo de sal como se describió anteriormente.

Las partículas de núcleo-envoltura también pueden prepararse de manera que la envoltura comprenda al menos 75 % en peso de las partículas de núcleo-envoltura, en base al peso total de sólidos de la partícula de núcleo-envoltura. En algunos ejemplos, las partículas de núcleo-envoltura se preparan de manera que la envoltura comprenda al menos 80 % en peso de las partículas de núcleo-envoltura, o al menos 85 % en peso de las partículas de núcleo-envoltura, o al menos 90 % en peso de las partículas de núcleo-envoltura, en base al peso total de sólidos de la partícula núcleo-envoltura.

Como se indica, las partículas de núcleo-envoltura poliméricas se dispersan en un medio portador acuoso de la composición de recubrimiento de acuerdo con la presente invención. Se aprecia que cualquier combinación de partículas de núcleo-envoltura descritas en la presente descripción puede dispersarse en un medio acuoso para formar un látex. Como se usa en la presente, un "látex", con respecto a las partículas de núcleo-envoltura, se refiere a una dispersión coloidal acuosa de las partículas poliméricas.

Como se usa en la presente, 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. Tales medios líquidos acuosos pueden comprender 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 % de agua, en base al peso total del medio líquido. Los solventes que constituyen menos de 50 % en peso del medio líquido incluyen solventes orgánicos. Los ejemplos no limitantes de solventes orgánicos adecuados incluyen solventes orgánicos polares, por ejemplo, solventes orgánicos próticos tales como glicoles, alcoholes de éter de glicol, alcoholes y cetonas volátiles, diéteres, ésteres y diésteres de glicol. Otros ejemplos de solventes orgánicos no limitantes incluyen hidrocarburos aromáticos y alifáticos.

Por el contrario, un "medio no acuoso" se refiere a un medio líquido que comprende menos de 50 % en peso de agua, en base al peso total del medio líquido. Tales medios líquidos no acuosos pueden comprender menos de 40 % en peso de agua, o menos de 30 % en peso de agua, o menos de 20 % en peso de agua, o menos de 10 % en peso de agua, o menos de 5 % en peso, en base al peso total del medio líquido. Los solventes que forman el 50 % en peso o más del medio líquido no acuoso incluyen cualquiera de los solventes descritos anteriormente.

Las partículas de núcleo-envoltura pueden comprender al menos 20 % en peso, al menos 30 % en peso, al menos 40 % en peso o al menos 50 % en peso de la composición de recubrimiento, en base al peso total de sólidos de la composición de recubrimiento de la presente invención. Las partículas de núcleo-envoltura pueden comprender hasta 90 % en peso, tal como hasta 80 % en peso, hasta 70 % en peso o hasta 60 % en peso de la composición de recubrimiento de acuerdo con la presente invención, en base al peso total de sólidos de la composición de recubrimiento. Por ejemplo, la composición de recubrimiento de la presente invención puede comprender las partículas de núcleo-envoltura en una cantidad de 20 a 90 % en peso, o de 30 a 80 % en peso, o de 35 a 55 % en peso de la composición de recubrimiento, en base al peso total de sólidos de la composición de recubrimiento.

Como se describió anteriormente, la composición de recubrimiento también incluye un politioéter. Como se usa en la presente, un "politioéter" se refiere a un polímero que comprende enlaces tioéter (-R-S-R-). El politioéter usado en la composición de recubrimiento también incluye grupos funcionales mercapto (R-S-H) tales como grupos funcionales mercapto terminales. El politioéter usado en la composición de recubrimiento puede comprender al menos 2 grupos funcionales mercapto por cadena polimérica, o al menos 2,5 grupos funcionales mercapto por cadena polimérica. El politioéter usado en la composición de recubrimiento puede comprender hasta 6 grupos funcionales mercapto por cadena polimérica, o hasta 4 grupos funcionales mercapto por cadena polimérica, o hasta 3 grupos funcionales mercapto por cadena polimérica. El politioéter puede comprender, además, una cantidad de grupos funcionales mercapto dentro de un intervalo, por ejemplo, de 2 grupos funcionales mercapto por cadena polimérica a 6 grupos funcionales mercapto por cadena polimérica, o de 2 grupos funcionales mercapto por cadena polimérica a 4 grupos funcionales mercapto por cadena polimérica.

El politioéter usado en la composición de recubrimiento puede comprender un peso molecular promedio de al menos 3000 g/mol, al menos 3500 g/mol o al menos 4000 g/mol. El politioéter puede comprender un peso molecular promedio de hasta 8000 g/mol, hasta 7000 g/mol, hasta 6000 g/mol o hasta 5000 g/mol. El politioéter puede comprender, además, una cantidad de grupos funcionales mercapto dentro de un intervalo, por ejemplo, de 3000 g/mol a 8000 g/mol, o de 3500 g/mol a 6000 g/mol, o de 4000 g/mol a 6000 g/mol. El peso molecular promedio en peso se mide mediante cromatografía de permeación en gel con relación a estándares de poliestireno lineal de 800 a 900 000 Da mediante el uso de un módulo de separación Waters 2695 con un refractómetro diferencial Waters 2414 (detector RI) y tetrahidrofurano (THF) como el eluyente a un régimen de flujo de 1 ml min-1. Se usan dos columnas PLgel Mixed-

C (300 x 7,5 mm) para la separación.

Se aprecia que el politioéter puede incluir enlaces y/o grupos funcionales adicionales que incluyen, pero no se limitan a, cualquiera de los enlaces y grupos funcionales descritos anteriormente. Por ejemplo, el politioéter puede comprender, además, enlaces éter (-R-O-R-) además de los enlaces tioéter y grupos funcionales mercapto (también conocidos como grupos funcionales tiol).

Los ejemplos no limitantes de politioéteres que pueden usarse con la composición de recubrimiento de la presente invención también se describen en la patente de Estados Unidos núm. 5,912,319 en la columna 2, línea 21 a la columna 20, línea 33. Otros ejemplos no limitantes de polímeros adicionales se describen en la patente de Estados Unidos núm. 8,716,402 en la columna 4, línea 34 a la columna 5, línea 2.

El politioéter también puede dispersarse en un medio acuoso para formar una dispersión separada antes de combinarlo con los otros componentes de la composición de recubrimiento. Luego se combina la dispersión de politioéter con otros componentes para formar la composición de recubrimiento. El politioéter también puede dispersarse con los componentes descritos anteriormente y luego combinarse con otros componentes para formar la composición de recubrimiento de acuerdo con la presente invención.

El politioéter comprende al menos 2 % en peso, al menos 3 % en peso o al menos 5 % en peso de la composición de recubrimiento, en base al peso total de sólidos de la composición de recubrimiento de la presente invención. El polioéter comprende hasta 50 % en peso, hasta 40 % en peso, hasta 30 % en peso o hasta 20 % en peso de la composición de recubrimiento de acuerdo con la presente invención, en base al peso total de sólidos de la composición de recubrimiento. La composición de recubrimiento de la presente invención comprende el politioéter en una cantidad de 2 a 50 % en peso, o de 3 a 40 % en peso, o de 5 a 25 % en peso de la composición de recubrimiento, en base al peso total de sólidos de la composición de recubrimiento.

Se descubrió que el politioéter puede aumentar aún más la elasticidad del recubrimiento final a bajas temperaturas, tal como por ejemplo a -40 °C. Por ejemplo, el politioéter puede ayudar a mejorar el módulo de almacenamiento del recubrimiento final a bajas temperaturas, tal como -40 °C. El politioéter también puede aumentar el contenido de sólidos del recubrimiento final.

La composición de recubrimiento también incluye un promotor de adhesión. Como se usa en la presente, un "promotor de adhesión" se refiere a un componente o grupo de componentes, tales como polímeros, por ejemplo, que aumentan la adhesión de una capa de recubrimiento a un sustrato. El promotor de adhesión usado en las composiciones de recubrimiento de acuerdo con la presente invención puede incluir, pero no se limita a, (a) al menos un polímero con funcionalidad epoxi y un reticulante con funcionalidad tiol reactivo con el polímero con funcionalidad epoxi, (b) un componente con funcionalidad hidrazida, o (c) una combinación de (a) y (b).

El polímero con funcionalidad epoxi puede incluir varios tipos de polímeros siempre y cuando el polímero comprenda dos o más grupos funcionales epoxi por molécula. Los ejemplos no limitantes de tales polímeros incluyen poliuretanos funcionales epoxi, polímeros de (met)acrilato, polímeros de poliéster, polímeros de poliamida, polímeros de poliéter, copolímeros de los mismos y mezclas de los mismos. Los polímeros con funcionalidad epoxi adecuados también incluyen, pero no se limitan a, éteres poliglicidílicos de Bisfenol A, tales como las resinas epoxi EPON® 828 y 1001, y diepóxidos de Bisfenol F, tales como EPON® 862, que están disponibles comercialmente de Hexion Specialty Chemicals, Inc. Otros polímeros con funcionalidad epoxi adecuados incluyen, pero no se limitan a, éteres poliglicidílicos de alcoholes polihídricos, ésteres poliglicidílicos de ácidos policarboxílicos, polímeros derivados de la epoxidación de un compuesto alicíclico olefínicamente insaturado, polímeros que contienen grupos oxialquileno en la molécula epoxi y resinas epoxi novolac. Aún otros compuestos que contienen epoxi adecuados incluyen novolac de bisfenol A epoxidados, novolac fenólicos epoxidados, novolac cresílicos epoxidados y bismaleimida de triglicidil p-aminofenol. El compuesto que contiene epoxi puede comprender, además, un aducto de epoxi-ácido dimérico. El aducto de epoxi-ácido dimérico puede formarse como el producto de reacción de reactivos que comprenden un compuesto con funcionalidad diepoxi (tal como un éter poliglicidílico de bisfenol A) y un ácido dimérico (tal como un ácido dimérico C36). El compuesto que contiene epoxi puede comprender, además, un compuesto que contiene epoxi modificado con copolímero de butadieno-acrilonitrilo terminado en carboxilo.

El compuesto con funcionalidad epoxi puede comprender, además, un aducto epoxi. Como se usa en la presente descripción, el término "aducto epoxi" se refiere a un producto de reacción que comprende el residuo de un compuesto epoxi y al menos otro compuesto que no incluye un grupo funcional epoxi. Por ejemplo, el aducto epoxi puede comprender el producto de reacción de reactivos que comprende: (1) un compuesto epoxi, un poliol y un anhídrido; (2) un compuesto epoxi, un poliol y un diácido; o (3) un compuesto epoxi, un poliol, un anhídrido y un diácido. El compuesto con funcionalidad epoxi usado para formar el aducto epoxi puede comprender cualquiera de los compuestos que contienen epoxi descritos anteriormente.

