



19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 286 512**

51 Int. Cl.:
C09D 157/12 (2006.01)
C09D 151/00 (2006.01)
C09D 17/00 (2006.01)
C09D 201/02 (2006.01)
C09D 5/00 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Número de solicitud europea: **03814034 .9**
86 Fecha de presentación : **12.12.2003**
87 Número de publicación de la solicitud: **1578876**
87 Fecha de publicación de la solicitud: **28.09.2005**

54 Título: **Dispersiones pigmentarias para recubrimientos soportados en disolvente con reología mejorada.**

30 Prioridad: **16.12.2002 US 320242**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
01.12.2007

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
01.12.2007

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

72 Inventor/es: **Piro, Bonnie, D. y**
Rohrbacher, Frank

74 Agente: **Torner Lasalle, Elisabet**

ES 2 286 512 T3

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

DESCRIPCIÓN

Dispersiones pigmentarias para recubrimientos soportados en disolvente con reología mejorada.

5 Ámbito de la invención

Esta invención se refiere a las composiciones de recubrimiento soportadas en disolvente y pigmentadas que son útiles para efectuar el acabado del exterior de los automóviles y camiones, y en particular a las dispersiones pigmentarias líquidas soportadas en disolvente que están destinadas a ser usadas en dichas composiciones de recubrimiento con reología mejorada para facilitar la fabricación y la aplicación de la pintura mediante pulverización.

Antecedentes de la invención

Las dispersiones pigmentarias líquidas son muy usadas para hacer pinturas soportadas en disolvente y pigmentadas o coloreadas para el exterior de los automóviles y camiones. El acabado más preferido que se usa en la actualidad en los automóviles y camiones es un acabado que consta de una capa de color y una capa transparente y en el cual se aplica un recubrimiento transparente sobre la capa base o capa de color pigmentada para proporcionar protección a la capa de color y mejorar el aspecto del acabado en su conjunto, y en particular el brillo y la nitidez de imagen. Es perfectamente sabido que los pigmentos que se usan tienen que ser molidos hasta un pequeño tamaño de partículas y dispersados en un líquido para su uso en pinturas. El pigmento finamente molido, que es necesario para el color y el aspecto, tiene tendencia a aglutinarse, lo cual redundaría en la obtención de pinturas que presentan un mal desarrollo del color y un aspecto no uniforme. Es también perfectamente sabido que la reología de tales dispersiones pigmentarias tiene un muy marcado efecto en la viscosidad de pulverización de la pintura y en el aspecto final de la película de pintura. Una de las principales causas de preocupación es la de que si la reología no es mantenida a los niveles correctos, no se logra el deseado aspecto de la pintura.

Éste es un problema perfectamente conocido. Los intentos de resolver este problema en el pasado han incluido el uso de dispersantes poliméricos para pigmentos, y en especial de dispersantes poliméricos que contienen grupos amonio cuaternario, para estabilizar las partículas de pigmento finamente molidas. En general tales sistemas estabilizan con éxito las partículas, pero no se ha logrado con uniformidad un correcto control de la reología. Otra solución que otros han adoptado anteriormente es la de reducir las cargas de pigmentos en la pintura. Si bien la viscosidad de pulverización puede ser mantenida a los niveles deseados usando este enfoque, esta técnica conduce a la obtención de pinturas con menor poder cubriente que requieren una aplicación por pulverización a razón de mayores espesores de película para lograr el color y efecto deseado, lo cual consume tiempo y resulta caro.

En consecuencia, sigue habiendo necesidad de contar con dispersiones pigmentarias en las que la reología de la dispersión pueda ser mantenida a los niveles deseados a lo largo de toda la duración de conservación de la pintura.

40 Breve exposición de la invención

La presente invención aporta dispersiones pigmentarias que tienen una reología mejorada y están en particular adaptadas para ser usadas en las pinturas pigmentadas soportadas en disolvente que son útiles para acabar el exterior de los automóviles y camiones, comprendiendo la dispersión pigmentaria:

- 45 (a) un dispersante copolímero para pigmentos que tiene al menos un grupo funcional amonio cuaternario;
- (b) un pigmento que tiene un pH de menos de 7,0; y
- 50 (c) un soporte líquido orgánico.

La invención se basa en el descubrimiento de que la reología de las dispersiones pigmentarias formadas usando dispersantes que contienen grupos amonio cuaternario es altamente sensible al pH del pigmento. En consecuencia, la reología de la dispersión puede ser mantenida a los niveles deseados seleccionando apropiados pigmentos que tengan el requerido nivel de pH.

La invención también incluye un método para controlar la reología de las dispersiones pigmentarias que contienen dispersantes copolímeros que llevan grupos amonio cuaternario.

También forman parte de esta invención composiciones de pintura soportada en disolvente que contienen una dispersión pigmentaria según la composición anteriormente indicada, un proceso para recubrir un sustrato con la susodicha composición de pintura, y un sustrato que tiene adherido al mismo un recubrimiento según la composición anteriormente indicada.

Las dispersiones pigmentarias de esta invención son particularmente útiles para formar composiciones de capa base o capa de color soportada en disolvente para acabados de capa de color/capa transparente para automóviles y camiones.

Descripción detallada de la invención

Las dispersiones pigmentarias de esta invención son particularmente adecuadas para formar composiciones de pintura pigmentada soportada en disolvente en general, y composiciones de pintura pigmentada y soportada en disolvente de las que se usan para acabar el exterior de los automóviles y camiones en particular. Las dispersiones pigmentarias están adaptadas para presentar una reología mejorada para facilitar la aplicación de la pintura por pulverización.

La expresión “reología mejorada” significa que la viscosidad a bajo cizallamiento de la dispersión seguirá siendo significativamente más baja con pigmentos ácidos en comparación con los pigmentos no ácidos a lo largo de toda la duración de la dispersión. Preferiblemente, la viscosidad a bajo cizallamiento de la dispersión de la presente invención se mantendrá a lo largo de su duración a un nivel inferior al de aproximadamente 10.000 cps (centipoises), y preferiblemente a un nivel inferior al de aproximadamente 1.500 cps, al ser medida en un viscosímetro Brookfield usando un husillo del N° 2 a 20 rpm a 25°C. También pueden usarse otros reómetros. Como apreciarán los expertos en la materia, el centipoise como unidad de medida para la viscosidad es equivalente al mPas (milipascal segundo) en unidades SI (unidades SI = unidades del Sistema Internacional de Unidades). La expresión “bajo cizallamiento” significa que la velocidad de cizallamiento está preferiblemente situada dentro de la gama de valores que va desde 0,01 hasta 100 seg.⁻¹.

El Dispersante Copolímero

Los dispersantes que se usan en esta invención constan de dispersantes copolímeros para pigmentos que tienen al menos un grupo funcional amonio cuaternario. Los dispersantes copolímeros que se usan en esta invención son copolímeros que son solubles o al menos parcialmente solubles en el medio orgánico de la composición. Los más preferidos son los dispersantes de copolímero acrílico. Tales copolímeros generalmente incluyen al menos un segmento adsorbedor del pigmento que como tal segmento contiene al menos un grupo funcional amonio cuaternario, y al menos un segmento estabilizador. Sin pretender que ésta sea la única teoría válida, se piensa que los segmentos adsorbedores operan en parte llevando a cabo la unión con el pigmento apropiado, mientras que los segmentos estabilizadores operan en parte dispersando el pigmento en el medio orgánico líquido.

