



19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 326 809**

51 Int. Cl.:
C09D 133/04 (2006.01)
C08F 220/18 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **04782517 .9**
96 Fecha de presentación : **27.08.2004**
97 Número de publicación de la solicitud: **1664134**
97 Fecha de publicación de la solicitud: **07.06.2006**

54 Título: **Polímeros ramificados y composiciones de revestimiento preparadas a partir de los mismos.**

30 Prioridad: **09.09.2003 US 501530 P**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
20.10.2009

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
20.10.2009

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

72 Inventor/es: **Darling, Thomas, Robert;**
Barsotti, Robert, John;
Gridnev, Alexei, A. y
Sormani, Patricia, Mary Ellen

74 Agente: **Elzaburu Márquez, Alberto**

ES 2 326 809 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).

ES 2 326 809 T3

DESCRIPCIÓN

Polímeros ramificados y composiciones de revestimiento preparadas a partir de los mismos.

5 Esta invención se refiere a composiciones de revestimiento de curado rápido que son particularmente útiles para aplicaciones OEM (fabricante de equipos originales) en automoción y para aplicaciones de reacabado en automoción.

Antecedentes de la invención

10 El acabado típico en la carrocería de un automóvil o camión, comprende una capa de imprimación electrodepositada, una capa de imprimación opcional o una capa superficial de imprimación sobre la capa electrodepositada y después una capa base pigmentada y sobre la capa base pigmentada se aplica una capa transparente. Se puede usar una monocapa pigmentada en lugar de la capa base/capa transparente. Se han utilizado una serie de composiciones de revestimiento transparentes y pigmentadas como revestimientos de reacabado en automoción y para OEM en automoción, tal como capas de imprimación, capas base y revestimientos transparentes, pero ninguno satisface los tiempos de curado rápido deseados en combinación con propiedades físicas extraordinarias, tales como, dureza elevada y densidad de reticulación elevada. Tales composiciones de revestimiento pueden, si se desea, tener bajo contenido en compuestos orgánicos volátiles (VOC, del inglés Volatile Organic Content).

20 En el proceso de reacabado de automóviles y camiones, las áreas pintadas dañadas que tienen abolladuras, imperfecciones y arañazos y similares se liján o se retocan mecánicamente mediante medios mecánicos en y alrededor del área dañada. Algunas veces, el revestimiento original se quita de una parte o de toda la carrocería del automóvil o del camión para exponer el sustrato (p.ej., metal desnudo) que está debajo. Tras reparar el daño, la superficie reparada se reviste y las capas aplicadas se secan y se curan.

30 Un tema clave en la industria de reacabado de automóviles y camiones es la productividad, es decir, la capacidad de completar una operación de reacabado completa en la mínima cantidad de tiempo. Para conseguir un nivel elevado de productividad, cualesquiera revestimientos aplicados necesitan tener la combinación de "secado instantáneo" y "secado completo" a condiciones de temperatura ambiente en un periodo de tiempo relativamente corto. El término "secado instantáneo" significa que el acabado resultante está seco físicamente al tacto en un periodo de tiempo relativamente corto para minimizar la adherencia de polvo y para minimizar la contaminación desde otras fuentes cuando el automóvil o camión se retira de la zona de pulverización. El término "secado completo" significa que el acabado está suficientemente curado para permitir pulir el acabado.

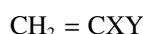
35 En OEM en automoción, el curado y secado rápido de un revestimiento que forma un acabado con excelentes propiedades, tales como, dureza del revestimiento y densidad de reticulación elevados, es muy deseable pues es posible reducir las temperaturas de cocción y tiempos de cocción, disminuyendo así los costes de producción.

40 Las composiciones de revestimiento disponibles comercialmente en la actualidad no tienen estas características únicas de curado rápido en condiciones de temperatura ambiente, junto con la capacidad para formar un acabado que tiene una dureza del revestimiento y densidad de reticulación elevados. Sería ventajoso tener una composición de revestimiento con esta combinación única de propiedades.

45 Sumario de la invención

La presente invención se dirige a una composición de revestimiento curable que comprende un componente reticulable y un componente reticulante donde dicho componente reticulable comprende:

50 un polímero acrílico ramificado que tiene un peso molecular medio ponderal en el intervalo de 2.000 a 200.000, una Tg en el intervalo de - 70°C a + 150°C, que tiene en promedio 2 a 2.000 grupos reticulables, resultando dicho polímero acrílico de una polimerización por radicales libres de una mezcla monomérica en presencia de un agente de transferencia de cadena que contiene cobalto, comprendiendo dicha mezcla monomérica al menos dos monómeros insaturados A y B de fórmula:



60 donde,

una razón molar de dicho monómero A a dicho monómero B en dicha mezcla monomérica en el intervalo de 1,99:1 a 1:9;

65 en el intervalo de 75% a 100% de dichos monómeros A y B en dicha mezcla monomérica, se convierten en dicho polímero;

ES 2 326 809 T3

X para el monómero A es H y X para el monómero B es CH₃;

Y se selecciona del grupo que consiste en OR, O₂CR, halógeno, CO₂H, COR, CO₂R, CN, CONH₂, CONHR, CONR₂ y R'; donde

5

R se selecciona del grupo que consiste en alquilo sustituido y sin sustituir, arilo sustituido y sin sustituir, heteroarilo sustituido y sin sustituir, aralquilo sustituido y sin sustituir, alcarilo sustituido y sin sustituir y organosililo sustituido y sin sustituir, siendo los sustituyentes iguales o diferentes y se seleccionan del grupo reticulable que consiste en carboxilo, carboxilato, epoxi, sililo, hidroxilo, alcoxi, amino primario, amino secundario, amino terciario, isocianato, sulfonilo, halo, acetoacetilo y una combinación de los mismos,

10

R' se selecciona del grupo que consiste en arilo sustituido y sin sustituir y heteroarilo sustituido y sin sustituir, siendo los sustituyentes iguales o diferentes y se seleccionan del grupo reticulable que consiste en carboxilo, carboxilato, epoxi, sililo, hidroxilo, alcoxi, amino primario, amino secundario, amino terciario, isocianato, sulfonilo, alquilo sustituido y sin sustituir, arilo sustituido y sin sustituir, alquenilo sustituido y sin sustituir, halo y acetoacetilo; donde heteroátomo en dicho grupo heteroarilo es N, O, P o S, y el número de átomos de carbono en:

15

(i) dicho grupo alquilo se encuentra en el intervalo de 1 a 18, y

20

(ii) dicho grupo arilo se encuentra en el intervalo de 6 a 18; y

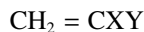
donde dicho componente reticulante para dichos grupos reticulables, comprende una poliamina, una policetimina, polialdimina, poliepoxi, poliisocianato, poliol, silano, melamina, éster poliaspártico, polianhídrido, poliácido o una combinación de los mismos.

25

La presente invención se dirige además a un método para producir un polímero acrílico ramificado, que comprende:

polimerizar por radicales libres una mezcla monomérica en presencia de un agente de transferencia de cadena que contiene cobalto, comprendiendo dicha mezcla monomérica al menos dos monómeros insaturados A y B de fórmula:

30



35

donde,

una razón molar de dicho monómero A a dicho monómero B en dicha mezcla monomérica se encuentra en el intervalo de 1,99:1 a 1:9;

40

en el intervalo de 75% a 100% de dichos monómeros A y B en dicha mezcla monomérica, se convierten en dicho polímero;

45

X para el monómero A es H y X para el monómero B es CH₃;

Y se selecciona del grupo que consiste en OR, O₂CR, halógeno, CO₂H, COR, CO₂R, CN, CONH₂, CONHR, CONR₂ y R'; donde

50

R se selecciona del grupo que consiste en alquilo sustituido y sin sustituir, arilo sustituido y sin sustituir, heteroarilo sustituido y sin sustituir, aralquilo sustituido y sin sustituir, alcarilo sustituido y sin sustituir y organosililo sustituido y sin sustituir, siendo los sustituyentes iguales o diferentes y se seleccionan del grupo reticulable que consiste en carboxilo, carboxilato, epoxi, sililo, hidroxilo, alcoxi, amino primario, amino secundario, amino terciario, isocianato, sulfonilo, halo, acetoacetilo y una combinación de los mismos,

55

R' se selecciona del grupo que consiste en arilo sustituido y sin sustituir y heteroarilo sustituido y sin sustituir, siendo los sustituyentes iguales o diferentes y se seleccionan del grupo reticulable que consiste en carboxilo, carboxilato, epoxi, sililo, hidroxilo, alcoxi, amino primario, amino secundario, amino terciario, isocianato, sulfonilo, alquilo sustituido y sin sustituir, arilo sustituido y sin sustituir, alquenilo sustituido y sin sustituir, halo y acetoacetilo; donde heteroátomo en dicho grupo heteroarilo es N, O, P o S, y el número de átomos de carbono en:

60

(i) dicho grupo alquilo se encuentra en el intervalo de 1 a 18, y

65

(ii) dicho grupo arilo se encuentra en el intervalo de 6 a 18; y donde dicho polímero acrílico ramificado tiene en promedio 2 a 2.000 grupos reticulables, un peso molecular medio ponderal en el intervalo de 2.000 a 200.000 y una Tg en el intervalo de - 70°C a + 150°C.

ES 2 326 809 T3

La presente invención se dirige a un proceso para producir un revestimiento sobre un sustrato, comprendiendo dicho proceso:

5 a) mezclar un componente reticulable y componente reticulante de una composición de revestimiento para formar una mezcla base, donde dicho componente reticulable comprende:

10 un polímero acrílico ramificado que tiene un peso molecular medio ponderal en el intervalo de 2.000 a 200.000, una Tg en el intervalo de - 70°C a + 150°C, que tiene en promedio 2 a 2.000 grupos reticulables, resultando dicho polímero acrílico de una polimerización por radicales libres de una mezcla monomérica en presencia de un agente de transferencia de cadena que contiene cobalto, comprendiendo dicha mezcla monomérica al menos dos monómeros insaturados A y B de fórmula:



donde,

20 una razón molar de dicho monómero A a dicho monómero B en dicha mezcla monomérica se encuentra en el intervalo de 1,99: 1 a 1: 9;

25 en el intervalo de 75% a 100% de dichos monómeros A y B en dicha mezcla monomérica, se convierten en dicho polímero;

X para el monómero A es H y X para el monómero B es CH₃;

30 Y se selecciona del grupo que consiste en OR, O₂CR, halógeno, CO₂H, -COR, CO₂R, CN, CONH₂, CONHR, CONR₂ y R'; en la que

35 R se selecciona del grupo que consiste en alquilo sustituido y sin sustituir, arilo sustituido y sin sustituir, heteroarilo sustituido y sin sustituir, aralquilo sustituido y sin sustituir, alcarilo sustituido y sin sustituir y organosililo sustituido y sin sustituir, siendo los sustituyentes iguales o diferentes y se seleccionan del grupo reticulable que consiste en carboxilo, carboxilato, epoxi, sililo, hidroxilo, alcoxi, amino primario, amino secundario, amino terciario, isocianato, sulfonilo, halo, acetoacetilo y una combinación de los mismos,

40 R' se selecciona del grupo que consiste en arilo sustituido y sin sustituir y heteroarilo sustituido y sin sustituir, siendo los sustituyentes iguales o diferentes y se seleccionan del grupo reticulable que consiste en carboxilo, carboxilato, epoxi, sililo, hidroxilo, alcoxi, amino primario, amino secundario, amino terciario, isocianato, sulfonilo, alquilo sustituido y sin sustituir, arilo sustituido y sin sustituir, alqueno sustituido y sin sustituir, halo y acetoacetilo; donde heteroátomo en dicho grupo heteroarilo es N, O, P o S, y el número de átomos de carbono en:

45 (i) dicho grupo alquilo se encuentra en el intervalo de 1 a 18, y

(ii) dicho grupo arilo se encuentra en el intervalo de 6 a 18; y

50 donde dicho componente reticulante para dichos grupos reticulables, comprende una poliamina, una policetimina, polialdimina, poliepoxi, poliisocianato, polioli, silano, melamina, éster poliaspártico, polianhídrido, poliácido o una combinación de los mismos, y;

b) aplicar una capa de dicha mezcla base sobre dicho sustrato;

55 c) curar dicha capa en dicho revestimiento sobre dicho sustrato.