Además, el poliol que puede usarse para formar el aducto epoxi puede incluir dioles, trioles, tetraoles y polioles de funcionalidad más alta, es decir, polioles que tienen más de cuatro grupos hidroxilo por molécula. Los polioles adecuados también pueden incluir polioles de poliéter, polioles de poliuretano, polioles de poliurea, polioles acrílicos,

polioles de poliéster, polioles de polibutadieno, polioles de polibutadieno hidrogenado, polioles de policarbonato, polioles de polisiloxano y sus combinaciones. También, pueden usarse poliaminas correspondientes a polioles, y en este caso, se formarán amidas en lugar de ésteres carboxílicos con los diácidos y anhídridos. El poliol también puede incluir poliésteres a base de lactona. Como se usa en la presente, una "lactona" se refiere a un éster cíclico en el que los átomos de oxígeno y carbonilo del grupo éster son parte de la cadena principal del anillo. Un "poliéster a base de lactona" se refiere a un poliéster formado por lactonas de polimerización con apertura de anillo con uno o más compuestos adicionales tales como compuestos con funcionalidad hidroxilo. El término "poliéster a base de lactona" también se denomina en la presente descripción "polilactona".

Los ejemplos no limitantes de lactonas adecuadas que pueden usarse para preparar el poliéster incluyen ε-caprolactona, β-propiolactona, γ-butirolactona, δ-valerolactona y sus combinaciones. Además, los compuestos con funcionalidad hidroxilo que reaccionan con las lactonas incluyen compuestos que comprenden dos o más, tales como tres o más, o cuatro más, grupos hidroxilo. Los ejemplos no limitantes de compuestos que contienen hidroxilo adecuados incluyen etilenglicol, propanodioles, butanodioles, pentanodioles, hexanodioles, heptanodioles, trimetilolpropano, trimetiloletano, 1,2,5-hexanotriol, trioles de poliéter, ditrimetilolpropano, pentaeritritol, dipentaeritritol, trimetilolbutano, glicerol, y sus combinaciones.

En algunos ejemplos, el poliol comprende un poliol de poliéster a base de policaprolactona. El poliol basados en policaprolactona puede comprender dioles, trioles o tetraoles terminados con grupos hidroxilo primarios. Los polioles basados en policaprolactona disponibles comercialmente incluyen los vendidos con el nombre comercial Capa™ de Perstorp Group, tales como, por ejemplo, Capa™ 2054, Capa™ 2077A, Capa™ 2085, Capa™ 2205, Capa™ 3031, Capa™ 3050, Capa™ 3091 y Capa™ 4101.

El poliol puede comprender, además, un poliol basado en politetrahidrofurano. Los polioles basados en politetrahidrofurano pueden comprender dioles, trioles o tetraoles terminados con grupos hidroxilo primarios. Los polioles a base de politetrahidrofurano disponibles comercialmente incluyen los vendidos con el nombre comercial Terathane®, tales como Terathane® 250 y Terathane® 650, disponibles de Invista. Además, también pueden usarse los polioles en base a dioles dímero vendidos con los nombres comerciales Pripol®, Solvermol™ y Empol®, disponibles de Cognis Corporation, o polioles de base biológica, tales como el poliol tetrafuncional Agrol 4,0, disponible de BioBased Technologies.

De acuerdo con la presente invención, el anhídrido que puede usarse para formar el aducto epoxi puede comprender cualquier anhídrido de ácido adecuado conocido en la técnica. Por ejemplo, el anhídrido puede comprender anhídrido hexahidroftálico y sus derivados (por ejemplo, anhídrido hexahidroftálico de metilo); anhídrido ftálico y sus derivados (por ejemplo, anhídrido metilftálico); anhídrido maleico; anhídrido succínico; anhídrido trimelético; dianhídrido piromelético (PMDA); dianhídrido 3,3',4,4'-oxidiftálico (ODPA); dianhídrido tetracarboxílico de 3,3',4,4'-benzoferona (BTDA); y anhídrido 4,4'-diftálico (hexafluoroisopropilideno) (6FDA).

De acuerdo con la presente invención, el diácido que puede usarse para formar el aducto epoxi puede comprender cualquier diácido adecuado conocido en la técnica. Por ejemplo, los diácidos pueden comprender ácido ftálico y sus derivados (por ejemplo, ácido metilftálico), ácido hexahidroftálico y sus derivados (por ejemplo, ácido metilhexahidroftálico), ácido maleico, ácido succínico, ácido adípico, y similares.

De acuerdo con la presente invención, el aducto epoxi también puede prepararse, por ejemplo, a partir de reactivos que comprenden un diol, un monoanhídrido o un diácido, y un compuesto diepoxi, en donde la relación molar de diol, monoanhídrido (o diácido), y compuestos diepoxi en el aducto epoxi puede variar de 0,5:0,8:1,0 a 0,5:1,0:6,0.

Además, de acuerdo con la presente invención, el aducto epoxi también puede prepararse, por ejemplo, con reactivos que comprenden un tetraol, un monoanhídrido o un diácido, y un compuesto diepoxi, en donde la relación molar de tetraol, monoanhídrido (o diácido), y compuestos diepoxi en el aducto epoxi puede variar de 0,5:0,8:1,0 a 0,5:1,0:6,0.

Se aprecia que los polímeros con funcionalidad epoxi, tales como los aductos epoxi, también pueden incluir grupos funcionales adicionales. Los grupos funcionales adicionales pueden incluir cualquiera de los grupos funcionales descritos anteriormente, tales como grupos hidroxilo. Los polímeros con funcionalidad epoxi también pueden incluir grupos aromáticos, grupos alifáticos cíclicos o sus combinaciones. Por ejemplo, el promotor de adhesión puede incluir un poliéster a base de lactona que comprende grupos funcionales epoxi, grupos funcionales hidroxilo, grupos aromáticos y grupos alifáticos cíclicos.

El promotor de adhesión puede comprender, además, polímeros con funcionalidad epoxi mezclados con partículas de caucho tales como partículas de caucho de núcleo-envoltura dispersadas en resinas epoxi líquidas, por ejemplo. Las partículas de caucho de núcleo-envoltura adecuadas pueden comprenderse de caucho de butadieno u otros cauchos sintéticos, tales como estireno-butadieno y acrilonitrilo-butadieno y similares. El tamaño de partícula promedio de las partículas de caucho puede ser de 0,02 a 500 micras (20 nm a 500 000 nm), por ejemplo, el tamaño de partícula informado para partículas de caucho proporcionado por Kanekea Texas Corporation, medido mediante técnicas estándar conocidas en la industria, tales como, por ejemplo, de acuerdo con ISO 13320 e ISO 22412.

Los productos comerciales ilustrativos, no limitantes, de partículas de caucho de núcleo-envoltura que mediante el uso de partículas de caucho de poli(butadieno) que pueden utilizarse incluyen, una dispersión de caucho de poli(butadieno) de núcleo-envoltura (25 % de caucho en peso) en éter diglicidílico de bisfenol F (disponible comercialmente como KANE ACE® MX 136), una dispersión de caucho de poli(butadieno) de núcleo-envoltura (33 % de caucho en peso) en EPON® 828 (disponible comercialmente como KANE ACE® MX 153), una dispersión de caucho de poli(butadieno) de núcleo-envoltura (37 % de caucho en peso) en éter diglicidílico de bisfenol A (disponible comercialmente como KANE ACE® MX 257), y una dispersión de caucho de poli(butadieno) de núcleo-envoltura (37 % de caucho en peso) en éter diglicidílico de bisfenol F (disponible comercialmente como KANE ACE® MX 267), cada una de ellas disponible en Kaneka Texas Corporation. Por lo tanto, las partículas de caucho que forman parte del promotor de adhesión, tales como las partículas de caucho núcleo-envoltura, pueden dispersarse en un medio líquido no acuoso.

Los productos comerciales ilustrativos, no limitantes, de partículas de caucho de núcleo-envoltura que mediante el uso de partículas de caucho de estireno-butadieno que pueden utilizarse en el primer componente, incluyen, una dispersión de caucho de estireno-butadieno de núcleo-envoltura (33 % de caucho en peso) en éter diglicidílico de bisfenol A de baja viscosidad (disponible comercialmente como KANE ACE® MX 113), una dispersión de caucho de estireno-butadieno de núcleo-envoltura (25 % de caucho en peso) en éter diglicidílico de bisfenol A (disponible comercialmente como KANE ACE MX 125), una dispersión de caucho de estireno-butadieno de núcleo-envoltura (25 % de caucho en peso) en epoxi novolac fenólico D.E.N.TM-438 (disponible comercialmente como KANE ACE® MX 215), una dispersión de caucho de estireno-butadieno de núcleo-envoltura (25 % de caucho en peso) en epoxi multifuncional Araldite® MY-721 (disponible comercialmente como KANE ACE® MX 416), una dispersión de caucho de estireno-butadieno de núcleo-envoltura (25 % de caucho en peso) en epoxi multifuncional MY-0510 (disponible comercialmente como KANE ACE® MX 451), una dispersión de caucho de estireno-butadieno de núcleo-envoltura (25 % de caucho en peso) en epoxi cicloalifático Syna Epoxy 21 de Synasia (disponible comercialmente como KANE ACE MX 551), y una dispersión de caucho de estireno-butadieno de núcleo-envoltura (25 % de caucho en peso) en propilenglicol (MW 400) (disponible comercialmente como KANE ACE® MX 715), cada una de ellas disponible en Kaneka Texas Corporation. Por lo tanto, las partículas de caucho que forman parte del promotor de adhesión, tales como las partículas de caucho núcleo-envoltura, pueden dispersarse en un medio líquido no acuoso.

Se aprecia que el promotor de adhesión de la presente invención puede incluir uno o múltiples polímeros que comprenden independientemente dos o más grupos funcionales epoxi por molécula y que son iguales o diferentes entre sí. Por ejemplo, el promotor de adhesión puede comprender al menos uno, al menos dos o los tres de los siguientes: (1) un polímero, tal como un poliéster, que comprende dos grupos funcionales epoxi por molécula y, opcionalmente, grupos funcionales hidroxilo, grupos aromáticos y grupos cíclicos alifáticos; (2) un polímero, tal como un poliéster, que comprende más de dos grupos funcionales epoxi por molécula, tal como al menos cuatro grupos funcionales epoxi por molécula y, opcionalmente, grupos funcionales hidroxilo, grupos aromáticos y grupos cíclicos alifáticos; y (3) partículas de caucho de núcleo envoltura dispersas en una resina epoxi, tal como una resina epoxi en base al bisfenol-A. Por lo tanto, el promotor de adhesión puede comprender: solo uno de (1), (2) o (3); una combinación de (1) y (2), (1) y (3), o (2) y (3); o una combinación de todos (1), (2) y (3).