El segmento adsorbedor preferiblemente se compone de monómeros etilénicamente insaturados polimerizados, y primariamente de monómeros de acrilato y metacrilato polimerizados como los que se enumeran más adelante, y también contiene (preferiblemente hasta poco más o menos un 40% en peso, sobre la base del peso total del segmento adsorbedor) de monómeros etilénicamente insaturados polimerizados que tienen los deseados grupos amonio cuaternario y acrecientan la fuerza de fijación del pigmento, o monómeros etilénicamente insaturados tales como monómeros que contienen grupos amino y pueden ser convertidos en grupos amonio cuaternario. Los grupos amonio cuaternario van particularmente bien para dispersar pigmentos con grupos ácidos, produciendo sin embargo dispersiones de relativamente baja viscosidad, como aquí se desea.

Los monómeros adecuados que pueden ser usados para formar el segmento adsorbedor incluyen, aunque sin quedar limitados a los mismos, a los (met)acrilatos de alquilo que tienen 1-12 átomos de carbono en el grupo alquilo, tales como el acrilato de metilo, el acrilato de etilo, el acrilato de propilo, el acrilato de isopropilo, el acrilato de butilo, el acrilato de pentilo, el acrilato de hexilo, el acrilato de 2-etilhexilo, el acrilato de nonilo, el acrilato de laurilo, el metacrilato de metilo, el metacrilato de etilo, el metacrilato de propilo, el metacrilato de isopropilo, el metacrilato de butilo, el metacrilato de pentilo, el metacrilato de hexilo, el metacrilato de 2-etilhexilo, el metacrilato de nonilo, el metacrilato de laurilo y compuestos similares, y cualesquiera mezclas de los mismos. Pueden también usarse (met)acrilatos cicloalifáticos tales como el (met)acrilato de ciclohexilo, el (met)acrilato de trimetilciclohexilo, el (met)acrilato de isobutilciclohexilo, el (met)acrilato de isobornilo y compuestos similares. Pueden también usarse (met)acrilatos aromáticos tales como el (met)acrilato de bencilo, el (met)acrilato de naftilo, el (met)acrilato de fenoxietilo y compuestos similares, y mezclas de los mismos. Otros monómeros polimerizables que pueden ser usados son los monómeros de estireno, alfa-metilestireno, (met)acrilamida y (met)acrilonitrilo.

Hay una serie de técnicas que pueden ser usadas para formar los grupos amonio cuaternario en el segmento adsorbedor. Sin embargo, aquí se usan preferiblemente monómeros aminofuncionales para formar los grupos funcionales amonio cuaternario. La concentración de los grupos amonio cuaternario puede variar de caso en caso en dependencia del deseado grado de anclaje del pigmento que se requiera para la aplicación de uso final de que se trate. En general, la concentración del grupo de anclaje del pigmento en el copolímero dispersante deberá ser al menos de aproximadamente un 1% en peso, sobre la base del peso total del copolímero. A concentraciones más bajas, la interacción con el pigmento puede no ser suficiente para evitar la floculación, particularmente en los disolventes más polares. La concentración preferida está situada entre aproximadamente un 2 y un 30% en peso. Sin embargo, a concentraciones más altas, y en general a concentraciones de más de un 20% en peso, los disolventes de baja polaridad pueden no ser disolventes satisfactorios para los dispersantes.

Estos grupos de anclaje pueden ser y preferiblemente son unidos al copolímero poniendo a los grupos funcionales amina terciaria incorporados en el segmento adsorbedor en contacto con un agente alquilante. La alquilación total deberá ser de al menos aproximadamente un 30% de las mitades amina terciaria, preferiblemente de al menos aproximadamente un 50%, y con la máxima preferencia de un 100% o de un porcentaje tan cercano al del 100% como sea razonable para evitar un exceso de agente alquilante. En los casos en los que la amina terciaria no es al-

quilada, se prevé que la amina terciaria que no ha reaccionado pueda también proporcionar cierta estabilización a las partículas de pigmento. Es perfectamente conocida la síntesis de copolímeros en la cual uno de los segmentos producidos contiene funcionalidad de amina terciaria. Por ejemplo, la funcionalidad de amina terciaria puede ser obtenida mediante la polimerización directa de monómeros etilénicamente insaturados que contengan grupos amina terciaria colgantes. Se prefieren en general los monómeros acrílicos. Los monómeros preferidos incluyen el acrilato de N,N-dimetilaminoetilo, el metacrilato de N,N-dimetilaminoetilo, el acrilato de N,N-dietilaminoetilo, el metacrilato de N,N-dietilaminoetilo, el metacrilato de N-t-butilaminoetilo, el acrilato de 2-N-morfolinoetilo, el metacrilato de 2-N-morfolinoetilo, y monómeros similares. Pueden también usarse monómeros vinílicos tales como 4-dimetilaminoestireno, 2-vinilpiridina, 4-vinilpiridina y monómeros similares. Estas unidades precursoras catiónicas son preferiblemente llevadas al estado cuaternario tras la formación de la estructura básica del copolímero poniendo a la unidad precursora catiónica en contacto con agentes de alquilación convencionales tales como halogenuros de aralquilo, halogenuros de alquilo, sulfonato de alquiltolueno o halogenuros de fosfatos de trialquilo. Los agentes de alquilación que han resultado ser particularmente satisfactorios incluyen el cloruro de bencilo, el sulfonato de metiltolueno y el sulfato de dimetilo.

Resultarán obvias para los expertos en la materia otras posibilidades para unir los susodichos grupos de anclaje de amonio cuaternario al copolímero dispersante.

Como se ha indicado anteriormente, el segmento estabilizador es preferiblemente soluble en el medio de soporte orgánico seleccionado de la composición, y se compone por consiguiente primariamente de monómeros etilénicamente insaturados polimerizados. Pueden también usarse en el segmento estabilizador cualesquiera de los monómeros que han sido enumerados anteriormente para su uso en el segmento de anclaje. Se prefieren en general los acrilatos y metacrilatos.

Además de los grupos amonio cuaternario, el dispersante copolímero puede también incluir otros grupos funcionales en cualquiera de los miembros del grupo que consta del segmento estabilizador y del segmento adsorbedor o bien en ambos. Por ejemplo, pueden ser copolimerizados en la parte estabilizadora monómeros etilénicamente insaturados con grupos reticulables, tales como grupos hidroxilo, siempre que los mismos sean usados a una concentración que no haga que cambien drásticamente las propiedades de solubilidad de la parte estabilizadora en el medio de soporte orgánico seleccionado. Estos grupos pueden estar destinados a reaccionar con componentes pelculígenos presentes en la composición de pintura y permitir que el dispersante copolímero se convierta en una parte permanente de la estructura reticular de la película final en los sistemas reactivos, y a impedir así el deterioro de la película al ser la misma expuesta a la intemperie, como podría suceder si se tratase de un componente de la película que como tal componente no ha reaccionado. Los monómeros adecuados a efectos de reticulación incluyen monómeros de (met)acrilato de hidroxialquilo que tienen 1-4 átomos de carbono en el grupo alquilo (tales como el acrilato o metacrilato de hidroxietilo, el acrilato o metacrilato de hidroxipropilo y compuestos similares). En dependencia del proceso de polimerización, estos monómeros junto con los monómeros ácidos pueden tener que ser bloqueados con silano durante la polimerización para impedir las reacciones laterales, y ser luego desbloqueados mediante una reacción con alcohol o agua, como es perfectamente sabido en la técnica.