Breve descripción de los dibujos

60 La figura 1 muestra las velocidades a las que se alimentan el iniciador y la mezcla monomérica durante la duración de la polimerización de la mezcla monomérica en un polímero ramificado.

65 La figura 2 muestra el peso molecular y el grado de ramificación obtenido en los polímeros ramificados a diversas fracciones molares de un monómero B en la mezcla monomérica y a varias cantidades de agente de transferencia de cadena usado durante la polimerización.

Descripción detallada de la realización preferida

Según se usa en esta memoria:

5 “Composición con alto contenido en sólidos” se refiere a una composición de revestimiento que tiene un contenido en sólidos por encima de 30 por ciento, preferiblemente en el intervalo de 40 a 100 por ciento, en porcentajes en peso basados en el peso total de la composición.

10 El “peso molecular promedio en número” y “peso molecular medio ponderal” se determinan mediante cromatografía de permeación en gel (GPC) usando un cromatógrafo de líquidos de alto rendimiento (HPLC) suministrado por Hewlett-Packard, Palo Alto, California. A no ser que se indique lo contrario, la fase líquida usada fue tetrahidrofurano y el patrón usado fue poliestireno.

15 “Sólidos del polímero”, “sólidos del componente reticulable” o “sólidos del componente reticulante” significa un polímero o componentes reticulable y reticulante en su estado seco.

20 “Componente reticulable” se refiere a un componente que incluye un compuesto, oligómero, polímero o copolímero que tiene grupos funcionales, que son reticulables. Tales grupos funcionales se colocan en la cadena principal del polímero, colgando de la cadena principal del polímero, colocados en posición terminal en la cadena principal de polímero o una combinación de los mismos. Un experto en la técnica reconocería que ciertas combinaciones de grupos reticulables se excluirían del mismo componente reticulable de la presente invención, pues, si se encuentra presente, estas combinaciones se reticularían entre ellas mismas (autoreticulación), destruyendo así su capacidad para reticularse con los grupos reticulantes en los componentes reticulantes definidos a continuación.

25 “Componente reticulante” es un componente que incluye un compuesto, polímero, oligómero o copolímero que tiene grupos reticulantes colocados en la cadena principal del polímero, colgando de la cadena principal del polímero, colocados en posición terminal en la cadena principal del polímero o una combinación de los mismos, donde estos grupos puede reticularse con los grupos reticulables en el componente reticulable (durante la etapa de curado) para producir un revestimiento en forma de estructuras reticuladas. Un experto en la técnica reconocería que ciertas combinaciones de grupos reticulantes se excluirían del mismo componente reticulante de la presente invención, pues, si se encuentra presente, estas combinaciones se reticularían entre ellas mismas (autoreticulación), destruyendo así su capacidad para reticularse con los grupos reticulables en los componentes reticulables. Un experto en la técnica reconocería que ciertas combinaciones de grupo reticulante/grupo reticulable se excluirían de la presente invención, pues no se reticularían ni producirían las estructuras reticuladas que forman películas.

35 “Polímero acrílico ramificado” se refiere a un polímero acrílico sumamente ramificado que tiene en promedio 2 a 2.000, alternativamente teniendo en promedio 3 a 200, más alternativamente teniendo en promedio 5 a 70 grupos reticulables por molécula de polímero.

40 “Composición de revestimiento en dos envases” se refiere a una composición de termosellado que comprende componentes reticulables y reticulantes que se almacenan en distintos recipientes, que típicamente se cierran herméticamente para aumentar la vida en almacenamiento de los componentes de la composición de revestimiento. Los dos componentes se mezclan justo antes de usarlos para formar una mezcla base, que tiene una vida limitada de la mezcla, típicamente unos cuantos minutos, tal como 15 minutos a 45 minutos, hasta unas cuantas horas, tal como 2 horas a 6 horas. La mezcla base se aplica como una capa de un espesor deseado sobre una superficie de un sustrato, tal como la carrocería de un automóvil. Tras la aplicación, la capa se seca y se cura para formar un acabado sobre la superficie del sustrato, que tiene propiedades de revestimiento deseadas, tales como elevada dureza y elevada densidad de reticulación. Debe indicarse que dentro del alcance de la presente invención se encuentra el almacenamiento de los componentes reticulables y reticulantes en recipientes múltiples, que se mezclan después para formar la mezcla base descrita anteriormente.

“(Met)acrilato” se refiere a acrilato y metacrilato.

55 “Tg” (temperatura de transición vítrea) de un polímero es una medida de la dureza y del flujo en estado fundido del polímero. Cuanto mayor es la Tg, menor es el flujo en estado fundido y más duro el revestimiento. Tg se describe en Principles of Polymer Chemistry (1953), Cornell University Press. La Tg se puede medir actualmente o se puede calcular como describe Fox en Bull. Amer. Physics Soc., 1, 3, página 123 (1956). Tg, según se usa en esta memoria, se refiere a los valores medidos actualmente. Para medir la Tg de un polímero, se usó calorimetría diferencial de barrido (DSC, del inglés Differential Scanning Calorimetry).

60 El uso de valores numéricos en los diversos intervalos especificados en esta solicitud, a menos que se indique expresamente lo contrario, se establecen como aproximaciones como si los valores mínimo y máximo dentro de los intervalos establecidos estuvieran ambos precedidos de la palabra “aproximadamente”. De esta forma, pueden usarse ligeras variaciones por encima y por debajo de los intervalos establecidos, para lograr sustancialmente los mismos resultados como valores dentro de los intervalos. También, la descripción de estos intervalos se entiende como un intervalo continuo que incluye cada valor entre los valores mínimo y máximo, incluyendo los extremos mínimo y máximo del intervalo.

ES 2 326 809 T3

La presente invención se dirige a una composición de revestimiento adecuada para diversos procesos de revestimiento, tales como OEM en automoción y reacadado en automoción. La nueva composición de revestimiento es particularmente bien adecuada para usar en reacadado en automoción, usado para reparar o reacadar el revestimiento de carrocerías de automóviles y camiones. Especialmente, para aplicaciones de OEM, la composición de revestimiento puede ser una composición en un solo envase, donde los componentes reticulables y reticulantes se mezclan conjuntamente en un envase, donde los grupos reticulantes en los componentes reticulantes se bloquean con uno o más agentes de bloqueo convencionales para evitar la reticulación prematura entre los dos componentes. Tras aplicar convencionalmente la composición en un envase sobre las superficies del sustrato, la capa de la composición se somete a temperaturas elevadas para desbloquear los grupos reticulantes bloqueados para permitir así la reticulación entre los grupos reticulables y reticulantes. Si el componente reticulante incluye una melamina, se puede mezclar con el componente reticulable pues no tendrá lugar reticulación hasta que su cueza una capa aplicada de la composición a una temperatura elevada. Si el componente reticulante incluye un poliisocianato, se mezcla con el componente reticulable justo antes de la aplicación o si los grupos isocianato reactivos en el poliisocianato se inactivan con un agente bloqueante que se desbloquea al cocer, el componente reticulante que contiene el poliisocianato bloqueado se puede mezclar con el componente reticulable y la composición permanece estable.

Generalmente, cuando la nueva composición de revestimiento se usa para aplicaciones de reacadado, se proporciona una composición en dos envases, en la que el componente reticulable que contiene el polímero ramificado se incluye en un envase y el componente reticulante que contiene el poliisocianato se incluye en el segundo envase, y los dos envases se mezclan conjuntamente justo antes de la aplicación.

Polímero ramificado

El polímero ramificado de la presente invención es un polímero acrílico sumamente ramificado que tiene un peso molecular medio ponderal en el intervalo de 2.000 a 200.000, alternativamente de 5.000 a 100.000 y más alternativamente de 8.000 a 60.000, la Tg en el intervalo de - 70°C a + 150°C, alternativamente de - 40°C a 100°C, más alternativamente de - 10°C a 80°C y aún más alternativamente de 0°C a 70°C. El copolímero ramificado se proporciona con un promedio de 2 a 2.000, teniendo alternativamente en promedio 3 a 200, más alternativamente teniendo en promedio 5 a 70 grupos reticulables seleccionados del grupo reticulable que consiste en hidroxilo, acetoacetoxi, carboxilo, amina primaria, amina secundaria, epoxi, isocianato, sililo y una combinación de los mismos. Se prefieren los grupos reticulables hidroxilo, acetoacetoxi, isocianato, sililo y amina secundaria, siendo el más preferido el hidroxilo. Para un experto en la técnica estará claro que se excluirán ciertas combinaciones de las anteriores pues tienden a autoreticularse. Por lo tanto, se excluirá una combinación de carboxilo, amina primaria o secundaria y epoxi como grupos reticulables del mismo componente, de las combinaciones anteriores.

Los solicitantes han descubierto de manera inesperada etapas del proceso que controlan la arquitectura de un polímero, concretamente, la disminución o aumento de la ramificación en el polímero, que es directamente proporcional a la disminución o aumento de su peso molecular.

Los solicitantes descubrieron que seleccionando o eligiendo un conjunto de condiciones de reacción, se podría esperar predeciblemente conseguir la arquitectura deseada del polímero. Los solicitantes descubrieron que cuando los monómeros A y B cada uno de fórmula general $CH_2 = CXY$, donde X para el monómero A es H (acrilato) y X para el monómero B es CH_3 (metacrilato), se polimerizan por radicales libres, se puede obtener una combinación deseada de arquitectura de polímero, seleccionando condiciones de un punto de partida fijado, a partir de un conjunto de etapas reivindicadas. Así, por ejemplo, si se desea que un polímero tenga un mayor grado de ramificación, se incrementaría la conversión de los monómeros A y B en un polímero ramificado hasta 100%. Por ejemplo, para disminuir el peso molecular, se seleccionaría como condiciones de partida una cualquiera o más de las siguientes condiciones de partida:

- I. Seleccionar una razón molar de monómeros A:B más próxima a 1:9 que a 1,99:1.
- II. Aumentar la concentración de un agente de transferencia de cadena en la mezcla monomérica.
- III. Seleccionar una temperatura de polimerización más próxima a 170°C que a 80°C.

Por el contrario, si se desea que un polímero tenga mayor peso molecular, se seleccionaría como condición de partida una razón molar de monómero A:B más próxima a 1,99:1 que a 1:9.

Así, se puede seleccionar una o más de las etapas anteriores, como puntos de partida fijados que producen un polímero que tiene la arquitectura polimérica deseada descrita anteriormente, concretamente disminuir o aumentar su peso molecular, y/o aumentar o disminuir la ramificación en el polímero.