Como se ha indicado, el al menos un polímero con funcionalidad epoxi se combina con un reticulante con funcionalidad tiol reactivo con los grupos funcionales epoxi para su uso como promotor de adhesión de acuerdo con la presente invención. Como se usa en la presente, el término "reticulante" se refiere a una molécula que comprende dos o más grupos funcionales que son reactivos con otros grupos funcionales y que es capaz de unir dos o más monómeros o moléculas de polímero mediante enlaces químicos. El reticulante con funcionalidad tiol comprende un compuesto que tiene dos o más grupos funcionales tiol tales como al menos tres grupos funcionales tiol o al menos cuatro grupos funcionales tiol. El al menos un polímero con funcionalidad epoxi y el reticulante con funcionalidad tiol pueden dispersarse en un medio acuoso separado antes de mezclarlos con los componentes adicionales de la composición de recubrimiento.

Los ejemplos no limitantes de un reticulante con funcionalidad ditiol incluyen 3,6-dioxa-1,8-octanoditiol (DMDO), 3-oxa-1,5-pentanoditiol, 1,2-etanoditiol, 1,3-propanoditiol, 1,2-propanoditiol, 1,4-butanoditiol, 1,3-butanoditiol, 2,3-butanoditiol, 1,5-pentanoditiol, 1,3-pentanoditiol, 1,6-hexanoditiol, 1,3-ditio-3-metilbutano, etilciclohexilditiol (ECHDT), metilciclohexilditiol, sulfuro de dimercaptodietilo sustituido con metilo, sulfuro de dimercaptodietilo sustituido con dimetilo, 2,3-dimercapto-1-propanol, éter de bis-(4-mercaptometilfenilo), 2,2'-tiodietanotiol y dimercaptoacetato de glicol (comercialmente disponible como THIOCURE® GDMA de BRUNO BOCK Chemische Fabrik GmbH & Co. KG).

Los ejemplos no limitantes de un reticulante con funcionalidad tritiol incluyen trimercaptoacetato de trimetilpropano (disponible comercialmente como THIOCURE® TMPMA de BRUNO BOCK Chemische Fabrik GmbH & Co. KG), tris-3-mercaptopropionato de trimetilopropano (disponible comercialmente como THIOCURE® TMPMP de BRUNO BOCK Chemische Fabrik GmbH & Co. KG), polímero de tris-3-mercaptopropionato de trimetilpropano etoxilado (disponible comercialmente como THIOCURE® ETTMP de BRUNO BOCK Chemische Fabrik GmbH & Co. KG), y isocianurato de tris[2-(3-mercaptopropioniloxi)etil] (disponible comercialmente como THIOCURE® TEMPIC de BRUNO BOCK Chemische Fabrik GmbH & Co. KG).

Los ejemplos no limitantes de un reticulante con funcionalidad tetratiol incluyen tetramercaptoacetato de pentaeritritol (disponible comercialmente como THIOCURE® PETMA de BRUNO BOCK Chemische Fabrik GmbH & Co. KG), tetra-

3-mercaptopropionato de pentaeritritol (disponible comercialmente como THIOCURE® PETMP de BRUNO BOCK Chemische Fabrik GmbH & Co. KG), y tetra(3-mercaptopropionato) de policaprolactona (disponible comercialmente como THIOCURE® PCL4MP 1350 de BRUNO BOCK Chemische Fabrik GmbH & Co. KG). Los reticulantes de politiol de más alta funcionalidad pueden incluir hexa-3-mercaptopropionato de dipentaeritritol (disponible comercialmente como THIOCURE® DiPETMP de BRUNO BOCK Chemische Fabrik GmbH & Co. KG).

El reticulante con funcionalidad tiol que puede usarse para formar un promotor de adhesión de acuerdo con la presente invención puede comprender, además, un polisulfuro terminado en mercaptano. Los polisulfuros terminados en mercaptano disponibles comercialmente incluyen los vendidos con el nombre comercial THIOLKOL® LP de Torray Fine Chemicals Co., Ltd., que incluyen LP-3, LP-33, LP-23, LP-980, LP-2, LP-32, LP-12, LP-31, LP-55 y LP-56. Otros polisulfuros terminados en mercaptano disponibles comercialmente incluyen los vendidos con el nombre comercial THIOPLAST® G™ de AkzoNobel Functional Chemicals GmbH, que incluyen G 10, G 112, G 131, G 1, G 12, G 21, G 22, G 44 y G 4.

De acuerdo con la presente invención, el reticulante con funcionalidad tiol puede comprender, además, un poliéter terminado en mercaptano. El poliéter terminado en mercaptano disponible comercialmente incluye, por ejemplo, QE-340M disponible en Torray Fine Chemicals Co., Ltd.

El(Los) polímero(s) con funcionalidad epoxi y el(los) reticulante(s) funcional(es) tiol pueden combinarse, por ejemplo, mezclarse, para proporcionar una relación equivalente deseada de grupos funcionales epoxi y grupos funcionales tiol. Por ejemplo, el(los) polímero(s) con funcionalidad epoxi y el(los) reticulante(s) funcional(es) tiol puede(n) combinarse en cantidades adecuadas para proporcionar una relación equivalente de grupos funcionales epoxi a grupos funcionales tiol en un intervalo de 0,03:1 a 2:1, tal como de 0,1:1 a 1,5:1, o de 0,6:1 a 1,2:1, o de 0,8:1 a 1,2:1, o de 0,9:1 a 1,1:1 o ser aproximadamente 1,1:1.

Como se describió anteriormente, el promotor de adhesión puede comprender, además, o alternativamente al (los) polímero(s) con funcionalidad epoxi y al (a los) reticulante(s) funcional(es) tiol, un componente con funcionalidad hidrazida. El componente de hidrazida usado en la presente invención típicamente comprende un material o compuesto que tiene dos o más grupos funcionales hidrazida por molécula. El componente hidrazida puede elegirse entre 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 sebácico 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 funcionalidad polihidrazida puede prepararse primero con la formación de un prepolímero de poliuretano con funcionalidad isocianato dispersable en agua. Tales prepolímeros de poliuretano con funcionalidad isocianato 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.

Se aprecia que el prepolímero de poliuretano con funcionalidad isocianato usado para preparar el poliuretano con funcionalidad polihidrazida puede incluir grupos funcionales adicionales. Por ejemplo, el prepolímero de poliuretano con funcionalidad isocianato también puede incluir cualquiera de los grupos funcionales reactivos descritos anteriormente tales como grupos de ácido carboxílico que pueden ser al menos parcialmente neutralizados por una base inorgánica para formar un grupo de sal y mejorar la dispersabilidad/estabilidad en agua del poliuretano. El prepolímero de poliuretano también puede estar libre de ciertos grupos funcionales adicionales (por ejemplo, libre de grupos funcionales ceto y aldo) y solo puede incluir grupos funcionales hidrazida y, opcionalmente, grupos funcionales ácido carboxílico u otros grupos dispersables en agua. Además, el prepolímero de poliuretano con funcionalidad isocianato puede incluir enlaces adicionales distintos de uretanos que incluyen, pero sin limitarse a, los enlaces éter, los enlaces éster, los enlaces urea y cualquiera de sus combinaciones.

Después de formar el prepolímero de poliuretano con funcionalidad isocianato dispersable en agua, el prepolímero de poliuretano se hace reaccionar con hidracina y/o un compuesto de polihidrazida para formar un poliuretano con funcionalidad polihidrazida dispersable en agua. Los compuestos de polihidrazida también pueden extender en cadena el prepolímero de poliuretano con funcionalidad isocianato. Los ejemplos no limitantes de compuestos de polihidrazida que pueden hacerse reaccionar con el prepolímero de poliuretano con funcionalidad isocianato incluyen, por ejemplo, cualquiera de los compuestos funcionales hidrazida no poliméricos descritos anteriormente.

Las polihidrazidas poliméricas también pueden incluir partículas de núcleo-envoltura que comprenden un núcleo polimérico al menos parcialmente encapsulado en una envoltura polimérica que tiene dos o más grupos funcionales de hidrazida. La envoltura polimérica típicamente se une covalentemente a al menos una porción del núcleo polimérico. Por ejemplo, la envoltura polimérica puede unirse 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 de los monómeros y/o prepolímeros que se usan para formar el núcleo polimérico.

Las partículas de núcleo-envoltura con funcionalidad polihidrazida pueden prepararse con los varios componentes y métodos descritos anteriormente y en los que además se usa un material con funcionalidad hidrazida para proporcionar los grupos funcionales hidrazida. Por ejemplo, las partículas núcleo-envoltura con funcionalidad polihidrazida pueden prepararse al hacer reaccionar prepolímeros de poliuretano que tengan isocianato y grupos funcionales etilénicamente insaturados con hidrazina y/o compuestos de polihidrazida y monómeros y/o polímeros etilénicamente insaturados. En algunos ejemplos, las partículas de núcleo-envoltura con funcionalidad polihidrazida se preparan al hacer reaccionar prepolímeros de poliuretano que tienen grupos isocianato y etilénicamente insaturados con compuestos de hidrazina y/o polihidrazida para formar poliuretanos que tienen grupos de hidrazida y 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 monómeros y/o polímeros etilénicamente insaturados que están unidos covalentemente a al menos una porción de una envoltura de poliuretano que tiene grupos funcionales hidrazida y enlaces uretano. La envoltura polimérica puede comprender, además, grupos funcionales adicionales (por ejemplo, grupos funcionales ácido carboxílico) y/o enlaces (por ejemplo, enlaces éster y/o enlaces éter) como se describió anteriormente con respecto a las envolturas de poliuretano. Las partículas de núcleo-envoltura con funcionalidad hidrazida también pueden estar libres de grupos funcionales y enlaces adicionales tales como cualquiera de los descritos anteriormente en la presente descripción. Se aprecia que las partículas de núcleo-envoltura con funcionalidad hidrazida están libres de grupos funcionales ceto y aldo.