Los dispersantes de copolímero acrílico que son seleccionados ventajosamente en la puesta en práctica de la invención tienen un peso molecular medio en número (Mn) de aproximadamente 1.000 a aproximadamente 100.000 (y con preferencia de aproximadamente 2.000 a aproximadamente 40.000). El segmento adsorbedor preferiblemente tiene un peso molecular medio en número (Mn) de aproximadamente 1.000 a aproximadamente 10.000 (y con preferencia de aproximadamente 1.000 a aproximadamente 5.000), y el segmento estabilizador tiene un peso molecular medio en número (Mn) de aproximadamente 1.000 a aproximadamente 15.000 (y con preferencia de aproximadamente 1.000 a aproximadamente 5.000). Los pesos moleculares más altos dan lugar a un incremento de la viscosidad de la dispersión pigmentaria resultante, en contra de lo deseado. Todos los pesos moleculares a los que aquí se alude están determinados por GPC (cromatografía de infiltración sobre gel) usando poliestireno como patrón.

La ubicación del segmento adsorbedor y del segmento estabilizador en el dispersante de polímero acrílico puede variar en dependencia de la estructura del dispersante de copolímero acrílico. Los dispersantes de polímero acrílico que se usan en la presente invención son copolímeros en bloques.

Un copolímero en bloques usado en la presente invención tiene una estructura dibloque AB. Al menos uno de los bloques A o B debe ser un segmento adsorbedor. Al menos uno de los bloques A o B debe ser un segmento estabilizador.

Los dispersantes de copolímero acrílico en bloques AB pueden ser ventajosamente preparados usando un proceso de polimerización por pasos tal como la polimerización aniónica por transferencia de grupo (GTP) que se describe en la Pat. U.S. Nº 4.508.880, Webster *et al.*, "Polímeros "vivos" y proceso para su preparación", la polimerización radicalica por transferencia de átomo (ATRP) que se describe en la Pat. U.S. Nº 6.462.125, White *et al.*, "Dispersiones pigmentarias que contienen dispersantes preparados mediante polimerización radicalica controlada y que tienen segmentos hidrofílicos e hidrofóbicos", y la transferencia por adición-fragmentación reversible de cadena (RAFT) que se describe en la Pat. U.S. Nº 6.271.340, Anderson *et al.*, "Método para controlar el peso molecular y la estructura de los polímeros". Los polímeros así producidos tienen un peso molecular y unos tamaños de bloque controlados con precisión y muy estrechas distribuciones del peso molecular.

Los copolímeros de esta invención que son así producidos son ampliamente compatibles con los de una variedad de polímeros peliculígenos que son convencionalmente usados en recubrimientos soportados en disolvente, y son en particular compatibles con los polímeros acrílicos que son convencionalmente usados en los recubrimientos del sector de la automoción, selectivamente adsorbidos por los pigmentos deseados, solubles en los de una amplia gama de disolventes, y no desplazados de las superficies de los pigmentos por los disolventes polares.

Además de con los dispersantes de copolímero acrílico, el método de esta invención puede también ser usado con otros dispersantes comercialmente disponibles. Pueden también usarse mezclas compatibles de cualesquiera de los dispersantes anteriormente mencionados.

La cantidad de dispersante copolímero que tiene al menos un grupo funcional amonio cuaternario está situada dentro de la gama de valores que va desde aproximadamente un 1 hasta un 50%, y preferiblemente desde un 2 hasta un 30% en peso de la composición de la dispersión líquida total. La estabilidad de dispersión de las partículas de pigmento se ve desfavorablemente afectada si son insuficientes los grupos amonio cuaternario que están presentes.

Cualesquiera de los dispersantes anteriormente mencionados podrían también ser usados en combinación con otros dispersantes compatibles.

El Pigmento

En el sentido en el que aquí se le utiliza, el vocablo "pigmento" significa un colorante insoluble. A fin de obtener las deseadas interacciones ácido-base con los dispersantes y la deseada reología de la dispersión, el pigmento de esta invención tiene que tener grupos ácidos en la superficie de la partícula de pigmento, es decir que el pigmento tiene que tener un $\text{pH} < 7,0$. Tales pigmentos son perfectamente conocidos en la técnica. Por ejemplo, todos los negros de carbón tienen complejos oxigenados quimiosorbidos, primariamente de naturaleza ácida, como p. ej. grupos carboxílicos, quinónicos, lactónicos o fenólicos, en sus superficies en varios grados en dependencia de las condiciones de fabricación. Estos grupos ácidos en la superficie del pigmento proporcionan sitios de unión para los dispersantes con el grupo amonio cuaternario. Son igualmente útiles en esta invención otros pigmentos con superficies ácidas donde ya sea el propio pigmento contiene grupos ácidos, o bien su superficie ha sido modificada por agentes que contienen grupos ácidos tales como grupos ácido sulfónico, fosfórico o carboxílico. Los ejemplos de pigmentos que pueden ser usados ventajosamente incluyen a los azopigmentos, la antraquinona, el tioíndigo, la oxazina, la quinacridona, las lacas colorantes y los viradores de colorantes ácidos, la ftalocianina de cobre y sus derivados, y varias mezclas y modificaciones de los mismos.

El Medio de Soporte Orgánico

El medio de soporte orgánico comprende un disolvente orgánico o una mezcla. La selección del disolvente orgánico depende de las exigencias de la aplicación de uso final específica de la que se trate, tales como las exigencias en materia de emisión de VOC (contenido de compuestos orgánicos volátiles), del pigmento seleccionado y del dispersante seleccionado. Los ejemplos representativos de disolventes orgánicos que son útiles aquí incluyen alcoholes tales como metanol, etanol, n-propanol e isopropanol; cetonas tales como acetona, butanona, pentanona, hexanona y metiletilcetona; ésteres alquílicos de los ácidos acético, propiónico, y butírico, tales como acetato de etilo, acetato de butilo y acetato de amilo; éteres tales como tetrahidrofurano, éter dietílico y éteres monoalquílicos y dialquílicos de etilenglicol y polietilenglicol tales como celosolves y carbitoles; y glicoles tales como etilenglicol y propilenglicol; y mezclas de los mismos.

La cantidad de medio de soporte orgánico está situada dentro de la gama de valores que va desde aproximadamente un 20 hasta un 90% en peso, sobre la base del peso total de la dispersión, y preferiblemente desde un 30 hasta un 60% en peso, sobre la base del peso total de la dispersión, y el resto está constituido por los sólidos totales. Como apreciarán los expertos en la materia, los sólidos totales incluyen el pigmento, el dispersante, los adyuvantes a la molienda y los otros componentes convencionales de un recubrimiento.