ES 2 326 809 T3

A modo de ilustración y sin dependencia de ello, la estructura sumamente ramificada del polímero ramificado de la presente invención se puede ilustrar de la siguiente manera:

5

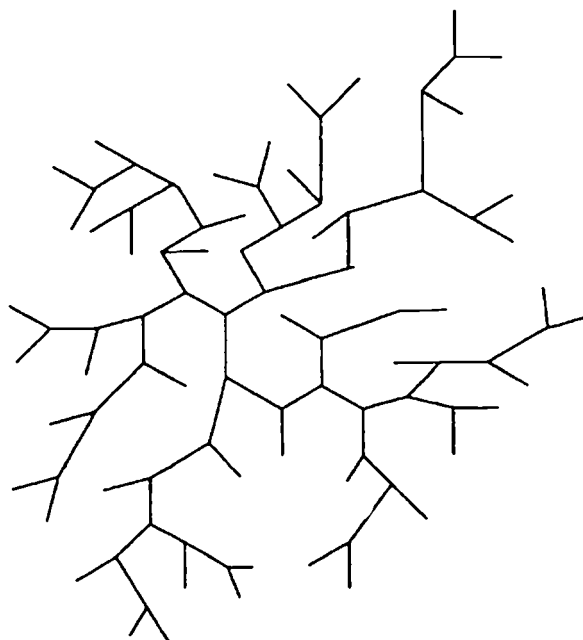
10

15

20

25

30

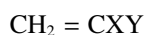


Estructura de polímero ramificado

35

Preferiblemente, el polímero ramificado se obtiene como resultado de una polimerización por radicales libres de una mezcla monomérica en presencia de un agente de transferencia de cadena que contiene cobalto. La mezcla monomérica incluye al menos dos monómeros insaturados A y B de la fórmula:

40



45

Una razón molar del monómero A al monómero B en la mezcla monomérica se encuentra en el intervalo de 1,99:1 a 1:9; alternativamente de 1,95:1 a 1:8 y más alternativamente de 1,90:1 a 1:8.

50

Para proporcionar la estructura ramificada, los solicitantes han descubierto que 75% a 100%, alternativamente 80% a 99,8% y más alternativamente 85% a 99,7% de los monómeros A y B en la mezcla monomérica se tiene que convertir en el polímero ramificado.

55

Además, X para el monómero A es H y X para el monómero B es CH₃; e

Y se selecciona del grupo que consiste en OR, O₂CR, halógeno, CO₂H, COR, CO₂R, CN, CONH₂, CONHR, CONR₂ y R'; donde

60

R se selecciona del grupo que consiste en alquilo sustituido y sin sustituir, arilo sustituido y sin sustituir, heteroarilo sustituido y sin sustituir, aralquilo sustituido y sin sustituir, alcarilo sustituido y sin sustituir y organosililo sustituido y sin sustituir, siendo los sustituyentes iguales o diferentes y se seleccionan del grupo reticulable que consiste en carboxilo, carboxilato, sililo, epoxi, hidroxilo, alcoxi, amino primario, amino secundario, amino terciario, isocianato, sulfonilo, halo y acetoacetilo,

65

R' se selecciona del grupo que consiste en arilo sustituido y sin sustituir y heteroarilo sustituido y sin sustituir, siendo los sustituyentes iguales o diferentes y se seleccionan del grupo reticulable que consiste en carboxilo, carboxilato, epoxi, sililo, hidroxilo, alcoxi, amino primario, amino secundario, amino terciario, isocianato, sulfonilo, alquilo sustituido y sin sustituir, arilo sustituido y sin sustituir, alqueno sustituido y sin sustituir, halo y acetoacetilo; y donde

ES 2 326 809 T3

el heteroátomo en el grupo heteroarilo es N, P, O o S, preferiblemente N u O y el número de átomos de carbono en:

5 (i) el grupo alquilo se encuentra en el intervalo de 1 a 18, alternativamente de 2 a 15, más alternativamente 3 a 12, y

(ii) el grupo arilo se encuentra en el intervalo de 6 a 18, alternativamente de 6 a 16, más alternativamente 6 a 12.

10 Algunos ejemplos de los monómeros "A" descritos anteriormente pueden incluir monómeros acrilato funcionales y no funcionales. El monómero de acrilato no funcional se puede proporcionar con uno o más grupos seleccionados del grupo que consiste en alquilo C₁ a C₂₀ lineal, alquilo C₁ a C₂₀ ramificado, alquilo C₃ a C₂₀ cíclico, alquilo C₃ a C₂₀ bicíclico o policíclico, compuestos aromáticos con 2 a 3 anillos, fenilo, flurocarbonos C₁ a C₂₀ y una combinación de los mismos. Otro ejemplo de un monómero de tipo "A" es estireno o estireno funcional, tal como para-hidroxi estireno. El monómero de acrilato funcional se puede proporcionar con uno o más grupos seleccionados del grupo que consiste en hidroxilo, acetoacetoxi, amina primaria, isocianato, amina secundaria, carboxilo, sililo, epoxi y una combinación de los mismos.

20 Algunos de los uno o más monómeros de acrilato no funcionales en la mezcla monomérica incluyen acrilato de metilo, acrilato de etilo, acrilato de propilo, acrilato de butilo, acrilato de pentilo, acrilato de hexilo, acrilato de octilo, acrilato de nonilo, acrilato de isodecilo y acrilato de laurilo; monómeros de alquilo ramificados, tales como acrilato de isobutilo, acrilato de t-butilo y acrilato de 2-etilhexilo; y monómeros alquílicos cíclicos, tales como acrilato de ciclohexilo, acrilato de metilciclohexilo, acrilato de trimetilciclohexilo, acrilato de butilo terciariociclohexilo y acrilato de isobornilo. Los preferidos son acrilato de isobornilo y acrilato de butilo. Algunos de los uno o más monómeros de metacrilato no funcionales en la mezcla monomérica incluyen metacrilato de metilo, metacrilato de etilo, metacrilato de propilo, metacrilato de butilo, metacrilato de pentilo, metacrilato de hexilo, metacrilato de octilo, metacrilato de nonilo, metacrilato de isodecilo y metacrilato de laurilo; monómeros de alquilo ramificados, tales como metacrilato de isobutilo, metacrilato de t-butilo y metacrilato de 2-etilhexilo; y monómeros alquílicos cíclicos, tales como metacrilato de ciclohexilo, metacrilato de metilciclohexilo, metacrilato de trimetilciclohexilo, metacrilato de butilo terciariociclohexilo y metacrilato de isobornilo. Los preferidos son metacrilato de isobornilo y metacrilato de iso-butilo.

30 Algunos ejemplos específicos de los monómeros de acrilato funcionales en la mezcla monomérica pueden incluir acrilatos de hidroxialquilo, tales como acrilato de hidroxietilo, acrilato de hidroxipropilo, acrilato de hidroxisopropilo, acrilato de isocianato, acrilato de sililo, acrilato de hidroxibutilo; acrilato de glicidilo; ácido acrílico; acrilato de acetoacetoxietilo y acrilatos de aminoalquilo, tales como acrilato de butilo terciario aminoetilo y acrilato de N-metilaminoetilo. Los preferidos son acrilato de hidroxietilo y acrilato de hidroxibutilo.

40 Algunos ejemplos de los monómeros "B" descritos anteriormente pueden incluir monómeros de metacrilato funcionales y no funcionales. El monómero de metacrilato no funcional se puede proporcionar con uno o más grupos seleccionados del grupo que consiste en alquilo C₁ a C₂₀ lineal, alquilo C₃ a C₂₀ ramificado, alquilo C₃ a C₂₀ cíclico, compuestos aromáticos con 2 a 3 anillos, fenilo, flurocarbonos C₁ a C₂₀ y una combinación de los mismos. Otro ejemplo de un monómero de tipo "B" es α -metil estireno o α -metil estireno funcional, tal como meta(2-isocianato isopropil) α -metil estireno. El monómero de metacrilato funcional se proporciona con uno o más grupos seleccionados del grupo que consiste en hidroxilo, amina primaria, acetoacetoxi, isocianato, sililo, amina secundaria, carboxilo, epoxi y una combinación de los mismos.

45 Algunos de los uno o más monómeros de metacrilato no funcionales en la mezcla monomérica incluyen metacrilato de metilo, metacrilato de etilo, metacrilato de propilo, metacrilato de butilo, metacrilato de pentilo, metacrilato de hexilo, metacrilato de octilo, metacrilato de nonilo, metacrilato de isodecilo y metacrilato de laurilo; monómeros de alquilo ramificados, tales como metacrilato de isobutilo, metacrilato de t-butilo y metacrilato de 2-etilhexilo; y monómeros de alquilo cíclicos, tales como metacrilato de ciclohexilo, metacrilato de metilciclohexilo, metacrilato de trimetilciclohexilo, metacrilato de butilo terciariociclohexilo y metacrilato de isobornilo. Los preferidos son metacrilato de isobornilo y metacrilato de iso-butilo.

55 Algunos ejemplos específicos de los monómeros funcionales de metacrilato en la mezcla monomérica pueden incluir metacrilatos de hidroxialquilo, tales como metacrilato de hidroxietilo, metacrilato de acetoacetoxietilo, metacrilato de hidroxipropilo, metacrilato de hidroxisopropilo, metacrilato de hidroxibutilo; metacrilatos de aminoalquilo, tales como metacrilato de butilo terciario aminoetilo y metacrilato de N-metilaminoetilo. Los preferidos son metacrilato de hidroxietilo y metacrilato de hidroxibutilo.

60 Si se desea, se pueden incorporar una o más funcionalidades sililo en los copolímeros de la presente invención, preferiblemente haciendo reaccionar posteriormente funcionalidades hidroxilo sobre el polímero ramificado con isocianatopropil trimetoxi silano. La reacción se lleva a cabo sobre una base de equivalentes con equivalentes de isocianato, desde el isocianatopropil trimetoxi silano a grupos hidroxilo, en el polímero ramificado, en el intervalo desde 0,01 a 1,0.

65 Durante la polimerización de la mezcla monomérica descrita anteriormente, se emplea una cantidad catalítica de uno o más agentes de transferencia de cadena de cobalto, en forma de complejos de cobalto. La concentración de agentes de transferencia de cadena de cobalto puede variar desde 10 ppm a 20.000 ppm, alternativamente desde 15

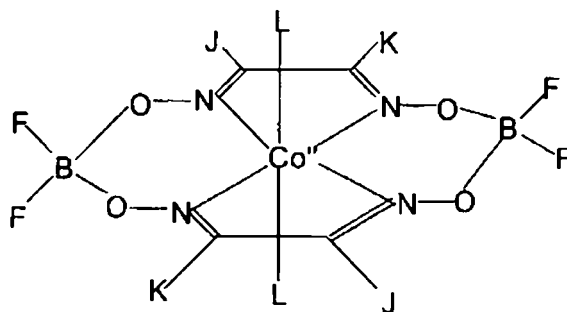
ES 2 326 809 T3

a 10.000 y más alternativamente desde 20 a 1.000 ppm, todas las ppm (partes en peso por partes en millón en peso) referidas al peso total de la mezcla monomérica. Los ejemplos incluyen, pero no se limitan a ellos, los siguientes quelatos de cobalto(II) y cobalto(III):

5

10

15



quelato de cobalto(II)

20

$\text{Co(II)(DPG-BF}_2)_2$	$\text{J=K=Ph, L= ligando}$
$\text{Co(II)(DMG-BF}_2)_2$	$\text{J=K=Me, L= ligando}$
$\text{Co(II)(EMG-BF}_2)_2$	$\text{J=Me, K=Et, L= ligando}$
$\text{Co(II)(DEG-BF}_2)_2$	$\text{J=K=Et, L= ligando}$