Las hidrazidas poliméricas de la presente invención (las hidrazidas poliméricas lineales o ramificadas, así como también las partículas de núcleo-envoltura de hidrazida polimérica) pueden dispersarse en un medio acuoso separado antes de combinarlas, por ejemplo, mezclarlas, con los componentes adicionales de la composición de recubrimiento. Por lo tanto, una hidrazida no polimérica, una hidrazida polimérica lineal o ramificada, una partícula de núcleo-envoltura polimérica con funcionalidad hidrazida, o cualquiera de sus combinaciones, pueden dispersarse en un medio acuoso para formar un látex separado antes de mezclarlo con los componentes adicionales de la composición de recubrimiento de acuerdo con la presente invención.

Como se describió anteriormente, el promotor de adhesión puede comprender (a) el al menos un polímero con funcionalidad epoxi y el reticulante con funcionalidad tiol, (b) el componente con funcionalidad hidrazida, o (c) una combinación de (a) y (b). Como tal, el promotor de adhesión puede comprender cualquier combinación de los polímeros descritos anteriormente para (a) y (b). Se descubrió sorprendentemente que los recubrimientos formados a partir de la composición de recubrimiento que comprende una combinación de ambos (a) y (b) exhibían una adhesión superior a un sustrato en comparación con los recubrimientos formados a partir de la composición elástica de barrera que comprende (a) o (b) solos.

Cuando el promotor de adhesión comprende el al menos un polímero con funcionalidad epoxi y el reticulante con funcionalidad tiol, el promotor de adhesión puede usarse en la composición de recubrimiento de acuerdo con la presente invención en una cantidad de manera que el al menos un polímero con funcionalidad epoxi y el reticulante con funcionalidad tiol comprendan al menos 2 % en peso, tal como al menos 3 % en peso, al menos 5 % en peso, al menos 10 % en peso, al menos 15 % en peso, al menos 20 % en peso, al menos 30 % en peso o al menos 40 % en peso de la composición de recubrimiento, en base al peso total de sólidos de la composición de recubrimiento. El al menos un polímero con funcionalidad epoxi y el reticulante con funcionalidad tiol pueden comprender hasta 70 % en peso, hasta 60 % en peso, hasta 50 % en peso, hasta 40 % en peso, hasta 30 % en peso, hasta 20 % en peso, hasta 15 % en peso, hasta 12 % en peso o hasta 10 % en peso de la composición de recubrimiento, en base al peso total de sólidos de la composición de recubrimiento. El al menos un polímero con funcionalidad epoxi y el reticulante con funcionalidad tiol pueden, por ejemplo, comprenderse en la composición de recubrimiento en una cantidad en un intervalo de 2 a 70 % en peso, de 2 a 60 % en peso, de 20 a 60 % en peso, de 30 a 60 % en peso, de 30 a 50 % en peso, de 2 a 40 % en peso, o de 3 a 30 % en peso, o de 3 a 25 % en peso de la composición de recubrimiento, en base al peso total de sólidos de la composición de recubrimiento.

Cuando el promotor de adhesión comprende el componente con funcionalidad hidrazida, el promotor de adhesión puede usarse en la composición de recubrimiento de acuerdo con la presente invención en una cantidad de manera que el componente con funcionalidad hidrazida comprenda al menos 1 % en peso, al menos 2 % en peso o al menos 3 % en peso de la composición de recubrimiento, en base al peso total de sólidos de la composición de recubrimiento. El componente con funcionalidad hidrazida puede comprender hasta 15 % en peso, hasta 10 % en peso o hasta 5 % en peso de la composición de recubrimiento, en base al peso total de sólidos de la composición de recubrimiento. El componente con funcionalidad hidrazida puede, por ejemplo, comprender un intervalo tal como de 1 a 15 % en peso, o de 2 a 20 % en peso, o de 3 a 6 % en peso de la composición de recubrimiento, en base al peso total de sólidos de la composición de recubrimiento.

Se aprecia que cuando el promotor de adhesión comprende tanto (a) la combinación de al menos un polímero con funcionalidad epoxi y el reticulante con funcionalidad tiol como (b) el componente con funcionalidad hidrazida, la composición de recubrimiento puede incluir cualquier combinación de las cantidades descritas anteriormente de

ambos (a) y (b). Por ejemplo, cuando el promotor de adhesión comprende tanto (a) como (b), la composición de recubrimiento puede comprender de 2 a 15 % en peso del polímero con funcionalidad epoxi y del reticulante tiol, y de 1 a 10 % en peso del componente con funcionalidad hidrazida, en base al peso total de sólidos de la composición de recubrimiento.

La composición de recubrimiento de acuerdo con la presente invención puede incluir opcionalmente polímeros adicionales. Los ejemplos no limitantes de polímeros adicionales incluyen poliésteres, poliéteres, polisulfuros o sus combinaciones. Por ejemplo, la composición de recubrimiento puede incluir un poliéster.

Los polímeros que forman la composición de recubrimiento de la presente invención pueden tener grupos funcionales que son reactivos entre sí o consigo mismos de manera que los polímeros son autorreticulantes. La composición de recubrimiento puede incluir opcionalmente reticulantes adicionales distintos del reticulante con funcionalidad tiol mencionado anteriormente. Los ejemplos no limitantes de tales reticulantes que pueden usarse opcionalmente con las composiciones descritas en la presente descripción incluyen carbodiimidas, polihidrazidas, aziridinas, resinas epoxi, resinas de carbamato alquilado, (met)acrilatos, isocianatos, isocianatos bloqueados, poliácidos, poliaminas, poliamidas, aminoplastos, melaminas, hidroxialquil ureas, hidroxialquil amidas, y cualquiera de sus combinaciones. Se aprecia que la composición de recubrimiento puede incluir un tipo único o múltiples tipos de reticulantes.

Los reticulantes usados con las composiciones elásticas de barrera descritas en la presente descripción son reactivos con las partículas de núcleo-envoltura, politioéter, el promotor de adhesión, si está presente, el(los) polímero(s) adicional(es), o cualquiera de sus combinaciones. Por ejemplo, las composiciones de recubrimiento pueden comprender: (i) un reticulante con funcionalidad tiol reactivo con el promotor de adhesión con funcionalidad epoxi; y (ii) una carbodiimida que es reactiva con los grupos funcionales ácido carboxílico de las partículas de núcleo-envoltura que tienen segmentos de barrera y elastoméricos. Los ejemplos no limitantes de policarbodiimidas adecuadas se describen en la patente de Estados Unidos núm. 2011/0070374.

La composición de recubrimiento puede comprender, además, uno o más reticulantes adicionales que pueden usarse para ayudar a mantener las propiedades deseadas de los recubrimientos finales. Por ejemplo, pueden añadirse reticulantes adicionales para detener el ablandamiento del recubrimiento final a altas temperaturas (por ejemplo, por encima de 100 °C). Los ejemplos no limitantes de tal(es) reticulante(s) incluyen melaminas, hidroxialquil ureas, hidroxialquil amidas, isocianatos bloqueados y sus combinaciones. Este (Estos) reticulante(s) puede(n) ser reactivos con las partículas de núcleo-envoltura que tienen segmentos elastoméricos y de barrera, politioéter, el promotor de adhesión, si están presentes, los polímeros adicionales, o cualquiera de sus combinaciones.

Las composiciones de recubrimiento de acuerdo con la presente invención pueden incluir además opcionalmente una carga inorgánica en láminas. Como se usa en la presente descripción, una “carga inorgánica en láminas” se refiere a un material inorgánico en forma de láminas. El término “en láminas” se refiere a una estructura en la que una dimensión es sustancialmente más pequeña que las otras dos dimensiones de la estructura, lo que da como resultado una apariencia de tipo plano. Las cargas inorgánicas en láminas están generalmente en forma de laminillas, láminas, plaquetas, escamas, o placas apiladas con una anisometría relativamente pronunciada. La(s) carga(s) inorgánica(s) en láminas puede(n) mejorar aún más el rendimiento de barrera del recubrimiento resultante al reducir la permeabilidad de líquidos y gases.

Las cargas inorgánicas en láminas adecuadas pueden incluir aquellas que tienen una alta relación de aspecto, tal como, por ejemplo, vermiculita, mica, talco, wollastonita, clorito, escamas metálicas, arcillas en láminas, y sílices en láminas. Tales cargas típicamente tienen diámetros de 1 a 20 µm (micras), de 2 a 5 µm (micras) o de 2 a 10 µm (micras). La relación de aspecto de las cargas puede ser al menos de 5:1, tal como al menos de 10:1 o 20:1. Por ejemplo, las escamas de mica pueden tener una relación de aspecto de 20:1 o más, el talco puede tener una relación de aspecto de 10:1 a 20:1 y la vermiculita puede tener una relación de aspecto de 200:1 a 10 000:1.

Las composiciones de recubrimiento de la presente invención pueden incluir también otros materiales opcionales. Por ejemplo, las composiciones de recubrimiento pueden comprender, además, un colorante. Como se usa en la presente, “colorante” se refiere a cualquier sustancia que imparte color y/u otra opacidad y/u otro efecto visual a la composición. El colorante puede adicionarse al recubrimiento en cualquier forma adecuada, como partículas discretas, dispersiones, soluciones y/o escamas. Puede usarse un único colorante o una mezcla de dos o más colorantes en los recubrimientos de la presente invención.

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

Los pigmentos y/o composiciones de pigmentos ilustrativos incluyen, pero no se limitan a, pigmento bruto de dioxazina de carbazol, azo, monoazo, disazo, naftol AS, tipo de sal (escamas), bencimidazolona, isoindolinona, isoindolina y

ftalocianina policíclica, quinacridona, perileno, perinona, dicetopirrolo pirrol, tioíndigo, antraquinona, indantrona, antrapirimidina, flavantrona, pirantrona, antantrona, dioxazina, triarilcarbonio, pigmentos de quinoftalona, rojo de diceto pirrolo pirrol ("DPPBO rojo"), dióxido de titanio, negro de carbón, y sus mezclas o sus combinaciones. Los términos "pigmento" y "relleno de color" pueden usarse indistintamente.

Los colorantes de ejemplo incluyen, pero no se limitan a, aquellos que se basan en solventes y/o de base acuosa tales como ftalo verde o azul, óxido de hierro, vanadato de bismuto, y sus mezclas o sus combinaciones.

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

Otros ejemplos no limitantes de materiales que pueden usarse opcionalmente con las composiciones de recubrimiento de la presente invención incluyen plastificantes, partículas resistentes a la abrasión, partículas resistentes a la corrosión, aditivos inhibidores de la corrosión, antioxidantes, fotoestabilizadores de aminas impedidas, absorbentes y estabilizadores de luz UV, surfactantes, agentes de control de flujo y superficie, agentes tixotrópicos, cosolventes orgánicos, catalizadores, inhibidores de reacciones y otros auxiliares habituales.