Preparación y Propiedades de la Dispersión

Para formar una dispersión pigmentaria o una base de molienda de esta invención, los pigmentos seleccionados son añadidos al dispersante copolímero en el disolvente orgánico o la mezcla habitual, y los pigmentos son luego dispersados usando técnicas convencionales tales como las de mezcla a alta velocidad, molienda en molino de bolas, molienda en molino de arena, molienda en moladora o molienda en molino de dos o tres rodillos por espacio de un periodo de tiempo de aproximadamente 5 minutos a 48 horas. Pueden ser también añadidos a la dispersión adyuvantes a la molienda convencionales tales como un polímero acrílico y los otros aditivos habituales para incrementar el contenido de sólidos y la viscosidad sin interferir en la interacción entre pigmento y dispersante. La dispersión pigmentaria resultante tiene una relación en peso de dispersante a pigmento (d/p) de aproximadamente 1/100 a 500/100, y preferiblemente de 2/100 a 200/100, y una viscosidad a bajo cizallamiento de menos de aproximadamente 10.000 cps, preferiblemente de 50-10.000 cps, y más preferiblemente de 100-1.500 cps según medición efectuada en un viscosímetro Brookfield según el procedimiento anteriormente definido.

ES 2 286 512 T3

Con las dispersiones de esta invención, que tienen en general baja viscosidad, puede hacerse fácilmente una pintura que presente una baja viscosidad en condiciones de alto cizallamiento como las que se dan en la pulverización. La pintura puede ser fácilmente bombeada por medio de un sistema robótico o una pistola de pulverización manual para producir las finas gotas de pintura líquida que producen una superficie lisa y dan lugar a un buen aspecto sobre el sustrato. La pintura también puede hacerse usando conocidos agentes reológicos para producir una deseada viscosidad a bajo cizallamiento para otras importantes propiedades de la pintura tales como la evitación del corrimiento.

Asimismo, se prefieren los polímeros estructurados a los polímeros aleatorios, puesto que el polímero estructurado es un excelente dispersante para los pigmentos seleccionados y la relación de polímero a pigmento o polímero que se dispersa es menor que la que se usa con los dispersantes convencionales.

Las Formulaciones de Pintura

Los recubrimientos soportados en disolvente en los cuales se usan las dispersiones pigmentarias de la presente invención habitualmente contienen otros componentes aglutinantes tales como polímeros de base acrílica, poliésteres o polioles de bajo peso molecular o mezclas de ellos y un agente reticulante tal como una resina de melamina, poliisocianato bloqueado, resinas epoxi, resinas de silano y poliisocianatos en un soporte orgánico. El recubrimiento puede contener adicionalmente un polímero aglutinante NAD (dispersión acrílica no acuosa). Estos polímeros forman dispersiones o soluciones estables en disolvente orgánico, típicamente en forma de polímero dispersado que tiene un diámetro medio de partícula de 10 nm a 1 micra, y preferiblemente de 20 a 400 nm. Las composiciones de recubrimiento contienen aproximadamente un 10-70%, y más típicamente un 15-50% en peso de aglutinante, y aproximadamente un 20-90%, y más típicamente un 40-70% en peso de un soporte líquido orgánico. Se preparan adecuados recubrimientos soportados en disolvente mezclando otros componentes útiles según las normales técnicas de formulación de pinturas.

Pueden también usarse en estas composiciones de recubrimiento otros polímeros aglutinantes peliculígenos tales como acrilouretanos, poliésteres y poliéster-uretanos, poliéteres y poliéter-uretanos que sean compatibles con la dispersión del polímero ramificado.

Las dispersiones pigmentarias de esta invención pueden ser usadas en composiciones de recubrimiento no activadas o activadas. Las composiciones activadas incluyen agentes reticulantes que habitualmente incluirán uno o varios poliisocianatos, melaminas o una combinación de los mismos.

Por ejemplo, para formar una composición activada que se reticule a elevadas temperaturas de estufado de aproximadamente 60°-180°C en un periodo de tiempo de aproximadamente 5-60 minutos, preferiblemente se añade de aproximadamente un 10 a un 40%, y preferiblemente de un 15 a un 30% en peso, sobre la base del peso del aglutinante, de un agente reticulante de melamina-formaldehído alquilado soluble en disolvente que tenga 1-4 átomos de carbono en el grupo alquilado.

Los agentes reticulantes de melamina son en general compuestos de melamina-formaldehído parcialmente alquilados y pueden ser monoméricos o poliméricos o bien mezclas de los mismos. Algunas de las melaminas monoméricas adecuadas incluyen melaminas de bajo peso molecular que contienen de promedio tres o más grupos metilol eterizados con un alcohol monohídrico de C₁ a C₅ tal como metanol, n-butanol o isobutanol por núcleo de triazina, y tienen un grado medio de condensación de hasta aproximadamente 2 y preferiblemente situado dentro de la gama de valores que va desde aproximadamente 1,1 hasta aproximadamente 1,8, y tienen una proporción de especies mononucleares de no menos de aproximadamente un 50 por ciento en peso. En contraste con ello, las melaminas poliméricas tienen un grado medio de condensación de más de 1,9.

Algunas de tales melaminas monoméricas adecuadas incluyen melaminas alquiladas tales como melaminas metiladas, butiladas e isobutiladas y mezclas de las mismas. Muchas de estas melaminas monoméricas adecuadas están a la venta en el mercado. Por ejemplo, la Cytec Industries Inc., de West Patterson, New Jersey, suministra la melamina llamada Cymel[®] 301 (con un grado de polimerización de 1,5, 95% de metilo y 5% de metilol) y las llamadas Cymel[®] 350 (con un grado de polimerización de 1,6, 84% de metilo y 16% de metilol), 303, 325, 327 y 370, que son todas ellas melaminas monoméricas. Las adecuadas melaminas poliméricas incluyen la melamina altamente amínica (parcialmente alquilada, -N, -H) conocida como Resimene[®] BMP5503 (peso molecular 690, polidispersidad de 1,98, 56% butilo, 44% amino), la cual es suministrada por la Solutia Inc., de St. Louis, Missouri, o la llamada Cymel[®] 1158, que es suministrada por la Cytec Industries Inc., de West Patterson, New Jersey. La Cytec Industries Inc. también suministra la Cymel[®] 1130 con un 80 por ciento de sólidos (con un grado de polimerización de 2,5) y la Cymel[®] 1133 (48% de metilo, 4% de metilol y 48% de butilo), que son ambas melaminas poliméricas.

Pueden también usarse para formar una composición activada de este tipo agentes reticulantes de poliisocianato. Los típicos poliisocianatos que se usan contienen de 2 a 10, preferiblemente de 2,5 a 8, y más preferiblemente de 3 a 5 funcionalidades isocianato. Generalmente, la relación de equivalentes de funcionalidades isocianato en el poliisocianato por equivalente de todos los grupos funcionales presentes en el componente reticulante va de 0,5/1 a 3,0/1, preferiblemente de 0,7/1 a 1,8/1, y más preferiblemente de 0,8/1 a 1,3/1.