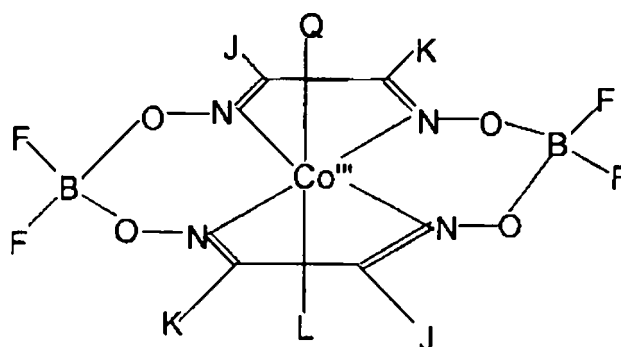
25

30

35

40

45



quelato de cobalto(III)

50

55

$\text{QCo(III)(DPG-BF}_2)_2$	$\text{J=K=Ph, R= alquilo, L= ligando}$
$\text{QCo(III)(DMG-BF}_2)_2$	$\text{J=K=Me, R= alquilo, L= ligando}$
$\text{QCo(III)(EMG-BF}_2)_2$	$\text{J=Me, K=Et, R=alquilo, L= ligando}$
$\text{QCo(III)(DEG-BF}_2)_2$	$\text{J=K=Et, R= alquilo, L= ligando}$
$\text{QCo(III)(CHG-BF}_2)_2$	$\text{J=K=-(CH}_2)_4\text{-, R=alquilo, L= ligando}$
$\text{QCo(III)(DMG-BF}_2)_2$	$\text{J=K=Me, R=halo, L= ligando}$

60

65

En las estructuras anteriores BF₂ significa difluoruro de boro, Ph significa fenilo, Me significa metilo, Et significa etilo, halo significa fluor o cloro, CHG significa ciclohexil-glioxima, DPG significa difenil-glioxima, DMG significa dimetil-glioxima, DEG significa dietil-glioxima y EMG significa etil-metil-glioxima. Así, por ejemplo DPG-BF₂ significa difluoruro de boro difenil glioxima. L puede ser una variedad de ligandos neutros adicionales conocidos comúnmente en la química de coordinación. Ejemplos de ligandos incluyen agua, aminas, amoniaco y fosfinas. Los agentes de transferencia de cadena que contienen cobalto pueden incluir también complejos de cobalto de una variedad de moléculas de porfirina, tales como tetrafenilporfirina, tetraanisilporfirina, tetramesilporfirina y otras especies

ES 2 326 809 T3

sustituidas. Se prefiere cobalto(II) en la estructura anterior representada por [Co(II)(DPG-BF₂)₂]. Se prefiere cobalto(III) en la estructura anterior representada por [Co(III)(DMG-BF₂)₂]. Ambos están suministrados por E. I. du Pont de Nemours and Company, Wilmington, Delaware.

5 En un proceso típico de polimerización por radicales libres iniciado térmicamente, se añade un iniciador térmico a la mezcla monomérica, típicamente en un disolvente orgánico o medio acuoso, en un reactor que se mantiene a temperaturas de reacción suficientemente elevadas para que el iniciador térmico sufra una escisión que da como resultado un radical libre químicamente reactivo. Tal radical libre reacciona después con los monómeros presentes para generar radicales libres adicionales así como cadenas poliméricas. Los iniciadores típicos son uno o más de cualquier
10 fuente de radicales o cualquiera de las clases conocidas de iniciadores de polimerización, con la condición de que el iniciador tenga la solubilidad necesaria en el disolvente o mezcla monomérica elegida y tenga una apropiada vida media a la temperatura de polimerización. Los iniciadores pueden ser iniciadores redox, iniciadores térmicos, iniciadores fotoquímicos o una combinación de los mismos, con la condición de que el iniciador no envenene el agente de transferencia de cadena de cobalto. Se prefieren los iniciadores térmicos, particularmente, iniciadores azo e iniciadores persulfato. Preferiblemente, el iniciador tiene una vida media de 1 minuto a 1 hora a la temperatura de polimerización.
15 Algunos iniciadores adecuados incluyen persulfato de amonio, azocumeno; 2,2'-azobis(isobutironitrilo) (iniciador térmico Vazo[®] 64 suministrado por E. I. du Pont de Nemours and Company, Wilmington, Delaware); 4,4'-azobis(ácido 4-cianoaléxico) (iniciador térmico Vazo[®] 52 suministrado por E. I. du Pont de Nemours and Company, Wilmington, Delaware) y 2-(t-butilazo)-2-cianopropano. Iniciadores azo adicionales incluyen 2,2'-azobis(isobutironitrilo), 2,2'-
20 azobis(2-metilbutanonitrilo), 2,2'-azobis(metil isobutirato) de dimetilo, 4,4'-azobis(ácido 4-cianopentanoico), 4,4'-azobis(4-cianopentan-1-ol), 1,1'-azobis(ciclohexanocarbonitrilo), 2-(t-butilazo)-2-cianopropano, 2,2'-azobis[2-metil-N-(1,1)-bis(hidroximetil)-2-hidroxietyl] propionamida, 2,2'-azobis[2-metil-N-hidroxietyl]-propionamida, dihidrocloruro de 2,2'-azobis(N,N'-dimetilenisobutiramidina), dihidrocloruro de 2,2'-azobis(2-amidinopropano), 2,2'-azobis(N,N'-dimetilenisobutiramina), 2,2'-azobis(2-metil-N-[1,1-bis(hidroximetil)-2-hidroxietyl] propionamida), 2,2'-azobis(2-metil-N-[1,1-bis(hidroximetil) etil] propionamida), 2,2'-azobis[2-metil-N-(2-hidroxietyl) propionamida], 2,2'-
25 azobis(isobutiramida) dihidratado, 2,2'-azobis(2,2,4-trimetilpentano), 2,2'-azobis(2-metilpropano), hiponitrito de di-t-butilo o hiponitrito de dicumilo. También se pueden usar otros iniciadores que no son del tipo azo que tengan la solubilidad necesaria y la vida media apropiada. Tales iniciadores térmicos convencionales se usan normalmente en cantidades de 0,05 por ciento en peso a 25 por ciento en peso, preferiblemente de 0,1 por ciento en peso a 10 por
30 ciento en peso referido al peso total de la mezcla monomérica.

Componente reticulante

35 El componente reticulante de la presente invención adecuado para reticular con los grupos reticulables presentes en el polímero ramificado en el componente reticulable, se selecciona del grupo que consiste en una poliamina, un poliecetimidina, polialdimina, poliepoxi, poliisocianato, polioli, silano, melamina, éster poliaspártico, polianhídrido, poliácido o una combinación de los mismos. Quedará claro para un experto en la técnica que generalmente, ciertas combinaciones de grupos reticulantes de componentes reticulantes, se reticulan con grupos reticulables de los componentes
40 reticulables. Algunas de estas combinaciones emparejadas incluyen:

1. El componente reticulante de cetimina generalmente se reticula con grupos reticulables de acetoacetoxi.

2. Los componentes reticulantes de poliisocianato generalmente se reticulan con grupos reticulables de cetimina,
45 amina secundaria y primaria, e hidroxilo.

3. El componente reticulante de epoxi generalmente se reticula con grupos reticulables de amina primaria y secundaria, anhídrido y carboxilo.

50 4. El componente reticulante de poliamina generalmente se reticula con grupos reticulables acetoacetoxi y epoxi.

5. El componente reticulante de poliácido generalmente se reticula con grupos reticulables epoxi.

6. Los componentes reticulantes de melamina generalmente se reticulan con grupos reticulables hidroxilo.
55

Sin embargo, debe indicarse que también se podrían usar combinaciones de las combinaciones anteriores emparejadas.

60 El poliisocianato adecuado tiene en promedio 2 a 10, alternativamente 2,5 a 8 y más alternativamente 3 a 8 funcionalidades isocianato. Típicamente, la composición de revestimiento tiene una razón de grupos isocianato en el poliisocianato en el componente reticulante a grupos reticulables del polímero ramificado en el intervalo de 0,25/1 a 3/1, alternativamente de 0,8/1 a 2/1, más alternativamente de 1/1 a 1,8/1.

65 Ejemplos de poliisocianatos adecuados incluyen di-, tri- o tetra-isocianatos aromáticos, alifáticos o cicloalifáticos, incluyendo poliisocianatos que tienen unidades estructurales de isocianurato, tales como, el isocianurato de hexametilendiisocianato y el isocianurato de isoforona diisocianato; el aducto de 2 moléculas de diisocianato, tal como, hexametilendiisocianato; uretidionas de hexametilendiisocianato; uretidionas de isoforona diisocianato o isoforona diisocianato; isocianurato de metatetrametilxililendiisocianato; y un diol tal como, etilenglicol.

ES 2 326 809 T3

Ejemplos adicionales de poliisocianatos adecuados incluyen 1,2-propilendiisocianato, trimetilendiisocianato, tetrametilendiisocianato, 2,3-butilendiisocianato, hexametilendiisocianato, octametilendiisocianato, 2,2,4-trimetil-hexametilendiisocianato, 2,4,4-trimetil-hexametilendiisocianato, dodecametilendiisocianato, omega, omega -dipropil éter diisocianato, 1,3-ciclopentano diisocianato, 1,2-ciclohexano diisocianato, 1,4-ciclohexano diisocianato, isoforona diisocianato, 4-metil-1,3-diisocianatociclohexano, trans-vinilendiisocianato, dicitlohexilmetano-4,4'-diisocianato, 3,3'-dimetil-dicitlohexilmetano-4,4'-diisocianato, un toluendiisocianato, 1,3-bis(1-isocianato-1-metiletil)benceno, 1,4-bis(1-isocianato-1-metiletil)benceno, 1,3-bis(isocianatometil)benceno, xilendiisocianato, 1,5-dimetil-2,4-bis(isocianatometil)benceno, 1,5-dimetil-2,4-bis(2-isocianatoetil)benceno, 1,3,5-trietil-2,4-bis(isocianatometil)benceno, 4,4'-diisocianatodifenilo, 3,3'-dicloro-4,4'-diisocianatodifenilo, 3,3'-difetil-4,4'-diisocianatodifenilo, 3,3'-dimetoxi-4,4'-diisocianatodifenilo, 4,4'-diisocianatodifenilmetano, 3,3'-dimetil-4,4'-diisocianatodifenilmetano, un diisocianatonaf-taleno, poliisocianatos que tienen unidades estructurales de isocianurato, el aducto de 2 moléculas de un diisocianato, tal como, hexametilendiisocianato o isoforona diisocianato, y un diol tal como etilenglicol, el aducto de 3 moléculas de hexametilendiisocianato y 1 molécula de agua (disponible bajo el nombre comercial Desmodur® N de Bayer Corporation de Pittsburgh, Pennsylvania), el aducto de 1 molécula de trimetilol-propano y 3 moléculas de toluen-diisocianato (disponible bajo el nombre comercial Desmodur® L de Bayer Corporation), el aducto de 1 molécula de trimetilol-propano y 3 moléculas de isoforona diisocianato, compuestos tales como 1,3,5-triisocianatobenceno y 2,4,6-triisocianatotolueno y el aducto de 1 molécula de pentaeritritol y 4 moléculas de toluendiisocianato.

Si se desea, las funcionalidades isocianato del poliisocianato se pueden rematar con un alcohol monomérico para impedir una reticulación prematura en una composición de revestimiento en un solo envase. Algunos alcoholes monoméricos adecuados incluyen metanol, etanol, propanol, butanol, isopropanol, isobutanol, hexanol, 2-etilhexanol y ciclohexanol.

Cuando el componente reticulante de la composición de revestimiento incluye melamina, la composición contiene en el intervalo de 10 por ciento a 40 por ciento, alternativamente 20 por ciento a 40 por ciento, y más alternativamente 25 por ciento a 35 por ciento, siendo todos los porcentajes, porcentajes en peso referidos al peso total de sólidos de los componentes reticulante y reticulabre de la melamina.