Las composiciones de recubrimiento de la presente invención pueden prepararse al mezclar las partículas de núcleo-envoltura que tienen segmentos elastoméricos y de barrera, politioéter, promotor de adhesión y, opcionalmente, cualquiera de los otros componentes descritos anteriormente. Como se indicó anteriormente, los componentes descritos anteriormente pueden formarse como dispersiones separadas. Como tales, los componentes descritos anteriormente, pueden prepararse primero como dispersiones separadas y luego combinarse junto con los otros componentes opcionales, si se usan, para formar las composiciones de recubrimiento de la presente invención. Alternativamente, dos o más de los componentes descritos anteriormente pueden dispersarse juntos en el mismo medio acuoso antes de combinarlos con los componentes restantes de la composición de recubrimiento.

Después de formar las composiciones de recubrimiento de la presente invención, las composiciones pueden aplicarse a un amplio intervalo de sustratos conocidos en la industria de los recubrimientos. Por ejemplo, las composiciones de recubrimiento de la presente invención pueden aplicarse a sustratos de automóviles, sustratos industriales, aeronaves y componentes de aeronaves, sustratos y componentes marinos tales como barcos, embarcaciones e instalaciones costa adentro y costa afuera, tanques de almacenamiento, molinos de viento, plantas nucleares, sustratos de empaque, pisos y muebles de madera, prendas de vestir, productos electrónicos, que incluyen carcasas y placas de circuitos, vidrio y transparencias, equipos deportivos, que incluyen pelotas de golf, estadios, edificios, puentes y similares. Los sustratos pueden ser, por ejemplo, metálicos o no metálicos. Los sustratos metálicos incluyen, pero no se limitan a, estaño, acero (que incluye acero electrogalvanizado, acero laminado en frío, acero galvanizado por inmersión en caliente, entre otros), aluminio, aleaciones de aluminio, aleaciones de zinc-aluminio, acero recubierto con una aleación de zinc-aluminio, y acero laminado en aluminio. Los sustratos no metálicos incluyen polímeros, plástico, poliéster, poliolefina, poliamida, celulósico, poliestireno, poliacrílico, naftalato de polietileno), polipropileno, polietileno, nailon, EVOH, ácido polilláctico, otros sustratos poliméricos "verdes", poli(tereftalato de etileno) (PET), policarbonato, policarbonato acrilobutadieno estireno (PC/ABS), poliamida, madera, chapa, compuesto de madera, tableros de partículas, tableros de fibra de densidad media, cemento, piedra, vidrio, papel, cartón, textiles, cuero tanto sintético como natural, y similares.

Los ejemplos específicos no limitantes de sustratos adecuados incluyen pelotas deportivas, tales como pelotas de fútbol, pelotas de baloncesto, pelotas de voleibol, pelotas de fútbol americano, pelotas de raqueta, pelotas de squash, pelotas de playa, pelotas de tenis, pelotas de golf, pelotas de béisbol, y similares; balsas inflables, muebles, juguetes, y similares; colchones de aire, bolsas de aire, amortiguadores de aire, cámaras de aire, toboganes de emergencia, chalecos salvavidas, equipos y dispositivos médicos, tales como bolsas de presión arterial, catéteres, y similares; neumáticos tales como la porción exterior del neumático, el revestimiento interior del neumático y/o neumáticos como parte de un recubrimiento de reparación para reparar una porción del neumático, donde los neumáticos pueden incluir neumáticos de bicicleta, neumáticos de automóvil, cámaras de bicicleta, neumáticos para bicicletas ultraterreno, neumáticos para motocicletas, neumáticos para tractores cortacésped y similares; globos, cámaras de aire u otras aplicaciones de calzado, material de empaque, tales como botellas, envoltorios, alimentos o láminas de plástico, mangueras, bolsas de basura, bombillas de plástico, extintores, pantallas LED, televisores de plasma, paracaídas, tanques de buceo, cilindros de gas, espuma flexible, espuma rígida, otras tuberías, mangueras, tubos y similares; necesidades arquitectónicas, tales como ventanas, techos, revestimientos y similares; cables de fibra óptica, sellos y juntas, baterías, ropa y otros textiles, revestimientos y recubrimientos para piscinas, jacuzzis, tanques, productos electrónicos, baldes y cubos.

Las composiciones de recubrimiento de la presente invención son particularmente útiles cuando se aplican a sustratos elastoméricos que exhiben un grado de elasticidad. Los ejemplos de tales sustratos incluyen, pero no se limitan a, uretano termoplástico, cuero sintético, cuero natural, cuero natural acabado, cuero sintético acabado, espuma de acetato de etilenvinilo, poliolefinas y mezclas de poliolefinas, acetato de polivinilo y copolímeros, cloruro de polivinilo y copolímeros, elastómeros de uretano, textiles sintéticos, textiles naturales, cauchos, y sus combinaciones. Los

sustratos también pueden incluir aquellos que tienen permeabilidad a los gases, tales como sustratos que comprenden polímeros, que incluyen, pero no se limitan a, poliésteres, poliolefinas, poliamidas, celulósicos, poliestirenos, poliacrílicos y policarbonatos. Poli(tereftalato de etileno), naftalato de polietileno) y sus combinaciones. Se aprecia que los sustratos pueden incluir materiales elastoméricos permeables a los gases.

Se descubrió que las composiciones de recubrimiento proporcionadas en la presente descripción pueden aplicarse a un sustrato y curarse para formar recubrimientos elásticos de barrera a los gases que proporcionan elasticidad a baja temperatura y un buen rendimiento de barrera a los gases oxígeno/nitrógeno. Por ejemplo, se ha descubierto que los recubrimientos depositados a partir de las composiciones de recubrimiento elástico de barrera a los gases descritas en la presente descripción exhiben una elasticidad de al menos 25 % a temperaturas tan bajas como -40 °C. Los recubrimientos también exhiben una elasticidad de al menos 100 % a temperaturas cercanas a la temperatura ambiente (20 °C a 25 °C) y más altas. Los recubrimientos también pueden exhibir un buen módulo de almacenamiento a bajas temperaturas. Los recubrimientos elásticos de barrera a los gases exhiben además una buena permeabilidad al oxígeno a temperaturas de -40 °C a 225 °C, tal como una permeabilidad al oxígeno de menos de 100 80 cc•mm/m^2 • día • atm, u 80 cc•mm/m^2 • día atm o menos a 23 °C y 50 % de humedad relativa. La elasticidad se determina mediante la medición del alargamiento a la rotura como se describió anteriormente.

Para aumentar la adhesión de un recubrimiento a un sustrato, el sustrato puede tratarse química y/o mecánicamente antes de aplicar una composición de recubrimiento o película descrita en la presente descripción. Por ejemplo, la superficie del sustrato puede ser rugosa, tratada con vapor, tratada con una solución química, o calentada antes de aplicar una composición o película de recubrimiento. Cualquier combinación de estos métodos de tratamiento puede usarse conjuntamente para mejorar la adhesión de un recubrimiento al sustrato.

El proceso de dar rugosidad a la superficie de un sustrato puede comprender raspar o desgastar la superficie del sustrato de manera que la textura de la superficie se ajuste para incluir desviaciones verticales aumentadas o adicionales. La superficie del sustrato puede convertirse en rugosa mediante el uso de varios métodos que incluyen, pero no se limitan a, chorro de arena, lijado con papel de lija, o una de sus combinaciones. Como se usa en la presente descripción, "chorro de arena" se refiere a un proceso de pulverización de arena, o partículas finas de otros materiales tal como grava, sobre la superficie de un sustrato. El chorro de arena puede usar aire comprimido para pulverizar la arena u materiales de partículas finas a una presión y velocidad suficientes para hacer áspera la superficie del sustrato. Como se indicó, la superficie del sustrato también puede tratarse con vapor y/o una solución química. Como se usa en la presente, "vapor" se refiere a un vapor o neblina formada a partir de agua, y una "solución química" se refiere a una mezcla líquida de dos o más sustancias. Los ejemplos no limitantes de soluciones químicas que pueden usarse para tratar la superficie del sustrato incluyen soluciones que comprenden compuestos clorados. Los ejemplos de compuestos clorados adecuados incluyen, pero no se limitan a, hipoclorito, ácido tricloroisocianúrico y sus combinaciones. Una solución química disponible comercialmente incluye Clorox Clean-Up® de Clorox Company. El vapor y/o la solución química puede aplicarse a la superficie del sustrato para eliminar contaminantes y otros objetos.

Además, el sustrato o la superficie del sustrato que va a recubrirse puede calentarse para aumentar aún más la adhesión de un recubrimiento. Por ejemplo, el sustrato o la superficie del sustrato puede calentarse a una temperatura de 100 °C a 300 °C, o de 120 °C a 280 °C, o de 150 °C a 250 °C. El sustrato o la superficie del sustrato puede calentarse con calor convectivo, radiación electromagnética tal como radiación infrarroja o una de sus combinaciones. "Calor convectivo" se refiere a una transferencia de calor en un gas, y "radiación electromagnética" se refiere a la energía radiante liberada por procesos electromagnéticos. La radiación electromagnética incluye ondas de radio, microondas, radiación infrarroja e infrarroja cercana, luz visible, y radiación ultravioleta.

Como indicó anteriormente, la superficie de un sustrato puede tratarse con cualquier combinación de los métodos de tratamiento descritos anteriormente. Por ejemplo, la superficie de un sustrato puede tratarse con chorro con arena, tratarse con vapor y una solución química de hipoclorito, y después calentarse a una temperatura de 100 °C a 300 °C antes de aplicar una composición de recubrimiento.

Las composiciones de recubrimiento de la presente invención pueden aplicarse al sustrato por diversos medios conocidos en la técnica que incluyen, pero no se limitan a, pulverización, inmersión, cepillado, laminado, y similares. Además, las composiciones de recubrimiento pueden aplicarse a un sustrato mediante el uso de diversos dispositivos. Por ejemplo, cuando se aplican al revestimiento interior de un neumático, las composiciones de recubrimiento pueden aplicarse por pulverización mediante el uso de dispositivos que aseguran y hacen girar el neumático durante la aplicación.