ES 2 286 512 T3

Algunos poliisocianatos adecuados incluyen poliisocianatos aromáticos, alifáticos o cicloalifáticos, poliisocianatos trifuncionales y aductos isocianato-funcionales de un poliol e isocianatos difuncionales. Algunos de los poliisocianatos particulares incluyen diisocianatos tales como diisocianato de 1,6-hexametileno, diisocianato de isoforona, diisocianato de 4,4'-bifenileno, diisocianato de tolueno, diisocianato de biciclohexilo, diisocianato de tetrametileno-xileno, diisocianato de etiltileno, diisocianato de 1-metiltrimetileno, diisocianato de 1,3-fenileno, diisocianato de 1,5-naftaleno, bis-(4-isocianatociclohexil)-metano y 4,4'-diisocianatodifeniléter.

Algunos de los adecuados poliisocianatos trifuncionales incluyen triisocianato de trifenilmetano, triisocianato de 1,3,5-benceno y triisocianato de 2,4,6-tolueno. Son también adecuados trímeros de diisocianato tales como el trímero de diisocianato de hexametileno que es vendido con la marca de fábrica Desmodur[®]N-3390 por la Bayer Corporation de Pittsburgh, Pensilvania, y el trímero de diisocianato de isoforona. Son además también adecuados aductos trifuncionales de trioles y diisocianatos. Se prefieren los trímeros de diisocianatos, y son más preferidos los trímeros de diisocianatos de hexametileno e isoforona.

Si se desea, pueden también incluirse en las composiciones activadas catalizadores apropiados para acelerar el proceso de curado de una mezcla de la composición de recubrimiento lista para la aplicación.

Cuando las composiciones activadas incluyen melamina como agente reticulante, las mismas también incluyen preferiblemente una cantidad catalíticamente activa de uno o varios catalizadores ácidos para acelerar adicionalmente la reticulación de los componentes en el curado. En general, la cantidad catalíticamente activa del catalizador ácido en la composición de recubrimiento está situada dentro de la gama de valores que va desde aproximadamente un 0,1 por ciento hasta aproximadamente un 5 por ciento, preferiblemente está situada dentro de la gama de valores que va desde un 0,1 por ciento hasta un 2 por ciento, y más preferiblemente está situada dentro de la gama de valores que va desde un 0,5 por ciento hasta un 1,2 por ciento, estando todos éstos porcentajes en peso basados en el peso del aglutinante. Algunos adecuados catalizadores ácidos incluyen ácidos sulfónicos aromáticos tales como el ácido dodecibencenosulfónico, el ácido para-toluenosulfónico y el ácido dinonilnaftalenosulfónico, todos los cuales están no bloqueados o bloqueados con una amina tal como dimetiloxalidina y 2-amino-2-metil-1-propanol, n,n-dimietiletanolamina o una combinación de las mismas. Otros catalizadores ácidos que pueden ser usados son ácidos fuertes tales como ácidos fosfóricos, y más en particular fosfato de ácido fenílico, que pueden estar no bloqueados o bloqueados con una amina.

Cuando las composiciones activadas incluyen un poliisocianato como agente reticulante, la composición de recubrimiento preferiblemente incluye una cantidad catalíticamente activa de uno o varios catalizadores de estaño o amina terciaria para acelerar el proceso de curado. En general, la cantidad catalíticamente activa de catalizador en la composición de recubrimiento está situada dentro de la gama de valores que va desde aproximadamente un 0,001 por ciento hasta aproximadamente un 5 por ciento, preferiblemente está situada dentro de la gama de valores que va desde un 0,005 por ciento hasta un 2 por ciento, y más preferiblemente está situada dentro de la gama de valores que va desde un 0,01 por ciento hasta un 1 por ciento, estando todos éstos porcentajes en peso basados en el peso del aglutinante. Pueden usarse los de una amplia variedad de catalizadores, tales como compuestos de estaño, incluyendo el dilaurato de dibutilestaño y el diacetato de dibutilestaño; y aminas terciarias tales como trietilenodiamina. Estos catalizadores pueden ser usados en solitario o bien en conjunción con ácidos carboxílicos tales como el ácido acético. Es particularmente adecuado uno de los catalizadores que están disponibles comercialmente que es el catalizador de dilaurato de dibutilestaño que es vendido con la marca de fábrica Fastcat[®] 4202 por la Elf-Atochem North American, Inc. de Philadelphia, Pennsylvania.

Para facilitar la fabricación y la aplicación de las composiciones de recubrimiento que se hacen con las dispersiones de la presente invención, se utiliza un disolvente orgánico que es asimismo compatible con los componentes de la composición de pintura.

Adicionalmente, la composición de recubrimiento en la que se utiliza la dispersión de la presente invención puede contener una variedad de otros ingredientes opcionales entre los que se incluyen cargas, plastificantes, antioxidantes, agentes superficiales y agentes de control de la fluencia.

Para mejorar la resistencia a la intemperie de un acabado hecho a base de tales composiciones de recubrimiento, puede añadirse un fotoestabilizador ultravioleta o una combinación de fotoestabilizadores ultravioleta en una cantidad de aproximadamente un 0,1-5% en peso, sobre la base del peso del aglutinante. El estabilizador puede ser añadido por ejemplo a una dispersión de esta invención que contenga pigmentos, o bien puede ser añadido directamente a la composición de recubrimiento. Tales estabilizadores incluyen absorbedores de la luz ultravioleta, protectores contra la luz ultravioleta, atenuadores de la luz ultravioleta y específicos fotoestabilizadores de amina impedida. Puede ser también añadido un antioxidante, en una cantidad de aproximadamente un 0,1-5% en peso, sobre la base del peso del aglutinante.

Los típicos fotoestabilizadores ultravioleta que son útiles incluyen benzofenonas, triazoles, triazinas, benzoatos, aminas impedidas y mezclas de los mismos. Están descritos ejemplos específicos de estabilizadores ultravioleta en la Pat. U.S. N^o 4.591.533, toda la descripción de la cual queda incorporada a la presente por referencia.

ES 2 286 512 T3

Una composición de recubrimiento de este tipo puede también incluir aditivos de formulación convencionales tales como agentes de control de la fluencia, como por ejemplo el "Resiflow" S (polibutilacrilato) y los BYK 320 y 325 (poliacrilatos de alto peso molecular), y agentes de control de la reología tales como sílice ahumada.

5 Las dispersiones pigmentarias de esta invención pueden ser añadidas a una variedad de composiciones de pintura o recubrimientos soportados en disolvente tales como imprimaciones, aparejos de imprimación, capas finales que pueden ser capas únicas, o capas base de un acabado que conste de capa de color y capa transparente.

10 En una realización preferida, las dispersiones pigmentarias de la presente invención son utilizadas en una capa base o capa de color pigmentada sobre la cual se aplica una capa transparente para así obtener un acabado que consta de capa base y capa transparente. Asimismo, pueden añadirse a la capa transparente pequeñas cantidades de dispersión pigmentaria para obtener efectos estéticos o de color especiales tales como un matizado.

15 Las composiciones de recubrimiento hechas con la dispersión de esta invención presentan una excelente adherencia a los de una variedad de sustratos metálicos o no metálicos tales como sustratos previamente pintados, acero laminado en frío, acero fosfatado y acero recubierto con imprimaciones convencionales por electrodeposición. Estas composiciones de recubrimiento pueden también ser usadas para recubrir sustratos de plástico tales como poliéster reforzado con fibra de vidrio, uretanos moldeados por moldeo reactivo por inyección y poliamidas parcialmente cristalinas.