Algunas de las melaminas adecuadas incluyen melamina monomérica, resina de formaldehído-melamina polimérica o una combinación de los mismos. La composición de revestimiento puede incluir, en el intervalo de 0,1 por ciento a 40 por ciento, alternativamente en el intervalo de 15 por ciento a 35 por ciento, y más alternativamente en el intervalo de 20 por ciento a 30 por ciento de la melamina, siendo los porcentajes porcentajes en peso referidos al peso total de los sólidos de la composición. Las melaminas monoméricas incluyen melaminas de bajo peso molecular que contienen, de media, tres o más grupos metilol eterizados con un alcohol monohidroxilado C₁ a C₅ tal como metanol, n-butanol o isobutanol por núcleo de triazina, y tienen un grado medio de condensación de hasta 2 y preferiblemente en el intervalo de 1,1 a 1,8, y tienen una proporción de especies mononucleares no menor que 50 por ciento en peso. Por contraste, 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, isobutiladas y mezclas de las mismas. Muchas de estas melaminas monoméricas adecuadas son suministradas comercialmente. Por ejemplo, Cytec Industries Inc., West Patterson, New Jersey suministra Cymel® 301 (grado de polimerización de 1,5, 95% metilo y 5% metilol), Cymel® 350 (grado de polimerización de 1,6, 84% de metilo y 16% de metilol), 303, 325, 327 y 370, que son todas melaminas monoméricas. Las melaminas poliméricas adecuadas incluyen melamina con alto contenido en imino (parcialmente alquilada, -N, -H) conocida como Resimene® BMP5503 (peso molecular 690, polidispersidad de 1,98, 56% de butilo, 44% de imino), que es suministrada por Solutia Inc., St. Louis, Missouri, o Cymel® 1158 provista por Cytec Industries Inc., West Patterson, Nueva Jersey. Cytec Industries Inc. también suministra Cymel® 1130 aprox 80 por ciento de sólidos (grado de polimerización de 2,5), Cymel® 1133 (48% de metilo, 4% de metilol y 48% de butilo), las cuales son ambas melaminas poliméricas.

Las melaminas se pueden usar junto con poliisocianatos, lo cual da como resultado una composición de revestimiento con VOC bajo, que tiene resistencia a la uña y al ataque mejoradas. Además, la anterior combinación tampoco afecta de forma adversa a otras propiedades del revestimiento importantes, tales como, brillo, DOI y otras propiedades de revestimiento deseadas.

Las cetiminas útiles en la presente invención se preparan típicamente por la reacción de cetonas con aminas. Cetonas representativas, que se pueden usar para formar la cetimina, incluyen acetona, metil-etil-cetona, metil-isopropil-cetona, metil-isobutil-cetona, dietil-cetona, bencil-metil-cetona, diisopropil-cetona, ciclopentanona y ciclohexanona. Aminas representativas que se pueden usar para formar la cetimina incluyen etilendiamina, etilentriamina, propilendiamina, tetrametilendiamina, 1,6-hexametilendiamina, bis(6-aminohexil)éter, triciclododecanodiamina, N,N'-dimetildietiltriamina, ciclohexil-1,2,4-triamina, ciclohexil-1,2,4,5-tetraamina, 3,4,5-triaminopirano, 3,4-diaminofurano y diaminas cicloalifáticas. La preparación y otras iminas adecuadas se muestran en la patente de EE.UU. No. 6.297.320, incorporada a esta memoria como referencia. Debe indicarse que cuando el copolímero contiene solamente grupos funcionales acetoacetoxi, entonces la cetimina se usa típicamente como un componente reticulante.

Las poliaminas adecuadas incluyen aminas primarias y secundarias, tales como, etilendiamina, propilendiamina, butilendiamina, pentametilendiamina, hexametilendiamina, decametilendiamina, 4,7-dioxadecano-1,10-diamina, dodecametilendiamina, 4,9-dioxadodecano-1,12-diamina, 7-metil-4,10-dioxatridecano-1,13-diamina, 1,2-diaminociclohexano, 1,4-diaminociclohexano, 4,4'-diminodicitlohexil metano, isoforona diamina, bis(3-metil-4-aminociclo-

ES 2 326 809 T3

hexil)metano, 2,2-bis(4-aminociclohexil)propano, nitrilo tris(etano amina), bis(3-aminopropil)metilamina, 3-amino-1-(metilamino)propano, 3-amino-1-(ciclohexilamino)propano y N-(2-hidroxietil)etilendiamina. Se prefieren etilendiamina, propilendiamina, butilendiamina y 1,2-diaminociclohexano.

5 Componentes reticulantes de tipo epoxi adecuados contienen al menos dos grupos glicídico y pueden ser un oligómero o un polímero, tal como sorbitol poliglicidil éter, manitol poliglicidil éter, pentaeritritol poliglicidol éter, glicerol poliglicidil éter, resinas epoxídicas de bajo peso molecular, tales como resinas epoxídicas de epiclorohidrina y bisfenol A., di- y poliglicidil ésteres de ácidos, poliglicidil ésteres de isocianuratos, tales como Denacol® EX301 de Nagase. Se prefieren sorbitol poliglicidil éter, tal como Araldite XYGY-358® de Ciba-Geigy y di- y poliglicidil ésteres de ácidos, 10 tales como Araldite CY-184® de Ciba-Geigy, pues forman acabados de alta calidad.

Componentes reticulantes de poliácido adecuados incluyen ácidos alifáticos, tales como ácidos succínico, maleico, fumárico, glutárico, adípico, azeleico y sebáico; ácidos cicloalifáticos policarboxílicos, tales como ácido tetrahidroftálico, ácido hexahidroftálico, ácido 1,2-ciclohexanodicarboxílico, ácido 1,3-ciclohexanodicarboxílico, ácido 15 1,4-ciclohexanodicarboxílico, ácido 4-metilhexahidroftálico, ácido triciclohexanodicarboxílico, ácido ciclohexanotetracarboxílico, y ácido ciclobutanotetracarboxílico; ácidos policarboxílicos aromáticos, tales como ácido ftálico, ácido isoftálico, ácido tereftálico, ácidos halogenoftálicos, tales como, ácido tetracloro- o tetrabromoftálico, ácido trimelítico y ácido piromelítico. Debe mencionarse que los componentes reticulantes de ácidos aromáticos tienden a ser menos duraderos en capas transparentes que los componentes reticulantes de ácidos alifáticos y cicloalifáticos.

20 La composición de revestimiento incluye preferiblemente uno o más catalizadores para potenciar la reticulación de los componentes en el curado. De manera general, la composición de revestimiento incluye, en el intervalo de 0,001 por ciento a 5 por ciento, preferiblemente en el intervalo de 0,005 a 2 por ciento, alternativaemente en el intervalo de 0,01 por ciento a 2 por ciento y más alternativamente en el intervalo de 0,01 por ciento a 1,2 por ciento del catalizador, siendo los porcentajes porcentajes en peso referidos al peso total del polímero ramificado y poliisocianato 25 y opcionalmente, una melamina.

Algunos de los catalizadores adecuados para melamina pueden incluir uno o más catalizadores ácidos convencionales, tales como ácidos sulfónicos aromáticos, por ejemplo ácido dodecibencenosulfónico, ácido paratoluenosulfónico 30 y ácido dinonilnaftalenosulfónico, todos los cuales están o bien sin bloquear o bien bloqueados con una amina, tal como dimetiloxazolidina y 2-amino-2-metil-1-propanol, n,n-dimetiletanolamina o una combinación de tales aminas. Otros catalizadores ácidos que se pueden usar son ácidos fuertes, tales como ácidos fosfóricos, más particularmente fosfato ácido de fenilo, que puede estar sin bloquear o bloqueado con una amina.

35 Algunos de los catalizadores adecuados para poliisocianato pueden incluir uno o más compuestos de estaño, aminas terciarias o una combinación de los mismos; y uno o más catalizadores ácidos descritos anteriormente. Compuestos de estaño adecuados incluyen dilaurato de dibutilestaño, diacetato de dibutilestaño, octoato estannoso y óxido de dibutilestaño. Se prefiere el dilaurato de dibutilestaño. Aminas terciarias adecuadas incluyen trietilendiamina. Un catalizador disponible comercialmente que se puede usar es dilaurato de dibutilestaño Fastcat® 4202 vendido por Elf- 40 Atochem North America, Inc. Philadelphia, Pennsylvania.

Otros aditivos

45 Los siguientes ingredientes adicionales se pueden incluir en el componente reticulable de la composición de revestimiento en cantidades de 0,1% a 98% en peso, alternativamente en el intervalo de 0,1% a 95% y más alternativamente en el intervalo de 20% a 80% en peso de sólidos del componente reticulable de la composición.

50 Algunos de los ingredientes adicionales pueden incluir un polímero (met)acrílico que contiene hidroxilo, un poliéster, un oligómero, un politrimetilen éter diol, un polímero en dispersión no acuosa (NAD, del inglés Non Aqueous Dispersed) o una combinación de los mismos.

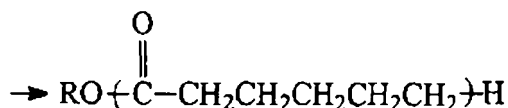
Los polímeros (met)acrílicos que contienen hidroxilo particularmente útiles tienen un peso molecular medio ponderal de 2.000 a 20.000 y una Tg de 0°C a 100°C y son el producto de polimerización de monómeros acrílicos típicos, 55 tales como, monómeros de (met)acrilato de alquilo que tienen 1 a 18 átomos de carbono en el grupo alquilo y monómero con funcionalidad hidroxilo, tales como, (met)acrilatos de hidroxialquilo que tienen 1 a 4 átomos de carbono en el grupo alquilo. Los polímeros (met)acrílicos que contienen hidroxilo se pueden polimerizar a partir de una mezcla monomérica que incluye un silano polimerizado etilénicamente, tal como, metacrilato de trimetoxipropilsililo; o metacrilato de butilo terciario-aminoetil. Algunos de los otros polímeros acrílicos adecuados se enumeran también en la 60 patente de EE.UU. n° 6.221.494 en la columna 5, que se incorpora a esta memoria como referencia.

Los poliésteres útiles típicos tienen un peso molecular medio ponderal en el intervalo de 1.500 a 20.000 y una Tg en el intervalo de -50°C a +100°C. Algunos de los otros poliésteres adecuados se enumeran también en la patente de EE.UU. n° 6.221.494 en la columna 5 y 6, que se incorpora a esta memoria como referencia. El poliéster adecuado es 65 el producto de esterificación de un ácido dicarboxílico alifático o aromático, un polioliol, un diol, un anhídrido cíclico aromático o alifático y un alcohol cíclico. Un poliéster preferido es el producto de esterificación de ácido adípico, trimetilolpropano, hexanodiol, anhídrido hexahidroftálico y ciclohexanodimetilol.