Después de que las composiciones de recubrimiento se aplican a un sustrato, las composiciones pueden secarse y/o curarse en condiciones ambientales, con calor o con otros medios tales como radiación actínica para formar un recubrimiento. Como se usa en la presente, los términos "curable", "curado", y similares significan que al menos una porción de los materiales resinosos en una composición está reticulada o es reticulable. Además, "condiciones ambientales" se refiere a las condiciones del entorno circundante (por ejemplo, temperatura ambiente de 20 °C a 25 °C). El término "radiación actínica" se refiere a la radiación electromagnética que puede iniciar reacciones químicas. La radiación actínica incluye, pero no se limita a, luz visible, luz ultravioleta (UV), rayos X, y radiación gamma.

La composición de recubrimiento de la presente invención también puede aplicarse al menos parcialmente a un sustrato elastomérico y comoldearse o covulcanizarse con el mismo. La "covulcanización" y términos similares se refieren al proceso de producir químicamente enlaces reticulados o enlaces entre los materiales elastoméricos en la composición de recubrimiento y el sustrato. Cuando se usa un reticulante con la composición de recubrimiento, se apreciará que se producen dos mecanismos de "reticulación" — uno entre los materiales elastoméricos en la composición de recubrimiento y el sustrato, y uno entre los grupos funcionales en los materiales poliméricos y el(los) reticulante(s) usado(s) en la composición de recubrimiento.

Además, la composición de recubrimiento también puede aplicarse a un sustrato como una película deshidratada y después formarse en el recubrimiento final. Por ejemplo, la composición de recubrimiento de la presente invención puede aplicarse a un primer sustrato y después secarse de manera que se evapore sustancialmente toda el agua en la composición de recubrimiento para formar de esta manera una película de barrera elástica. El primer sustrato puede incluir cualquiera de los descritos anteriormente, siempre y cuando la película deshidratada no forme enlaces con el sustrato. La composición de recubrimiento también puede aplicarse al primer sustrato mediante el uso de cualquier técnica conocida en la técnica, tal como pulverización, por ejemplo.

Como se indica, sustancialmente toda el agua en la composición de recubrimiento se evapora después de aplicarse al primer sustrato. Como se usa en la presente, "sustancialmente toda el agua" se refiere al menos al 90 % en peso de toda el agua en la composición de recubrimiento. El agua puede evaporarse en condiciones ambientales o mediante la aplicación de calor. En algunos ejemplos, sustancialmente toda el agua en la composición de recubrimiento se evapora mediante el calentamiento de la composición de recubrimiento a una temperatura de 25 °C a 150 °C.

Después de formar una película de barrera elástica mediante la evaporación de sustancialmente todo el agua de la composición de recubrimiento, la película puede eliminarse del primer sustrato y aplicarse a un segundo sustrato. El segundo sustrato puede incluir cualquiera de los sustratos descritos anteriormente. La película de barrera elástica puede curarse y/o secarse adicionalmente para formar el recubrimiento final sobre el sustrato. La película puede curarse y/o secarse al: (i) aplicar radiación actínica a la película aplicada; (ii) aplicar calor convectivo a la película aplicada; (iii) aplicar la película de barrera elástica al segundo sustrato mientras el segundo sustrato se calienta por encima de la temperatura ambiente; o una de sus combinaciones.

Alternativamente, la película se cura y/o seca mediante el mantenimiento de la película sobre el segundo sustrato en condiciones ambientales durante un tiempo suficiente para permitir el curado y/o secado de la película de barrera elástica. Como se usa en la presente, un "tiempo suficiente", con respecto al curado y/o secado de la película de barrera elástica, se refiere a un período de tiempo necesario para eliminar los solventes restantes y formar el recubrimiento final, tal como con un proceso de reticulación.

Se descubrió que la formación y aplicación de una película preformada proporciona un recubrimiento más continuo sobre el sustrato final. La película de barrera elástica también permite un fácil almacenamiento, transporte, y aplicación de la película antes de la formación del recubrimiento final.

El recubrimiento formado sobre el sustrato final de acuerdo con cualquiera de los métodos descritos anteriormente típicamente tendrá un grosor de película seca de 2,54 µm a 2,03 mm (de 0,1 a 80 mils), tal como de 12,7 µm a 1,27 mm (de 0,5 a 50 mils) o de 0,25 mm a 0,76 mm (de 10 a 30 mils).

Las composiciones de recubrimiento descritas en la presente descripción pueden aplicarse a un sustrato para formar un monorrecubrimiento. Como se usa en la presente, un "monorrecubrimiento" se refiere a un sistema de recubrimiento de una única capa que está libre de capas de recubrimiento adicionales. Por lo tanto, la composición de recubrimiento puede aplicarse directamente a un sustrato y deshidratarse o curarse para formar un recubrimiento de una única capa, es decir, un monorrecubrimiento.

Alternativamente, las composiciones de recubrimiento de acuerdo con la presente invención pueden aplicarse a un sustrato junto con capas de recubrimiento adicionales para formar un recubrimiento multicapa. Por ejemplo, los recubrimientos elásticos de barrera descritos en la presente descripción pueden aplicarse directamente sobre un sustrato o sobre una capa de imprimación como capa de capa base y pueden aplicarse capas de recubrimiento adicionales sobre la capa base como una capa superior. Los recubrimientos elásticos de barrera también pueden aplicarse sobre una capa base como capa superior. Como se usa en la presente un "imprimador" se refiere a una composición de recubrimiento a partir de la cual puede depositarse un recubrimiento inferior sobre un sustrato para preparar la superficie para la aplicación de un sistema de recubrimiento protector o decorativo. Una "capa base" se refiere a una composición de recubrimiento a partir de la cual se deposita un recubrimiento sobre una imprimación y/o directamente sobre un sustrato, que incluye opcionalmente componentes (tales como pigmentos) que impactan el color y/o proporcionan otro impacto visual. Una "capa superior" se refiere a la capa superior de un sistema multicapa que incluye una que puede proporcionar una capa protectora y/o decorativa.

Además, cada composición de recubrimiento puede aplicarse como un proceso seco sobre seco en el que cada composición de recubrimiento se seca o cura para formar una capa de recubrimiento antes de la aplicación de otra composición de recubrimiento. Alternativamente, todas o ciertas combinaciones de cada composición de recubrimiento

descritas en la presente descripción pueden aplicarse como un proceso húmedo sobre húmedo y secarse o curarse juntas.

Para los fines de la presente descripción detallada, debe entenderse que la invención puede asumir varias variaciones y secuencias de etapas alternativas, 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 memoria descriptiva 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 memoria descriptiva 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.

También, debe entenderse que cualquier intervalo numérico enumerado en la presente descripción pretende incluir todos los subintervalos incluidos en la misma. Por ejemplo, un intervalo de "1 a 10" pretende incluir todos los subintervalos entre (y que incluyen) el valor mínimo citado de 1 y el valor máximo enumerado de 10, o sea, tener un valor mínimo igual a o mayor que 1 y un valor máximo de igual a o de menos de 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 ciertos casos. Además, en esta solicitud, el uso de "un" o "una" significa "al menos uno" a menos que se indique específicamente de cualquier otra manera. Por ejemplo, "un" polímero, "un" politioéter, "una" partícula de núcleo-envoltura, y similares se refieren a uno o más de cualquiera de estos elementos.

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

Además, se determinaron varias mediciones en los Ejemplos como sigue. Las viscosidades Brookfield se midieron a 25 °C en un viscosímetro Brookfield DV-II+Pro mediante el uso de husillo #2 a 60 RPM. La viscosidad Gardner-Holdt se determinó de acuerdo con ASTM D1545-13. Los índices de acidez y valores de hidroxilo se determinaron mediante el uso de un valorador automático Metrohm 798 MPT Titrino de acuerdo con ASTM D 4662-15 y ASTM E 1899-16. Los contenidos no volátiles (también denominados "contenido de sólidos" y "peso de sólidos") se midieron mediante la comparación los pesos de las muestras iniciales con los pesos de las muestras después de la exposición a 110 °C durante 1 hora. Los pesos equivalentes de epoxi se determinaron mediante valoración con ácido perclórico 0,1 N en ácido acético glacial como reactivo de valoración y un valorador Metrohm 888 Titrando de acuerdo con ASTM D1652-11e1.

Además, se midieron el peso molecular promedio en peso y en número de las muestras poliméricas mediante cromatografía de permeación en gel con relación a estándares de poliestireno lineal de 800 a 900 000 Da. La cromatografía de permeación en gel se realizó mediante el uso de un módulo de separación Waters 2695 con un refractómetro diferencial Waters 2414 (detector RI). Se usó tetrahidrofurano (THF) como el eluyente a un régimen de flujo de 1 ml min-1. Se usaron dos columnas PLgel Mixed-C (300 x 7,5 mm) para la separación.

Ejemplo 1

Preparación de un poliéster

Parte A: Primero se preparó un prepolímero de poliéster a partir de los componentes enumerados en la Tabla 1.

Tabla 1

Componente	Cantidad (gramos)
Dietilenglicol	1140,9
Anhídrido succínico	1128,0
Ácido butilestannoico	10,63

Los componentes enumerados en la Tabla 1 se cargaron en un matraz con parte inferior redonda de cuatro bocas

equipado con una sonda de temperatura electrónica, agitador mecánico, condensador, purgador de nitrógeno seco, y un manto calefactor. La temperatura se aumentó gradualmente a 210 °C durante un período de ocho horas mientras se agitaba, se rociaba con nitrógeno y se recogía el destilado. Luego se mantuvo la temperatura de reacción a 210 °C durante 10 horas hasta que el índice de acidez cayó a 3,1 y se recogieron 335 ml de destilado.

El producto final era un líquido de color naranja oscuro con una viscosidad Gardner-Holdt de Z6+, un índice de hidroxilo de 72,6, un peso molecular promedio en número (M_N) de 1636 g/mol, un peso molecular promedio en peso (M_W) de 4127 g/mol, y un contenido no volátil del 98,4 %.

Ejemplo 2

Preparación de una dispersión de núcleo-envoltura de poliuretano-acrílico.

Se preparó una dispersión de núcleo-envoltura de poliuretano-acrílico a partir de los componentes enumerados en la Tabla 2.

Tabla 2

Componente	Cantidad (gramos)
Carga A	
Prepolímero de poliéster del Ejemplo 1	1339,7
Ácido dimetilolpropiónico	201,0
Metacrilato de hidroxietilo	36,3
1,3-bis(2-hidroxietoxi) benceno	502,4
Hidroxitolueno butilado	3,35
Carga B	
Acrilato de butilo	807,9
Dimetacrilato de etilenglicol	12,6
Carga C	
Diisocianato de tolueno	1157,2
Carga D	
Acrilato de butilo	115,7
Carga E	
Agua	4395,7
Dimetiletanolamina	98,3
Etilendiamina	76,2
Dietanolamina	27,0
FOAMASTER® MO 2111 [1]	7,70
Carga F	
Agua	77,1
Hidroperóxido de t–butilo	3,85
Carga G	
Agua	533,4
Sulfato de amonio ferroso	0,039
Metabisulfito de sodio	3,42
Dimetiletanolamina	2,4
Carga H	
Agua	15,9
PROXEL® GXL [2]	8,0

[1] Un antiespumante, disponible comercialmente de BASF Corporation.
[2] Un conservante, disponible comercialmente de Arch Chemicals.