20 Las composiciones de recubrimiento hechas con la dispersión de esta invención pueden ser aplicadas mediante técnicas convencionales tales como las de pulverización, pulverización electrostática, inmersión, aplicación con brocha, aplicación por fluencia y técnicas similares. Las técnicas preferidas son las de pulverización y pulverización electrostática. En las aplicaciones de los marquistas, la composición es típicamente estufada a una temperatura de 60°-150°C por espacio de un periodo de tiempo de aproximadamente 15-30 minutos para así formar un recubrimiento de un espesor de aproximadamente 0,1-3,0 milésimas de pulgada. Cuando la composición es usada en un sistema que consta de capa base y capa transparente, la capa base puede ser secada hasta quedar exenta de pegajosidad y curada, o bien preferiblemente puede ser secada por vaporización instantánea por espacio de un corto periodo de tiempo antes de aplicar la capa transparente (aplicación de la capa siguiente antes del secado de la anterior). El acabado que consta de capa base y capa transparente es entonces estufado como se ha mencionado anteriormente para así obtener un acabado secado y curado. La presente invención es también aplicable a los sistemas de reacabado sin estufado, como apreciarán fácilmente los expertos en la materia.

35 Los Ejemplos siguientes ilustran la invención. Todas las partes y los porcentajes son en peso, a no ser que se indique lo contrario. Todos los pesos moleculares que aquí se indican están determinados por GPC (cromatografía de infiltración sobre gel) usando un patrón de poliestireno.

Ejemplos

40 Se prepararon varios dispersantes copolímeros y se hicieron luego con ellos dispersiones pigmentarias que fueron evaluadas en cuanto a sus características funcionales.

Ejemplo 1

45 *Preparación de Macromonomero de BMA/MMA al 50/50% en peso*

50 Este ejemplo ilustra la preparación de un macromonomero que puede ser usado para formar un dispersante copolímero de injerto. Un matraz de 12 litros fue equipado con termómetro, agitador, embudos adicionales, camisa exterior calefactora, condensador de reflujo y medios para mantener un manto de nitrógeno sobre los reactivos. El matraz fue mantenido a presión positiva de nitrógeno, y se emplearon los ingredientes siguientes.

	<u>Parte 1</u>	<u>Peso (gramos)</u>
55	Metiletilcetona	1320,0
	Metacrilato de metilo (MMA)	518,4
	Metacrilato de butilo (BMA)	518,4
60	<u>Parte 2</u>	
	diaquabis(borodifluorodifenil glioximato) cobaltato (II),	0,0622
	Co(DPG-BF ₂)	
65	Metiletilcetona	167,9

ES 2 286 512 T3

Parte 3

2,2'-azobis(metilbutironitrilo) (Vazo® 67 de la DuPont Co., de
Wilmington, DE) 8,49

Metiletilcetona 110

Parte 4

Metacrilato de metilo (MMA) 2073,6

Metacrilato de butilo (BMA) 2073,6

Parte 5

2,2'-azobis(metilbutironitrilo) (Vazo® 67 de la DuPont Co., de
Wilmington, DE) 84,9

Metiletilcetona 1100

Total 7975,352

La mezcla de la Parte 1 fue cargada en el matraz, y la mezcla fue calentada hasta la temperatura de reflujo y se tuvo en reflujo por espacio de un periodo de tiempo de aproximadamente 20 minutos. La solución de la Parte 2 fue entonces añadida al matraz a lo largo de un periodo de tiempo de 5 minutos, y se tuvo a la mezcla de reacción en reflujo por espacio de 10 minutos. Entonces fue añadida la Parte 3 a lo largo de un periodo de tiempo de 5 minutos mientras se mantenía a la mezcla de reacción a la temperatura de reflujo. Entonces fueron aportadas simultáneamente al reactor la Parte 4 y la Parte 5 a lo largo de un periodo de tiempo de 240 minutos mientras se mantenía a la mezcla de reacción a la temperatura de reflujo durante todo el periodo de tiempo en el que se efectuaron las adiciones. Se continuó el reflujo por espacio de otras 2 horas, y la solución fue enfriada hasta la temperatura ambiente y completada. El producto resultante era una solución de polímero transparente de color amarillo claro y tenía un contenido de sólidos de aproximadamente un 63,9%. El macromonomero tenía un Mw de 5.353 y un Mn de 3.348 según medición efectuada por GPC usando poliestireno como patrón.

Ejemplo 2

Preparación de un Copolímero de Injerto con Grupos Amonio Cuaternizado

Este ejemplo ilustra la preparación de un dispersante copolímero de injerto que es usado en esta invención y contiene grupos amonio cuaternizado, y específicamente de acrilato de metilo-co-acrilato de 2-hidroxietilo-co-acrilato de N,N-dimetilaminoetilo (metil p-toluenosulfonato)-g-metacrilato de butilo-co-metacrilato de metilo, 13,53/7,73/2,90(3,39)//36,23/36,23% en peso, a partir de un macromonomero preparado como se ha indicado anteriormente.

Un matraz de 5 litros fue equipado como en el Ejemplo 1. El matraz fue mantenido a presión positiva de nitrógeno, y se emplearon los ingredientes siguientes.

<u>Parte 1</u>	<u>Peso (gramos)</u>
Macromonomero del Ejemplo 1	1956,8
Acetato de etilo	21,1
<u>Parte 2</u>	
Acrilato de metilo	237,4
Acrilato de N,N-dimetilaminoetilo	135,6
Acrilato de 2-hidroxietilo	50,8

ES 2 286 512 T3

	<u>Parte 3</u>	
	Acetato de etilo	42,4
5	<u>Parte 4</u>	
	Peroctoato de t-butilo (Elf Atochem North America, Inc., de Philadelphia, PA)	27,1
10	Acetato de etilo	148,4
	<u>Parte 5</u>	
15	Acetato de etilo	21,1
	<u>Parte 6</u>	
20	p-toluenosulfonato de metilo (Aldrich Chemical Co., de Milwaukee, WI)	59,5
	Acetato de amilo	1172,0
25	<u>Parte 7</u>	
	Acetato de amilo	<u>442,5</u>
30	Total	4272,3

La mezcla de la Parte 1 fue cargada en el matraz, y la mezcla fue calentada hasta la temperatura de reflujo y mantenida en reflujo por espacio de un periodo de tiempo de aproximadamente 10 minutos. Las Partes 2 y 4 fueron añadidas simultáneamente a lo largo de un periodo de tiempo de 3 horas mientras se mantenía a la mezcla de reacción a la temperatura de reflujo. La Parte 3 fue usada para enjuagar la Parte 2 al interior del reactor al final de la adición, y la Parte 5 fue usada para enjuagar la Parte 4. Se tuvo la mezcla de reacción en reflujo por espacio de otras 1,5 horas. Fue añadida la solución de la Parte 6. La mezcla de reacción fue destilada para retirar aproximadamente 800,7 gramos de disolventes volátiles. Fue añadida la Parte 7. Tras el enfriamiento, el producto fue completado, habiendo sido así obtenida una solución de polímero al 50,1%. Este copolímero de injerto contiene un copolímero de acrilato de metilo, acrilato de 2-hidroxietilo y acrilato de N,N-dimetilaminoetilo (cuaternizado al 90% con p-toluenosulfonato de metilo) en la cadena principal y un copolímero aleatorio de metacrilato de butilo y metacrilato de metilo en los brazos. El copolímero de injerto tenía una viscosidad Gardner-Holtz de Y-1/4.