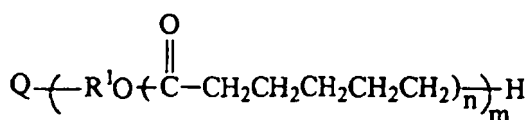
ES 2 326 809 T3

Se proporcionan oligómeros útiles típicamente en un promedio en el intervalo de 2 a 10, alternativamente en el intervalo de 2 a 6 y más alternativamente en el intervalo de 2 a 4 con grupos hidroxilo. De estos grupos hidroxilo, en promedio al menos uno, preferiblemente en el intervalo de 1 a 4, alternativamente en el intervalo de 2 a 4, deben ser principalmente grupos hidroxilo. El intervalo de promedio anterior se prueba obtener mezclando oligómeros reactivos que tienen distintos índices de grupos hidroxilo primario. El grupo hidroxilo primario es un grupo hidroxilo situado en el extremo terminal del oligómero. Un oligómero adecuado es un oligómero reactivo producido haciendo reaccionar un ácido oligomérico con un epoxi monofuncional. El ácido oligomérico se produce haciendo reaccionar un alcohol multifuncional, tal como, pentaeritritol, hexanodiol, trimetilol propano con anhídridos monoméricos alicíclicos, por ejemplo, anhídrido hexahidroftálico o anhídrido metilhexahidroftálico. El ácido oligomérico se hace reaccionar después a una temperatura de reacción en el intervalo de 60°C a 200°C con un epoxi monofuncional para producir el oligómero reactivo. En la patente de EE.UU. n° 6.221.494 en la columna 3 y 4, que se incorpora a esta memoria como referencia, se enumeran más detalles de oligómeros útiles. Otro oligómero útil es un oligómero de caprolactona descrito en la patente de EE.UU. n° 5.286.782, cuya descripción se incorpora a esta memoria como referencia. Tales oligómeros de caprolactona que tienen grupos hidroxilo se pueden obtener iniciando la polimerización de caprolactona con un polioli cíclico. En la técnica es conocido que los alcoholes (junto con ciertos catalizadores), incluyendo alcoholes cíclicos, se pueden usar para iniciar la polimerización de caprolactona según la ecuación general:

ROH + Caprolactona



Generalmente, el grado promedio de polimerización, z , será la razón molar original de caprolactona a ROH (o grupos hidroxilo totales presentes si ROH fuera un polioli), asumiendo que la reacción se llevó a cabo hasta completarse. Se aprecia por los expertos en la técnica que el producto polímero u oligómero de caprolactona tendrá una distribución de grados de polimerización, z , y que z representa un promedio aritmético de esta distribución. Una referencia general para la polimerización de caprolactona se describe en D. B. Johns *et al.*, en K. J. Ivan y T. Saegusa, Ed., Elsevier Applied Science Publishers, Barking, Essex, Inglaterra, 1984, p.461-521, que se incorpora a esta memoria como referencia. Los oligómeros de caprolactona de la siguiente fórmula son muy adecuados para usar en la presente invención:



donde R^1 es un enlace covalente o alquileo que contiene 1, 2, 3 ó 4 átomos de carbono, n se encuentra en el intervalo de 1 a 4, m es 2, 3 ó 4, Q es un anillo carbocíclico saturado que contiene 5 ó 6 átomos de carbono, preferiblemente 1,4-ciclohexileno; o $\text{S}-\text{R}^2-\text{T}$ donde S y T son cada uno independientemente anillos carbocíclicos saturados que contienen 5 ó 6 átomos de carbono, y R^2 es un enlace covalente o un grupo alquileo que contiene 1, 2, 3 ó 4 átomos de carbono, preferiblemente 2,2-propileno o metileno y preferiblemente S y T son cada uno ciclohexileno, más preferiblemente 1,4- ciclohexileno; con la condición de que no más de un R^1 esté enlazado a ningún átomo de carbono carbocíclico, y con la condición también de que cuando Q es $\text{S}-\text{R}^2-\text{T}$, cada R^1 está enlazado a un átomo de carbono de los anillos carbocíclicos de S y T .

Los politrimetilen éter dioles adecuados pueden tener un peso molecular medio numérico (M_n) en el intervalo de 500 a 5.000, alternativamente en el intervalo de 1.000 a 3.000; una polidispersidad en el intervalo de 1,1 a 2,1 y un índice de hidroxilo en el intervalo de 20 a 200. El politrimetilen éter diol preferido tiene una T_g de -75°C. Los copolímeros de politrimetilen éter dioles también son adecuados. Por ejemplo, tales copolímeros se preparan copolimerizando 1,3-propanodiol con otro diol, tal como, etano diol, hexano diol, 2-metil-1,3-propanodiol, 2,2-dimetil-1,3-propanodiol, trimetilol propano y pentaeritritol, donde al menos 50% del copolímero procede de 1,3-propanodiol. Se puede usar una mezcla de un politrimetilen éter diol de peso molecular elevado y bajo, donde el diol de peso molecular elevado tiene un M_n en el intervalo de 1.000 a 4.000 y el diol de peso molecular bajo tiene un M_n

ES 2 326 809 T3

en el intervalo de 150 a 500. El Mn promedio del diol debe estar en el intervalo de 1.000 a 4.000. Debe indicarse que, los politrimetilen éter dioles adecuados para usar en la presente invención pueden incluir politrimetilen éter trioles y otros politrimetilen éter polioles de mayor funcionalidad en una cantidad en el intervalo de 1 a 20%, en peso, referido al peso del politrimetilen éter diol. Se cree que la presencia de politrimetilen éter dioles en la composición de revestimiento mejora la resistencia a los desconchones de una composición que se obtiene a partir de ellos.

El polímero en dispersión no acuosa (NAD) útil típicamente se incluye en el intervalo de 10 por ciento a 90 por ciento, alternativamente en el intervalo de 50 por ciento a 80 por ciento, todos en porcentaje en peso, referido al peso del polímero dispersado, de un núcleo formado a partir de polímero de elevado peso molecular que tiene un peso molecular medio ponderal de 50.000 a 500.000, alternativamente en el intervalo de 50.000 a 200.000, más alternativamente en el intervalo de 50.000 a 150.000. Los brazos constituyen 10 por ciento a 90 por ciento, alternativamente 10 por ciento a 59 por ciento, todos en porcentaje en peso, referido al peso del polímero dispersado. Los brazos se forman a partir de un polímero de peso molecular bajo que tiene un peso molecular medio ponderal en el intervalo de 1.000 a 30.000, alternativamente en el intervalo de 3.000 a 20.000, más alternativamente en el intervalo de 3.000 a 15.000.

El núcleo del polímero acrílico dispersado comprende monómero(s) acrílico(s) polimerizado(s) copolimerizados opcionalmente con monómero(s) insaturado(s) etilénicamente. Los monómeros adecuados incluyen estireno, (met)acrilato de alquilo que tiene átomos de carbono alquílicos en el intervalo de 1 a 18, alternativamente en el intervalo de 1 a 12; ácido monocarboxílico insaturado etilénicamente, tal como, ácido (met)acrílico y monómeros que contienen silano. Otros monómeros opcionales incluyen (met)acrilato de hidroxialquilo o acrilonitrilo. Opcionalmente, el núcleo se puede reticular mediante el uso de diacrilatos o dimetacrilatos, tales como, metacrilato de alilo o mediante reacción posterior de restos hidroxilo con isocianatos polifuncionales.

Los brazos de macromonómero unidos al núcleo se pueden polimerizar a partir de monómeros, tales como (met)acrilatos de alquilo que tienen 1 a 12 átomos de carbono. Monómeros que contienen hidroxilo, típicos son (met)acrilatos de hidroxialquilo, descritos anteriormente. Polímeros NAD útiles típicamente se describen en las siguientes patentes de EE.UU., que se incorporan a esta memoria como referencia: Patentes de EE.UU. 4.849.480, 5.010.60C, 5.763.528 y 6.221.494.

El componente reticulado de la composición de revestimiento de la presente invención puede contener adicionalmente una variedad de oligómeros de aldimina, oligómeros de cetimina y ésteres poliaspárticos, que se describen en detalle en la col. 7, líneas 17-33 de la patente de EE.UU. n° 6.221.494, que se incorpora a esta memoria como referencia.

La composición de revestimiento de la presente invención puede contener adicionalmente al menos un disolvente orgánico seleccionado típicamente del grupo que consiste en hidrocarburos aromáticos, tales como nafta de petróleo o xilenos; cetonas, tales como metil-amil-cetona, metil-isobutil-cetona, metil-etil-cetona o acetona; ésteres, tales como acetato de butilo o acetato de hexilo; y ésteres de éteres de glicol, tales como acetato de éter monometílico de propilenglicol. La cantidad de disolvente orgánico añadido depende del nivel de sólidos deseado, así como de la cantidad deseada de VOC de la composición. Si se desea, el disolvente orgánico se puede añadir a ambos componentes de la composición de revestimiento.

Si se desea, la cantidad del disolvente orgánico usado en la presente invención se puede ajustar a menos de 0,6 kilogramos (5 libras por galón) y preferiblemente en el intervalo de 0,012 kilogramos a 0,528 kilogramos (0,1 libras a 4,4 libras por galón), más preferiblemente en el intervalo de 0,12 kilogramos a 0,42 kilogramos (1,0 a 3,5 libras por galón) de disolvente orgánico por litro de la composición.

El nivel de sólidos del revestimiento de la presente invención puede variar en el intervalo de 5 por ciento a 100 por ciento, preferiblemente en el intervalo de 10 por ciento a 95 por ciento y más, preferiblemente en el intervalo de 25 por ciento a 85 por ciento, estando referidos todos los porcentajes al peso total de la composición de revestimiento.

Para mejorar la resistencia a la intemperie de un revestimiento transparente, se puede añadir 0,1 por ciento en peso a 5 por ciento en peso, alternativamente 1 por ciento en peso a 2,5 por ciento en peso y más alternativamente 1,5 por ciento en peso a 2 por ciento en peso, referido al peso del peso total de los sólidos de los componentes reticulables y reticulantes, de un estabilizante de luz ultravioleta o una combinación de estabilizantes de luz ultravioleta y absorbente. Estos estabilizantes incluyen absorbentes de la luz ultravioleta, filtros, enfriadores y estabilizantes de la luz aminados impedidos específicos. También se puede añadir 0,1 por ciento en peso a 5 por ciento en peso referido al peso total de los sólidos de los componentes reticulante y reticulado, de un antioxidante. La mayoría de los estabilizantes anteriores son suministrados por Ciba Specialty Chemicals, Tarrytown, Nueva York.

La composición de revestimiento de la presente invención se puede suministrar en forma de una composición de revestimiento en dos envases, en la que el primer envase incluye el componente reticulado y el segundo envase incluye el componente reticulante que contiene poliisocianato. Generalmente el primer y el segundo envase se almacenan en distintos recipientes y se mezclan antes de usar. Los recipientes preferiblemente se cierran herméticamente para evitar la degradación durante el almacenamiento. La mezcla se puede hacer, por ejemplo, en

ES 2 326 809 T3

una tobera de mezcla o en un recipiente. Cuando el componente reticulante contiene el poliisocianato, la etapa de curado puede tener lugar en condiciones ambientales, o si se desea, puede tener lugar a temperaturas de cocción elevadas.

5 Alternativamente, cuando las funcionalidades isocianato del poliisocianato están bloqueadas, ambos componentes de la composición de revestimiento se pueden almacenar en el mismo recipiente en forma de una composición de revestimiento en un solo envase. Cuando el componente reticulante contiene el poliisocianato bloqueado, la etapa de curado tiene lugar a temperaturas de cocción elevadas.

10 Si el componente reticulante contiene melamina, la composición de revestimiento se puede formular como una composición de revestimiento en un solo envase, pues la melamina no reacciona con el polímero ramificado bajo condiciones normales de almacenamiento y se requiere temperatura de cocción elevada para curar o reticular una capa de la composición de revestimiento en un revestimiento.

15 Cuando el componente reticulante contiene el poliisocianato y la melamina, la etapa de curado ocurre en dos etapas, teniendo lugar la primera etapa en condiciones ambientales y teniendo lugar la segunda etapa a temperaturas de cocción elevadas.