La carga A se añadió a un matraz con parte inferior redonda de cuatro bocas equipado con una sonda de temperatura electrónica, agitador mecánico, condensador, atmósfera de nitrógeno, y un manto calefactor. La carga A se agitó a 110 °C durante 30 minutos y luego se enfrió a 35 °C. Luego se añadió la carga B y la mezcla se ajustó a 91 °C. Se

añadió un tercio de la carga C durante 30 minutos y la mezcla se enfrió a 40 °C. Luego se añadió el resto de la Carga C durante veinte minutos. La carga D se usó para enjuagar el embudo de adición usado para la carga C. La mezcla de reacción se mantuvo a 85 °C durante 90 minutos.

La carga E se calentó en un matraz de cuatro bocas de 12 litros separado bajo una atmósfera de nitrógeno a 50 °C. A continuación, se añadieron 3,751 g del producto de reacción de las cargas A, B, C y D a la carga E durante un período de 20 minutos. La mezcla se enfrió a 45 °C y se estableció y mantuvo una atmósfera de nitrógeno en el matraz durante el resto de la reacción. Se añadió la carga F al matraz de reacción seguido de una adición de 30 minutos de la carga G. La temperatura se elevó exotérmicamente a 60 °C. Luego se añadió la carga H. La dispersión final tenía una viscosidad Brookfield de 225 centipoise, un índice de acidez de 8,8, un pH de 7,52 y un contenido no volátil del 43,2 %.

Ejemplo 3

Preparación de poliéster

Se preparó un poliéster de acuerdo con el Ejemplo A1 del documento EP 1,454,971 B1 como sigue: En un reactor equipado con un agitador, un separador de agua y una unidad de control de la temperatura, los siguientes componentes se mezclaron y calentaron a 185 °C: 1732 gramos de TERATHANE® (politetrametilen éter glicol que tiene un peso molecular promedio en número de 650 g/mol, disponible comercialmente de DuPont), y 307 gramos de anhídrido trimelítico. Al alcanzar un contenido de grupo carboxilo de 0,713 mmol/g (índice de acidez = 40 mg de KOH/g), la temperatura de reacción se reduce a 175 °C. La reacción continúa hasta alcanzar un contenido de grupo carboxilo de 0,535 mmol/g (índice de acidez = 30 mg de KOH/g). La viscosidad Gardner-Holdt de la solución de resina al 60 % de resistencia en butoxietanol fue V. Después de enfriar, el poliéster fundido a 85 °C, se añadieron 552 gramos de una solución acuosa de dimetiletanolamina al 10 % seguido de 2390 gramos de agua desionizada. Se formó una dispersión finamente dividida que tenía un contenido no volátil del 40 % y un índice de acidez de 29 mg de KOH/g.

Ejemplo 4

Preparación de un poliuretano con funcionalidad hidrazida

Parte A: Primero se preparó un poliuretano con funcionalidad isocianato que carga los siguientes componentes en un matraz con parte inferior redonda de cuatro bocas equipado con un termopar, un agitador mecánico y un condensador: 209 gramos de metiletilcetona (MEK), 497,7 gramos de FOMREZ® 66-56 (poliéster poliol lineal saturado terminado en hidroxilo, disponible comercialmente de Chemtura), 75 gramos de ácido dimetilolpropiónico (DMPA) y 3,6 gramos de trietilamina. La mezcla se calentó a 50 °C y se mantuvo durante 15 minutos. A continuación, se cargaron 333 gramos de diisocianato de isoforona en el matraz durante 10 minutos y se mezclaron durante 15 minutos. Después de mezclar, se cargaron en el matraz 40 gramos de MEK y 1,5 gramos de dilaurato de dibutilestaño (DBTDL) y se observó una exotermia inmediata. Después de disminuir la exotermia, la mezcla se calentó a 90 °C y se mantuvo durante 60 minutos. El peso equivalente de NCO se midió en 899. La mezcla resultante se mantuvo a 60 °C antes de dispersarse en agua.

Parte B: Se preparó una dispersión acuosa de poliuretanos funcionales de hidrazida que carga los siguientes componentes en un matraz con parte inferior redonda de cuatro bocas equipado con un termopar, un agitador mecánico y un condensador a temperatura ambiente: 2200 gramos de agua desionizada, 47 gramos de dimetiletanolamina, y 150 gramos de dihidrazida de ácido adípico. A continuación, se dispersaron en el matraz 1100 gramos del poliuretano con funcionalidad isocianato preparado en la Parte A durante 20 minutos. Luego, la mezcla se calentó hasta 60 °C y se mezcló durante 30 minutos adicionales. Se aplicó vacío para eliminar 290 gramos de MEK y agua. Después de enfriar a 40 °C, se cargaron 1,0 gramo de FOAMKILL® 649 (antiespumante sin silicona, disponible comercialmente de Crucible Chemical Company), 13 gramos de ACTICIDE® MBS (microbicida formado por una mezcla de 1,2-bencisotiazolin-3-ona y 2-metil-4-isotiazolin-3-ona, disponible comercialmente de Thor GmbH) y 30 gramos de agua desionizada y se mezclaron durante 15 minutos adicionales. La dispersión resultante se filtró a través de una bolsa de 10 µm. La dispersión final tenía un contenido no volátil del 34,7 %.

Ejemplo 5

Preparación de una dispersión de acrílico-poliuretano con funcionalidad hidrazida

Parte A: Primero se preparó un poliuretano con funcionalidad isocianato que carga los siguientes componentes en un matraz con parte inferior redonda de cuatro bocas equipado con un termopar, un agitador mecánico y un condensador: 313 gramos de metiletilcetona (MEK), 746,6 gramos de FOMREZ® 66-56 (poliéster poliol lineal saturado terminado en hidroxilo, disponible comercialmente de Chemtura), 112 gramos de ácido dimetilolpropiónico (DMPA) y 5,4 gramos de trietilamina. La mezcla se calentó a 50 °C y se mantuvo durante 15 minutos. A continuación, se cargaron 500 gramos de diisocianato de isoforona en el matraz durante 10 minutos y se mezclaron durante 15 minutos. Después de mezclar, se cargaron en el matraz 45 gramos de MEK y 2,25 gramos de dilaurato de dibutilestaño (DBTDL) y se observó una exotermia inmediata. Después de disminuir la exotermia, la mezcla se calentó a 90 °C y se mantuvo

durante 60 minutos. El peso equivalente de NCO se midió en 940. La mezcla resultante se mantuvo a 60 °C antes de dispersarse en agua.

Parte B: Se preparó una dispersión acuosa de poliuretanos funcionales de hidrazida que carga los siguientes componentes en un matraz con parte inferior redonda de cuatro bocas equipado con un termopar, un agitador mecánico y un condensador a temperatura ambiente: 1800 gramos de agua desionizada, 70,5 gramos de dimetil etanolamina, y 110 gramos de hidracina al 35 %. A continuación, se dispersaron en el matraz 1650 gramos del poliuretano con funcionalidad isocianato preparado en la Parte A durante 20 minutos. Luego, la mezcla se calentó hasta 60 °C y se mezcló durante 30 minutos adicionales. Se aplicó vacío para eliminar 500 gramos de MEK y agua. Después de enfriar a 40 °C, se cargaron 0,3 gramos de FOAMKILL® 649 (antiespumante sin silicona, disponible comercialmente de Crucible Chemical Company), 6 gramos de ACTICIDE® MBS (microbicida formado a partir de una mezcla de 1,2-bencisotiazolin-3-ona y 2-metil-4-isotiazolin-3-ona, disponible comercialmente de Thor GmbH), y 45 gramos de agua desionizada y se mezclaron durante 15 minutos adicionales. La dispersión resultante se filtró a través de una bolsa de filtro de 10 µm. La dispersión final tenía un contenido de sólidos del 41,2 %.

Ejemplo 6

Preparación de un poliéster con funcionalidad epoxi.

Se preparó un poliéster con funcionalidad epoxi a partir de los componentes enumerados en la Tabla 4.

Tabla 4

Componente	Cantidad (gramos)
Carga A	
MHHPA[3]	948
EPON™ 828 [4]	4054,7
Carga B	
Capa™ 2077A[5]	2064,0
Carga C	
EPON™ 828 [4]	395,9
Trifenilfosfina	46,4

[3] MHHPA es anhídrido metilhexahidroftálico, disponible comercialmente de Dixie Chemical.

[4] Resina epoxi líquida derivada de bisfenol A/epiclorhidrina difuncional, disponible comercialmente de HEXION SPECIALTY CHEMICALS.

[5] Policaprolactona poliéster diol, disponible comercialmente de Perstorp.

La carga A se añadió a una caldera de 4 bocas y 12 litros equipada con una paleta agitadora de acero inoxidable accionada por motor, un condensador enfriado por agua, una manta de nitrógeno y una manta calefactora con un termómetro conectado a través de un dispositivo de control de retroalimentación de temperatura. El contenido del matraz se calentó a 90 °C y se mantuvo durante 30 minutos. Se añadió la carga B y la mezcla de reacción se mantuvo a 90 °C durante 30 minutos. Luego se añadió la carga C y la mezcla se calentó a 120 °C después de la exotermia. Luego, la mezcla de reacción se mantuvo a 120 °C hasta que el índice de acidez fue de menos de 2 mg de KOH/g, según se determinó con un valorador automático Metrohm 798 MPT Titrino de acuerdo con ASTM D 4662-15 y ASTM E 1899-16.

A continuación se enfrió la temperatura de reacción a 80 °C y se vertió la resina del matraz. El equivalente epoxi del poliéster con funcionalidad epoxi resultante fue 424 g/eq, y el peso molecular promedio en peso fue 3670 g/mol.

Ejemplo 7

Preparación de un poliéster con funcionalidad epoxi.

Se preparó un poliéster con funcionalidad epoxi a partir de los componentes enumerados en la Tabla 5.