45

Ejemplo 3

Preparación de un Copolímero en Bloques con Grupos Amonio Cuaternizado

50

Este ejemplo ilustra la preparación de un copolímero de bloques que es usado en esta invención y contiene grupos amonio cuaternizado, y específicamente de metacrilato de N,N-dimetilaminoetilo (p-toluenosulfonato de metilo)-b-metacrilato de butilo-co-metacrilato de metilo, 10,64(11,34)//39,01/39,01% en peso, a partir de un macromonomero preparado como se ha indicado anteriormente.

55

Un matraz de 5 litros fue equipado como en el Ejemplo 1. El matraz fue mantenido a presión positiva de nitrógeno, y se emplearon los ingredientes siguientes.

60

65

ES 2 286 512 T3

		<u>Peso (gramos)</u>
	<u>Parte 1</u>	
	Macromonómero del Ejemplo 1	2057,85
5	Acetato de etilo	180,0
	<u>Parte 2</u>	
	Metacrilato de N,N-dimetilaminoetilo	182,4
10	<u>Parte 3</u>	
	Peroctoato de t-butilo (Elf Atochem North America, Inc., de Philadelphia, PA)	10,0
15	Acetato de etilo	150,0
	<u>Parte 4</u>	
20	Peroctoato de t-butilo (Elf Atochem North America, Inc., de Philadelphia, PA)	1,0
	Acetato de etilo	15,0
25	<u>Parte 5</u>	
	p-toluenosulfonato de metilo (Aldrich Chemical Co., de Milwaukee, WI)	194,46
30	Acetato de amilo	1049,9
	<u>Parte 6</u>	
35	Acetato de amilo	<u>514,0</u>
	Total	4354,61

40 La mezcla de la Parte 1 fue cargada en el matraz, y la mezcla fue calentada hasta la temperatura de reflujo y mantenida en reflujo por espacio de un periodo de tiempo de aproximadamente 10 minutos. Las Partes 2 y 3 fueron añadidas simultáneamente a lo largo de un periodo de tiempo de 3 horas mientras se mantenía a la mezcla de reacción a la temperatura de reflujo. Se tuvo a la mezcla de reacción en reflujo por espacio de otras 0,5 horas. La solución de la Parte 4 fue añadida en 5 minutos. Se tuvo la mezcla de reacción en reflujo por espacio de 2 horas. Fue añadida la Parte 5, e incrementado gradualmente la temperatura fueron retirados 750,0 gramos de mezclas de disolventes volátiles. Se continuó el reflujo por espacio de un tiempo de reacción total de 3 horas incluyendo el tiempo necesario para retirar los disolventes volátiles. Fue añadida la Parte 6. Tras el enfriamiento se completó el producto, habiendo sido así obtenida una solución de polímero al 48,1%. Este copolímero en bloques contiene metacrilato de N,N-dimetilaminoetilo (cuaternizado al 90% con p-toluenosulfonato de metilo) en un bloque y un copolímero aleatorio de metacrilato de butilo y metacrilato de metilo en el otro. La solución de copolímero en bloques tenía una viscosidad Gardner-Holtz de S.

Ejemplo 4

55 *Preparación de un Polímero Acrílico de Bajo Peso Molecular: Sty/MMA/EHA/HEMA/IBOMA/BMA, 10/10/15/30/10/25% en peso*

60 Este ejemplo ilustra la preparación de un polímero acrílico de bajo peso molecular que está destinado a ser usado en la dispersión. Un matraz de 12 litros fue equipado con termómetro, agitador, embudos adicionales, camisa exterior calefactora, condensador de reflujo y medios para mantener un manto nitrógeno sobre los reactivos. El matraz fue mantenido a presión positiva de nitrógeno, y fueron empleados los ingredientes siguientes.

65

ES 2 286 512 T3

		<u>Peso (gramos)</u>
	<u>Parte 1</u>	
	Acetato de butilo	1489,83
5	<u>Parte 2</u>	
	Estireno (Sty)	447,95
	Metacrilato de metilo (MMA)	1119,86
10	Acrilato de 2-etilhexilo (EHA)	671,92
	Metacrilato 2-hidroxietilo (HEMA)	1343,84
15	Metacrilato de isobornilo (IBOMA)	447,95
	Metacrilato de butilo (BMA)	447,95
	<u>Parte 3</u>	
20	Peroxiacetato de t-butilo (Lupersol 70, 75%, Elf Atochem North America, Inc., de Philadelphia, PA)	418,08
	Acetato de butilo	725,56
25	<u>Parte 4</u>	
	Acetato de butilo	<u>87,07</u>
	Total	7200,01

30 La Parte 1 fue cargada en el matraz y calentada hasta la temperatura de reflujo. Fueron aportados simultáneamente al reactor a lo largo de un periodo de tiempo de 300 minutos la Parte 2 y el 90% de la Parte 3. La mezcla de reacción fue mantenida a la temperatura de reflujo durante todo el tiempo en el que fueron efectuadas las adiciones. La mezcla de reacción se tuvo en reflujo por espacio de 30 minutos, y luego fue aportado al reactor a lo largo de un periodo de tiempo de 30 minutos el 10% restante de la Parte 3. Al final de la aportación, la Parte 4 fue usada para enjuagar la tubería de alimentación, y se continuó con el reflujo por espacio de otras 2 horas. La solución de polímero fue enfriada hasta la temperatura ambiente y completada. La solución de polímero resultante era transparente y tenía un contenido de sólidos de aproximadamente un 66,6% y una viscosidad Gardner-Holtz de Y. El polímero tenía un Mw de 5.591 y un Mn de 2.985 según medición efectuada por GPC usando poliestireno como patrón.

Ejemplo 5

Preparación de una Dispersión Pigmentaria

		<u>Peso (gramos)</u>
45	<u>Parte 1</u>	
	Acetato de butilo	115,0
50	Polímero del Ejemplo 2	31,6
	Polímero del Ejemplo 4	210,8
55	Solsperse 5000 (Avecia Pigment & Additive, de Charlotte, NC)	2,6
	<u>Parte 2</u>	
60	Pigmento azul, Hostaperm Blue BT-729-D (Clariant Corp., de Coventry, RI)	<u>40,0</u>
	Total	400,0

65 La mezcla de la Parte 1 fue cargada en una moledora (de la Union Process Inc., de Akron, OH, Modelo 01) y se tuvo en agitación hasta haber quedado bien mezclada. La muestra de pigmento tenía un valor pH de 5,5 según medición efectuada por el proveedor. Fue añadida la Parte 2, y se tuvo la mezcla en agitación por espacio de otros 5 minutos. Fueron añadidos los medios de molienda, que eran 896 gramos de perlas de vidrio de 0,8 mm, y la mezcla de

ES 2 286 512 T3

la dispersión fue molida por espacio de 44 minutos. La dispersión fue entonces separada de los medios de molienda usando un tamiz para pintura. La dispersión fue estirada sobre una base de Mylar para comprobar que fuese bajo el nivel de turbidez.