20 El primer envase de la composición de revestimiento en dos envases, contiene el componente reticulable y el segundo envase contiene el componente reticulante, que incluye el poliisocianato. Los dos envases se mezclan justo antes de usar o 5 a 30 minutos antes de usar para formar una mezcla base. Típicamente se aplica una capa de la mezcla base a un sustrato mediante técnicas convencionales, tales como, pulverización, pulverización electrostática, revestimiento por rodillos, inmersión o con pincel. Si se usa como un revestimiento transparente, se aplica una capa que tiene un espesor en el intervalo de 25 micrometros a 75 micrometros sobre un sustrato metálico, tal como, carrocería de un automóvil, que a menudo se reviste previamente con otras capas de revestimiento, tal como un revestimiento eléctrico, capa de imprimación y una capa base. La composición de revestimiento en dos envases se puede secar y curar a temperaturas ambiente o se puede cocer tras la aplicación durante 10 a 60 minutos a temperaturas de cocción en el intervalo de 80°C a 160°C. La mezcla también puede contener pigmentos y se puede aplicar como una monocapa o una capa base sobre un sustrato con capa de imprimación.

30 Cuando se usa una composición de revestimiento en un envase que contiene un poliisocianato bloqueado o una melamina, una capa del mismo aplicada sobre un sustrato usando las técnicas de aplicación descritas anteriormente, se cura a una temperatura de cocción en el intervalo de 80°C a 200°C, preferiblemente en el intervalo de 80°C a 160°C, durante 60 a 10 minutos. Se entiende que la temperatura de cocción real variará dependiendo del catalizador y del agente bloqueante usado y de la cantidad del mismo, el espesor de la capa que está siendo curada y las funcionalidades isocianato bloqueadas y la melamina opcional utilizada en la composición de revestimiento. El uso de la etapa de cocción anterior es particularmente útil bajo condiciones de OEM.

40 Si se desea, la composición se puede pigmentar para formar una monocapa coloreada, capa base o capa de imprimación. Generalmente se puede añadir, 0,1% a 200% en peso, referido al peso total de los sólidos de los componentes reticulables y reticulantes, de pigmentos convencionales, usando técnicas convencionales, tales como desbaste de arena, molido con bolas, trituración en molino, molido con dos rodillos, para dispersar los pigmentos. La base molida se mezcla con los constituyentes que forman películas. Esta composición se puede aplicar y curar como se ha descrito anteriormente. El componente de tipo pigmento de esta invención puede ser cualquiera de los pigmentos bien conocidos generalmente o sus mezclas usadas en formulaciones de revestimiento, como se indica, p. ej., en Pigment Handbook, T. C. Patton, Ed., Wiley-Interscience, New York, 1973. Cualquiera de los pigmentos convencionales usados en las composiciones de revestimiento se pueden utilizar en la composición, tal como los siguientes: óxidos metálicos, tales como dióxido de titanio, óxido de zinc y óxido de hierro, hidróxido metálico, copos metálicos, tales como copo de aluminio, cromatos, tal como cromato de plomo, sulfuros, sulfatos, carbonatos, negro de carbón, sílice, talco, caolín, azules y verdes de ftalocianina, compuestos organometálicos rojos, compuestos organometálicos granates, pigmentos nacarados y otros pigmentos orgánicos y colorantes. Si se desea también se pueden usar pigmentos sin cromato, tales como metaborato de bario, fosfato de zinc, trifosfato de aluminio y sus mezclas. El espesor de la capa de color y la capa transparente completamente curada puede variar. Generalmente, cuando se usa como una composición de revestimiento pigmentada, el espesor del revestimiento puede estar en el intervalo de 10 a 75 micrometros, preferiblemente de 12 a 50 micrometros y cuando se usa como una capa de imprimación, el espesor de revestimiento puede variar desde 10 a 200 micrometros, preferiblemente de 12 a 100 micrometros.

60 La composición de revestimiento de la presente invención es adecuada para proporcionar revestimientos sobre una variedad de sustratos. La presente composición es especialmente adecuada para proporcionar revestimientos transparentes en OEM en automoción o aplicaciones de reacabado usadas típicamente en revestir carrocerías de automóviles. La composición de revestimiento de la presente invención se puede formular en forma de una composición de revestimiento transparente, composición pigmentada, composición de revestimiento metalizada, composición de capa base, composición monocapa o una capa de imprimación. El sustrato generalmente se prepara con una capa de imprimación o un revestimiento de color u otra preparación de la superficie antes de revestir con las presentes composiciones.

ES 2 326 809 T3

Los sustratos adecuados para aplicar la composición de revestimiento de la presente invención incluye carrocerías de automóviles, cualquiera y todos los artículos fabricados y pintados por subdistribuidores de automóviles, raíles de carcasas, camiones comerciales y carrocerías de camiones, incluyendo pero no limitándose a botellas para bebidas, carrocerías de uso general, carrocerías para camiones hormigonera, carrocerías para vehículos que transportan desechos, y carrocerías para vehículos de bomberos y de emergencia, así como cualquier accesorio o componente potencial de tales carrocerías de camiones, autobuses, equipamiento para granjas y construcción, techos y cubiertas de camiones, remolques comerciales, remolques de consumo, vehículos de recreo, que incluyen pero no se limitan a, autocaravanas, caravanas, furgonetas de conversión, furgonetas, vehículos de recreo, vehículos para desplazarse por la nieve, vehículos todo terreno, vehículos acuáticos personales, motocicletas, bicicletas, barcas y aviones. El sustrato incluye además nuevas construcciones comerciales e industriales y su mantenimiento; cemento y suelos de madera; paredes de estructuras comerciales y residenciales, tales como edificios de oficinas y casas; equipamiento para parques de diversiones; superficies de hormigón, tales como aparcamientos y calzadas para coches; superficies de carreteras de asfalto y hormigón, sustratos de madera, superficies en contacto con agua de mar; estructuras exteriores, tales como puentes y torres; revestimiento de bobina; vagones de ferrocarril; tarjetas de circuitos impresos; maquinaria; herramientas OEM; señalización; estructuras de fibra de vidrio; artículos deportivos; pelotas de golf; y equipamiento deportivo.

Estas composiciones también son adecuadas como revestimientos transparentes o pigmentados en aplicaciones de revestimiento de mantenimiento e industrial.

La composición de revestimiento de la presente invención también puede contener aditivos convencionales, tales como estabilizantes, agentes de control de la reología, agentes de flujo, agentes de templado y cargas. Tales aditivos adicionales dependerán del uso final de la composición de revestimiento. Las cargas, pigmentos y otros aditivos que afectarían de manera adversa a la transparencia del revestimiento curado no se incluirán típicamente si se pretende que la composición se use como un revestimiento transparente. Los aditivos anteriores se pueden añadir a cualquiera, el componente reticulable o reticulante, o ambos, dependiendo del uso final de la composición de revestimiento.

A partir de la lectura de la siguiente descripción detallada, los expertos en la técnica entenderán más fácilmente estas y otras características y las ventajas de la presente invención. Debe entenderse que ciertas características de la invención que, por claridad, se han descrito anteriormente y a continuación en el contexto de realizaciones separadas, también pueden proporcionarse combinadas en una sola realización. A la inversa, también pueden ser proporcionadas por separado o en cualquier sub-combinación varias características de la invención que, por brevedad, se describen en el contexto de una sola realización. Además, las referencias en singular pueden también incluir el plural (por ejemplo “un”, y “una” pueden estar referidos a uno, o a uno o más de uno) a menos que en el contexto se establezca, específicamente, lo contrario.

Procedimientos de ensayo

Se usaron los siguientes procedimientos de ensayo para generar los datos que se recogen en los siguientes ejemplos:

Relación de hinchamiento

Se determinó la relación de hinchamiento de una película libre (separada de una lámina de TPO - olefina termoplástica) hinchando la película en cloruro de metileno. La película libre se colocó entre dos capas de hoja de aluminio y usando un troquel LADD, se perforó un disco de 3,5 mm de diámetro de la película y la hoja se separó de la película. Se midió el diámetro de la película sin hinchar (D_0) usando un microscopio con un aumento 10x y una lente filar. Se añadieron a la película cuatro gotas de cloruro de metileno y se dejó hinchar la película durante unos pocos segundos y a continuación se colocó un portamuestras sobre la película y se midió el diámetro de la película hinchada (D_s). A continuación, se calculó la relación de hinchamiento como sigue:

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

Ensayo de dureza Persoz

El cambio de la dureza de la película del revestimiento se midió con respecto al tiempo usando un equipo para medir la dureza Persoz modelo No. 5854 (ASTM D4366), suministrado por Byk-Mallinckrodt, Wallingford, CT. Se registró el número de oscilaciones (referido como el número Persoz).

ES 2 326 809 T3

Dureza (Fischer)

La dureza se midió usando un equipo Fischerscope® para medir la dureza (la medida es en Newtons por milímetro cuadrado).

5

Ensayo de resistencia al disolvente MEK

Se frota (100 veces) un panel revestido con una tela remojada en MEK (metil-etil-cetona) usando una máquina para frotar y se elimina el exceso de MEK con un trapo. Los paneles se evalúan de 1-10. Una evaluación de 10 significa ningún daño visible en el revestimiento, 9 significa que se distinguen 1 a 3 arañazos, 8 significa que se distinguen 4 a 6 arañazos, 7 significa que se distinguen 7 a 10 arañazos, 6 significa que se distinguen 10 a 15 arañazos con ligeras picaduras o ligera pérdida de color, 5 significa que se distinguen 15 a 20 arañazos con ligeras a moderadas picaduras o moderada pérdida de color, 4 significa que los arañazos comienzan a mezclarse unos con otros, 3 significa que sólo hay unas pocas áreas no dañadas entre los arañazos mezclados, 2 significa que no hay ningún signo visible de pintura sin dañar, 1 significa fallo completo, es decir, se muestran lugares descubiertos. La evaluación final se obtiene multiplicando el número de frotamientos por la evaluación.

Mancha de agua

La evaluación de la mancha de agua es una medida de cuán pronto reticula la película durante el curado de la película. Si se forma daño por mancha de agua sobre la película, esto es una indicación de que el curado no es completo y se necesita el curado adicional de la película antes de que la película pueda lijarse en húmedo o pulirse o moverse de la zona de pulverización. El índice de mancha de agua se determina de la siguiente manera.

Se dejan paneles revestidos sobre una superficie plana y se aplica agua desionizada con una pipeta a intervalos de 1 hora. Se coloca sobre el panel una gota de aproximadamente 12,7 mm de diámetro y se permite que evapore. Se inspecciona la mancha sobre el panel respecto a su deformación y decoloración. El panel se limpia suavemente con una estopilla humedecida con agua desionizada, lo cual es seguido por una suave limpieza del panel seco con la tela. A continuación, el panel se evalúa en una escala de 1 a 10. Una evaluación de 10, lo mejor - no hay evidencia de manchas o distorsión de decoloración, evaluación 9 - apenas detectable, evaluación 8- ligero anillo, evaluación 7 - decoloración muy ligera o ligera distorsión, evaluación 6 - ligera pérdida de brillo o ligera decoloración, evaluación 5 - pérdida de brillo o decoloración definida, evaluación de 4 - ligero ataque o distorsión definida, evaluación de 3 - ligero ablandamiento, mal ataque o decoloración, evaluación de 2 - ablandamiento definido y evaluación de 1 - disolución de la película.

Tiempo hasta no pegarse al algodón

Se deja secar un panel revestido durante un período de tiempo prefijado (por ejemplo, 30 minutos). Se deja caer una bola de algodón de una altura de 2,54 cm sobre la superficie del panel y se deja la bola de algodón sobre la superficie durante un intervalo de tiempo prefijado y se invierte el panel. Se repite lo anterior hasta el momento en el que la bola de algodón deja el panel tras la inversión y se anota ese tiempo como el tiempo hasta no pegarse al algodón.