Tabla 5

Componente	Cantidad (gramos)
Carga A	
MHHPA[3]	1038,6
EPON™ 828 [4]	4439,3
Carga B	

Capa™ 4101[6]	1589,1
Carga C	
EPON™ 828 [4]	433,5
Trifenilfosfina	43,6

[6] Poliol tetrafuncional terminado con grupos hidroxilo primarios, disponible comercialmente de Perstorp.

La carga A se añadió a una caldera de 4 bocas y 12 litros equipada con una paleta agitadora de acero inoxidable accionada por motor, un condensador enfriado por agua, una manta de nitrógeno y una manta calefactora con un termómetro conectado a través de un dispositivo de control de retroalimentación de temperatura. El contenido del matraz se calentó a 90 °C y se mantuvo durante 30 minutos. Se añadió la carga B y la mezcla de reacción se mantuvo a 90 °C durante 30 minutos. Luego se añadió la carga C y la mezcla se calentó a 120 °C después de la exotermia. Luego, la mezcla de reacción se mantuvo a 120 °C hasta que el índice de acidez fue menos de 2 mg de KOH/g, según se determinó mediante valoración. La temperatura de reacción se enfrió a 80 °C y la resina se vertió del matraz. El equivalente epoxi del poliéster con funcionalidad epoxi resultante fue 412 g/eq, y el peso molecular promedio en peso fue 18 741 g/mol.

Ejemplo 8

Preparación de una mezcla de promotores de adhesión

Se preparó una mezcla de promotores de adhesión a partir de los componentes enumerados en la Tabla 6.

Tabla 6

Componente	Cantidad (gramos)	Peso equivalente (g/eq)	Equivalencia de epoxi	Tiol Equivalencia
Kane Ace MX-153 [7]	26,5	270	0,098	0,0
Resina del Ejemplo 6	4,2	423	0,010	0,0
Resina del Ejemplo 7	4,9	410	0,012	0,0
THIOCURE® PETMP [8]	13,8	127	0,0	0,109

[7] Una dispersión de caucho de poli(butadieno) de núcleo-envoltura (33 % de caucho en peso) en resina epoxi líquida no modificada en base al bisfenol-A, disponible comercialmente de Kaneka Texas Corporation.

[8] Tetra(3-mercaptopropionato) de pentaeritritol, disponible comercialmente de BRUNO BOCK Chemische Fabrik GmbH & Co. KG.

La mezcla de promotores de adhesión se preparó al combinar los componentes enumerados en la Tabla 6 en un contenedor de tamaño apropiado y al mezclar los componentes durante el período de tiempo apropiado.

Ejemplos 9-10

Preparación y evaluación de composiciones de recubrimiento

Se prepararon las composiciones de recubrimiento con los materiales descritos anteriormente como se muestra en la Tabla 7.

Tabla 7

Ejemplo	PUD[9]	Hidrazida[10]	Poliéster[11]	Adhesión Mezcla[2]	Politioéter[13]
Comparativo Ejemplo 9	87,3 g	5,6 g	7,1 g	3 g	0 g
Ejemplo 10	75,9 g	5,6 g	7,1 g	3 g	5 g

[9]La dispersión de acrílico-poliuretano preparada en el Ejemplo 2.
[10]La dispersión de acrílico-poliuretano con funcionalidad hidrazida preparada en el Ejemplo 5.
[11]El poliéster preparado en el Ejemplo 3.
[12]La mezcla de promotores de adhesión preparada en el Ejemplo 8.
[13]El politioéter preparado de acuerdo con el Ejemplo 1 de la patente de Estados Unidos núm. 5,912,319.

Las composiciones de recubrimiento de los ejemplos 9-10 se prepararon al combinar los componentes enumerados en la Tabla 7 junto con 3,8 g de CARBODILITE® V-02-L2 (reticulante de carbodiimida a base de agua, disponible comercialmente de Nisshinbo Chemical, Inc.), 2,5 g de negro de humo y 2,1 g de CYMEL® 385 (una resina de melamina con alto contenido de imino metilada a base de agua, disponible comercialmente de Allnex) en un

contenedor de tamaño apropiado durante 15 minutos. Luego se dejó reposar (equilibrar) cada mezcla durante toda la noche (aproximadamente de 12 a 16 horas) para formar una composición de recubrimiento.

Después de preparar las composiciones de recubrimiento, se prepararon películas de recubrimiento libres mediante el pesado de 2,5 gramos de cada composición en una cubeta de aluminio o silicona. Las composiciones se evaporaron durante toda la noche en condiciones ambientales, se deshidrataron durante 10 minutos a 49 °C y luego se curaron durante 30 minutos a 82 °C.

El módulo de almacenamiento de cada película de recubrimiento libre a -40 °C se determinó mediante análisis mecánico dinámico mediante el uso de un modelo QA800 Dynamic Mechanical Analysis fabricado por TA Instruments (New Castle, Delaware) mediante el uso de los siguientes parámetros: modo: película de tensión, deformación: 1 %, frecuencia: 1 Hz, fuerza de sujeción: 20 cNm, ciclo de temperatura: -70 °C a 175 °C, velocidad de calentamiento: 3 °C/min, dimensiones de la muestra: 10,0 de longitud x ~ 6,5 de ancho (mm). También se ensayó la permeabilidad al oxígeno de las películas de recubrimiento libre con un sistema de prueba OX-TRAN® 1/50 (disponible comercialmente de Mocon Inc.) a 23 °C y 50 % de humedad relativa de acuerdo con el método ASTM F1927-14. Los resultados de la prueba se muestran en la Tabla 8.

Tabla 8

Composición para formar una película de recubrimiento.	Permeabilidad ($cc \cdot mm/m^2 \cdot day \cdot atm$)	Módulos de almacenamiento (MPa)
Ejemplo comparativo 9	9	2749
Ejemplo 10	13	2346

Como se muestra en la Tabla 8, las películas de recubrimiento libre de los Ejemplos 9-10 exhibieron ambas buena permeabilidad al oxígeno, mientras que la película de recubrimiento libre del Ejemplo 10 exhibió un mejor módulo de almacenamiento en comparación con el Ejemplo Comparativo 9 que se formó a partir de una composición que no incluye un politioéter.

REIVINDICACIONES

1. Una composición de recubrimiento que comprende:

(a) partículas de núcleo-envoltura que comprenden un núcleo polimérico al menos parcialmente encapsulado en una envoltura polimérica, en donde la envoltura polimérica comprende: (i) un segmento de barrera que comprende grupos aromáticos; y enlaces de uretano, enlaces de urea o una de sus combinaciones; y (ii) un segmento elastomérico que es diferente de (i), y en donde la envoltura polimérica se une covalentemente a al menos una porción del núcleo polimérico;
(b) un polímero de politioéter que comprende enlaces tioéter y grupos funcionales mercapto; y
(c) un promotor de adhesión que comprende al menos un polímero que es diferente de (a) y (b),

en donde el polímero de politioéter de (b) está presente en una cantidad de 2 a 50 % en peso, en base al peso total de sólidos de la composición de recubrimiento.

2. La composición de recubrimiento de acuerdo con la reivindicación 1, en donde el polímero de politioéter de (b) comprende al menos 2 grupos funcionales mercapto por cadena polimérica.

3. La composición de recubrimiento de acuerdo con las reivindicaciones 1 o 2, en donde el polímero de politioéter de (b) comprende un peso molecular promedio en peso de al menos 3000 g/mol.

4. La composición de recubrimiento de cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, en donde el polímero de politioéter de (b) que comprende además enlaces éter.

5. La composición de recubrimiento de cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, en donde al menos una porción del núcleo polimérico de las partículas de núcleo-envoltura de (a) comprende un polímero de adición formado a partir de monómeros (met)acrílicos, monómeros vinílicos o sus combinaciones.

6. La composición de recubrimiento de cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, en donde el segmento de barrera comprende al menos 30 % en peso de la envoltura polimérica de (a) en base al peso total de sólidos de la envoltura polimérica.

7. La composición de recubrimiento de cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, en donde el promotor de adhesión de (c) comprende: al menos un polímero con funcionalidad epoxi y un reticulante con funcionalidad tiol reactivo con el polímero con funcionalidad epoxi; y/o un componente con funcionalidad hidrazida.

8. La composición de recubrimiento de acuerdo con la reivindicación 7, en donde el al menos un polímero con funcionalidad epoxi del promotor de adhesión de (c) comprende: (1) un polímero que comprende grupos aromáticos, grupos hidroxilo y dos o más grupos epoxi por molécula; (2) un polímero con funcionalidad epoxi mezclado con partículas de caucho de núcleo-envoltura; o una combinación de (1) y (2).

9. La composición de recubrimiento de acuerdo con las reivindicaciones 7 u 8, en donde el al menos un polímero con funcionalidad epoxi del promotor de adhesión de (c) comprende al menos dos de los siguientes: (1) un polímero que comprende grupos aromáticos, grupos hidroxilo y dos grupos epoxi por molécula; (2) un polímero que comprende grupos aromáticos, grupos hidroxilo y más de dos grupos epoxi por molécula; y (3) un polímero con funcionalidad epoxi mezclado con partículas de caucho de núcleo-envoltura.

10. La composición de recubrimiento de acuerdo con la reivindicación 7, en donde el componente con funcionalidad hidrazida comprende un material polimérico que comprende dos o más grupos funcionales hidrazida por molécula.

11. La composición de recubrimiento de acuerdo con la reivindicación 10, en donde el material polimérico que tiene funcionalidad hidrazida comprende partículas de núcleo-envoltura presentes en la composición de recubrimiento, las partículas de núcleo-envoltura comprenden (1) un núcleo polimérico encapsulado al menos parcialmente en (2) una envoltura polimérica que comprende grupos funcionales hidrazida, en donde el núcleo polimérico se une covalentemente a al menos una porción de la envoltura polimérica.

12. La composición de recubrimiento de cualquiera de las reivindicaciones 7 a 11, en donde el promotor de adhesión de (c) comprende tanto el al menos un polímero con funcionalidad epoxi como el reticulante con funcionalidad tiol, como el componente con funcionalidad hidrazida.

13. La composición de recubrimiento de cualquiera de las reivindicaciones 1 a 12, en donde, cuando la composición de recubrimiento se cura para formar un recubrimiento, el recubrimiento tiene un alargamiento a la rotura de al menos 25 % a -40 °C según se determina mediante la prueba de alargamiento a la rotura.

14. Un sustrato recubierto al menos parcialmente con un recubrimiento formado a partir de la composición de recubrimiento de cualquiera de las reivindicaciones 1 a 13.

15. El sustrato de acuerdo con la reivindicación 14, en donde el sustrato comprende un neumático.