5 Ejemplo 6

Se repitió el procedimiento del Ejemplo 5, exceptuando el hecho de que se usó una muestra de pigmento que tenía un valor pH superficial de 5,6.

10 Ejemplo 7

Se repitió el procedimiento del Ejemplo 5, exceptuando el hecho de que se usó una muestra de pigmento que tenía un valor pH superficial de 7,0.

15 Ejemplo 8

Se repitió el procedimiento del Ejemplo 5, exceptuando el hecho de que se usó una muestra de pigmento que tenía un valor pH superficial de 7,4.

20 Todas las muestras de dispersión tenían un similar nivel de turbidez, lo cual indicaba que habían sido molidas a un equiparable tamaño de partículas. La viscosidad de las dispersiones pigmentarias resultantes de los Ejemplos 6 a 9 fue medida con un Viscosímetro Brookfield usando un husillo del N° 2 o del N° 3 a 20 rpm. Se resumen a continuación los resultados.

25

<u>Ejemplo N°</u>	<u>pH</u>	<u>Viscosidad (cps)</u>
5	5,5	1.455
6	5,6	1.286
7	7,0	1.940
8	7,4	2.485

35

Está claro que los pigmentos con bajos valores pH superficiales dieron dispersiones que tenían una mejor reología.

40 Ejemplo 9

<u>Parte 1</u>	<u>Peso (gramos)</u>
Acetato de butilo	108
Polímero del Ejemplo 2	63,9
Polímero del Ejemplo 4	120
<u>Parte 2</u>	
Pigmento rojo, Violet R NRT-887-D (Ciba Specialty Chemicals Corp., de Newport, DE)	<u>108</u>
Total	400

55

60 Se siguió el procedimiento del Ejemplo 6 para hacer la dispersión pigmentaria. La muestra de pigmento tenía un valor pH superficial de 6,5.

Ejemplo 10

65 Se repitió el procedimiento del Ejemplo 9, exceptuando el hecho de que se usó una muestra de pigmento que tenía un valor pH superficial de 6,6.

ES 2 286 512 T3

Ejemplo 11

Se repitió el procedimiento del Ejemplo 9, exceptuando el hecho de que se usó una muestra de pigmento que tenía un valor pH superficial de 8,0.

Todas las muestras de dispersión tenían un similar nivel de turbidez, lo cual indicaba que habían sido molidas a un equiparable tamaño de partículas. La viscosidad de las dispersiones pigmentarias resultantes de los Ejemplos 9 a 11 fue medida con un Viscosímetro Brookfield usando un husillo del N° 2 o del N° 3 a 20 rpm. Se resumen a continuación los resultados.

<u>Ejemplo N°</u>	<u>pH</u>	<u>Viscosidad (cps)</u>
9	6,5	344
10	6,6	214
11	8,0	10.550

Está claro que el pigmento que tenía un valor pH superficial de más de 7,0 dio dispersiones que tenían muy mala reología.

Ejemplo 12

<u>Parte 1</u>	<u>Peso (gramos)</u>
Acetato de butilo	108,1
Polímero del Ejemplo 3	63,9
Polímero del Ejemplo 4	120,0
<u>Parte 2</u>	
Pigmento rojo, Violet R NRT-887-D (Ciba Specialty Chemicals Corp., de Newport, DE)	<u>108,0</u>
Total	400,0

Se siguió el procedimiento del Ejemplo 6 para hacer la dispersión pigmentaria. La muestra de pigmento tenía un valor pH superficial de 6,0.

Ejemplo 13

Se repitió el procedimiento del Ejemplo 9, exceptuando el hecho de que se usó una muestra de pigmento que tenía un valor pH superficial de 6,7.

Ejemplo 14

Se repitió el procedimiento del Ejemplo 9, exceptuando el hecho de que se usó una muestra de pigmento que tenía un valor pH superficial de 8,0.

Todas las muestras de dispersión tenían un similar nivel de turbidez, lo cual indicaba que habían sido molidas a un equiparable tamaño de partículas. La viscosidad de las dispersiones pigmentarias resultantes de los Ejemplos 9 a 11 fue medida con un Viscosímetro Brookfield usando un husillo del N° 2 o del N° 3 a 20 rpm. Se resumen a continuación los resultados.

REIVINDICACIONES

5 1. Dispersión pigmentaria que está basada en disolvente, útil para formar composiciones de recubrimiento soportadas en disolvente y comprende:

(a) un dispersante copolímero para pigmentos que tiene al menos un grupo funcional amonio cuaternario; siendo el dispersante para pigmentos un copolímero en bloques AB;

10 (b) un pigmento que tiene un pH de menos de 7,0; y

(c) un soporte líquido orgánico.

15 2. La dispersión de la reivindicación 1, en la que la dispersión contiene aproximadamente de un 1 a un 50% de dispersante copolímero y de un 20 a un 90% de soporte líquido orgánico, y la relación de dispersante a pigmento está situada dentro de la gama de valores que va desde aproximadamente 1/100 hasta 500/100.

20 3. La dispersión de la reivindicación 1, en la que la dispersión tiene una viscosidad a bajo cizallamiento que está situada dentro de la gama de valores que va desde aproximadamente 50 hasta 10.000 cps (mPa.s) a 25°C a una velocidad de cizallamiento de 1 seg.⁻¹.

4. La dispersión de la reivindicación 3, en la que la dispersión tiene una viscosidad a bajo cizallamiento de menos de aproximadamente 1.500 cps (mPa.s) a 25°C a una velocidad de cizallamiento de 1 seg.⁻¹.

25 5. La dispersión de la reivindicación 1, en la que la superficie del pigmento está modificada química o físicamente para así contener grupos ácidos.

30 6. Composición de recubrimiento que está soportada en disolvente, útil para recubrir un sustrato, comprendiendo dicha composición un soporte líquido orgánico y un aglutinante peliculígeno y aproximadamente un 0,1-50% en peso de la dispersión pigmentaria de la reivindicación 1.

7. La composición de recubrimiento de la reivindicación 6, que incluye además un agente reticulante.

35 8. La composición de recubrimiento de la reivindicación 7, en la que el agente reticulante es seleccionado de entre los miembros de los grupos que constan de melaminas alquiladas y poliisocianatos.

9. Sustrato recubierto con una capa secada de la composición de la reivindicación 6.

40 10. Sustrato recubierto con una capa secada y curada de la composición de la reivindicación 7.

11. Proceso para mejorar la reología de dispersiones pigmentarias basadas en disolvente y que contienen un dispersante copolímero que tiene al menos un grupo funcional amonio cuaternario, comprendiendo dicho proceso los pasos de:

45 (a) seleccionar un pigmento que tenga un pH de menos de 7,0 para ser usado en el mismo;

(b) seleccionar un dispersante copolímero para pigmentos que tenga al menos un grupo funcional amonio cuaternario, siendo el dispersante para pigmentos un copolímero en bloques AB; y

50 (c) dispersar el pigmento en el dispersante copolímero y en el disolvente para formar la dispersión pigmentaria.

55

60

65