45

Tiempo de secado BK

Tiempos de secado de las superficies de paneles revestidos medidos según la norma ASTM D5895.

50

Fracción de gel

Medida según el procedimiento puesto de manifiesto en la patente de EE.UU. 6.221.494 col. ,8 línea 56 a col. 9 línea 2, que se incorpora a la presente memoria por referencia.

55

Viscosidad

Medida en un viscosímetro de placa y cono ICI en centipoises a una velocidad de cizalla de 10.000 s-1.

60

Ejemplos

Procedimiento de polimerización para polímeros ramificados

65

El proceso de polimerización para obtener los polímeros ramificados enumerados en la siguiente tabla 1, se llevaron a cabo en un reactor de fondo redondo de 500 ml provisto de un agitador mecánico, un condensador de reflujo,

ES 2 326 809 T3

un termopar, una manta calefactora, y dos tubos de entrada distintos para alimentar la disolución de iniciador y la mezcla de monómero puro. La temperatura de polimerización se reguló a un valor constante de 85°C durante el curso de la polimerización. El agitador mecánico se hizo funcionar a una velocidad constante de 130 RPM. La mezcla monomérica y la disolución de iniciador se alimentaron a una velocidad variable decreciente especificada en la figura 1 a continuación. La disolución de iniciador se preparó disolviendo 7,88 gramos de iniciador Vazo® 52 suministrado por E. I. du Pont de Nemours and Company, Wilmington, Delaware en 75,6 ml de metil-etil-cetona. La disolución se pulverizó con nitrógeno para eliminar el oxígeno. También la mezcla monomérica se pulverizó con nitrógeno.

Inicialmente, el reactor se cargó con 36 ml de metil-etil-cetona pulverizada con nitrógeno y la cantidad especificada de agente de transferencia de cadena de cobalto (CTA) conocido como Co(III)(DMG-BF₂)₂. Después, se añadieron 27 gramos de la mezcla monomérica especificada, que también se pulverizó con nitrógeno. Se añadió una pequeña cantidad de 3,4 gramos de disolución de iniciador para comenzar la reacción. Después, se añadieron 46 gramos de disolución de iniciador y 162 gramos de mezcla monomérica durante el curso de cinco horas, según el programa de velocidad de alimentación de polimerización mostrado en la figura 1. Al concluir el período de alimentación de monómero, la alimentación de iniciador se continuó durante ½ hora a 0,1 gramos por minuto. Al concluir la alimentación de iniciador posterior, el reactor se mantuvo durante una hora a la temperatura de polimerización y después se enfrió hasta temperatura ambiente.

TABLA 1

Mezcla monomérica para polímeros ramificados	Razón molar A:B	Mezcla monomérica*			Peso total en gramos	CTA en gramos
		BMA (B)	HEA (A)	IBOA (A)		
1	1,21 :1	40%	14%	46%	189	0,019
2	1,43:1	40%	30%	30%	189	0,038
3	1,30:1	40%	20%	40%	189	0,038
4	1,43:1	40%	30%	30%	189	0,075
5	1,30:1	40%	20%	40%	189	0,038
* Los porcentajes en peso están referidos al peso total de sólidos de la mezcla monomérica.						

Los polímeros ramificados resultantes tenían las siguientes propiedades mostradas a continuación en la tabla 2:

TABLA 2

Polímeros ramificados	% de sólidos	Tg en °C	GPC Mn	GPC Mw
1	69,8	27,57	8.540	20.802
2	70,0	13,15	6.413	16.913
3	70,1	23,47	6.504	15.049
4	70,6	20,51	7.300	20.617
5	70,0	22,30	6.927	16.762

ES 2 326 809 T3

Polímero ramificado 6

Razón molar de acrilato:metacrilato de 1,47:1

5 A un reactor de vidrio provisto de un agitador, condensador, dos tubos de entrada distintos para las alimentaciones de iniciador y monómero, y en atmósfera de nitrógeno, y calentado con una manta calefactora, se añadieron 125,7 partes de metil-etil-cetona, 21,0 partes de metacrilato de acetoacetoxietilo, 6,3 partes de acrilato de 2-hidroxietilo, 6,3 partes de acrilato de n-butilo, y 8,4 partes de acrilato de isobornilo y 0,0419 partes de agente de transferencia de cadena de cobalto, Co(III)(DMG-BF₂)₂. Se burbujeó nitrógeno en la mezcla, la cual se calentó a reflujo, 85°C. Se pulverizó
10 una mezcla de 188,6 partes de metacrilato de acetoacetoxietilo, 56,6 partes de acrilato de 2-hidroxietilo, 56,6 partes de acrilato de n-butilo y 75,4 partes de acrilato de isobornilo con nitrógeno durante 10 minutos y después se alimentó durante 360 minutos al reactor. Simultáneamente, una mezcla de 8,4 partes de iniciador Vazo[®] 52 de E. I. du Pont de Nemours and Company, Wilmington, Delaware y 146,7 partes de metil-etil-cetona, pulverizada con nitrógeno, se alimentó al reactor durante 390 minutos. Después, la mezcla de reacción se enfrió hasta temperatura ambiente y se
15 ensayó. La composición de polímero ramificado fue 40,5% en moles de metacrilato de acetoacetoxietilo, 22,4% en moles de acrilato de 2-hidroxietilo, 20,3% en moles de acrilato de n-butilo y 16,7% en moles de acrilato de isobornilo, todos en porcentaje en peso sobre el peso de mezcla monomérica total. El Mw según GPC fue 17.044, el porcentaje en sólidos fue 61,9% y la viscosidad Gardner Holdt fue F.

20 Polímero ramificado 7

Razón molar de acrilato:metacrilato de 1,55:1

25 A un reactor de vidrio provisto de un agitador, condensador, dos tubos de entrada distintos para las alimentaciones de iniciador y monómero, y en atmósfera de nitrógeno, y calentado con una manta calefactora, se añadieron 125,7 partes de metil-etil-cetona, 21,0 partes de metacrilato de acetoacetoxietilo, 8,4 partes de acrilato de 2-hidroxietilo, 6,3 partes de acrilato de n-butilo, y 6,3 partes de acrilato de isobornilo y 0,0419 partes de agente de transferencia de cadena de cobalto, Co(III)(DMG-BF₂)₂. Se burbujeó nitrógeno en la mezcla, la cual se calentó a reflujo, 85°C. Se pulverizó con nitrógeno una mezcla de 188,6 partes de metacrilato de acetoacetoxietilo, 75,4 partes de acrilato de 2-
30 hidroxietilo, 56,6 partes de acrilato de n-butilo y 56,6 partes de acrilato de isobornilo durante 10 minutos y después se alimentó durante 360 minutos al reactor. Simultáneamente, una mezcla de 8,4 partes de iniciador Vazo[®] 52 de E. I. du Pont de Nemours and Company, Wilmington, Delaware y 146,7 partes de metil-etil-cetona, pulverizada con nitrógeno, se alimentó al reactor durante 390 minutos. Después, la mezcla de reacción se enfrió hasta temperatura ambiente y se ensayó. La composición de polímero ramificado tenía 39,2% en moles de metacrilato de acetoacetoxietilo,
35 29,0% en moles de acrilato de 2-hidroxietilo, 19,7% en moles de acrilato de n-butilo y 12,1% en moles de acrilato de isobornilo. El Mw según GPC fue 21112, el porcentaje en sólidos fue 62,8% y la viscosidad Gardner Holdt fue I.

40 Polímero ramificado 8

Razón molar de acrilato:metacrilato de 1,61:1

45 A un reactor de vidrio provisto de un agitador, condensador, dos tubos de entrada distintos para las alimentaciones de iniciador y monómero, y en atmósfera de nitrógeno, y calentado con una manta calefactora, se añadieron 125,7 partes de metil-etil-cetona, 21,0 partes de metacrilato de acetoacetoxietilo, 8,4 partes de acrilato de 2-hidroxietilo, 8,4 partes de acrilato de n-butilo, 4,2 partes de acrilato de isobornilo y 0,0419 partes de agente de transferencia de cadena de cobalto, Co(III)(DMG-BF₂)₂. Se burbujeó nitrógeno en la mezcla, la cual se calentó a reflujo, 85°C. Se pulverizó con nitrógeno una mezcla de 188,6 partes de metacrilato de acetoacetoxietilo, 75,4 partes de acrilato de 2-
50 hidroxietilo, 75,4 partes de acrilato de n-butilo y 37,7 partes de acrilato de isobornilo durante 10 minutos y después se alimentó durante 360 minutos al reactor. Simultáneamente, una mezcla de 8,4 partes de iniciador Vazo[®] 52 de E. I. du Pont de Nemours and Company, Wilmington, Delaware y 146,7 partes de metil-etil-cetona, pulverizada con nitrógeno, se alimentó al reactor durante 390 minutos. Después, la mezcla de reacción se enfrió hasta temperatura ambiente y se ensayó. La composición de polímero ramificado tenía 38,3% en moles de metacrilato de acetoace-
55 toxietilo, 28,2% en moles de acrilato de 2-hidroxietilo, 25,6% en moles de acrilato de n-butilo y 7,9% en moles de acrilato de isobornilo. El Mw según GPC fue 22.773, el porcentaje en sólidos fue 62,3% y la viscosidad Gardner Holdt fue I.

60 Polímero comparativo 1

Se sintetizó un copoliéster polioli sumamente ramificado esterificando ácido dimetilolpropionico, pentaeritritol y ϵ -caprolactona de la siguiente manera:

65

ES 2 326 809 T3

Se cargaron los siguientes constituyentes de la tabla 3 a continuación en un reactor de 12-litros equipado con un agitador mecánico, termopar, cabeza de destilación de trayecto corto con un separador de agua bajo flujo de nitrógeno:

TABLA 3

Ácido dimetilolpropionico (DMPA)	2063,4
Pentaeritritol (PE)	167,1
2-etilhexanoato de estaño (II)	31,0
Xileno	108,3

La mezcla de reacción se calentó hasta su temperatura de reflujo y el agua de la reacción se recogió del separador de agua. El progreso de la reacción se controló por la cantidad de agua recogida, y no se dejó que la temperatura de reacción excediera 185°C. Se añadieron 20 g adicionales de xileno por toda la reacción para mantener la temperatura de reflujo por debajo de 185°C. Cuando la cantidad de agua recogida se aproximó a la teórica (277 g), se usaron medidas del índice de acidez para determinar el punto final, que fue un índice de acidez menor que 5. A un índice de acidez medido de 1,7, el reactor se dejó enfriar hasta 120°C. Entonces, se añadieron 4126,8 g de ϵ -caprolactona lentamente durante un periodo de 15-20 minutos a través de un embudo de adición. El reactor se mantuvo a 120°C hasta que los sólidos excedieron 95%. Después, se dejó enfriar el reactor hasta 90°C y la disolución polimérica resultante se diluyó con 1391,8 g de metil-amil-cetona. Se usó aire forzado para enfriar el reactor por debajo de 50°C.

El polímero comparativo 1 tenía un Mn de 5035, Mw/Mn de 1,68 (determinado mediante GPC usando poliestireno como patrón con una columna SEC para MW elevado), un n° de OH igual a 184,5, y un -OH EW calculado de 300,2. La disolución polimérica tenía 80,2% de contenido en sólidos, una viscosidad Gardner Holdt de V+1/4, y el índice de acidez final fue 2,1 corregido para sólidos. El polímero comparativo 1, se redujo adicionalmente hasta un contenido en sólidos de 65,5% por adición adicional de metil-amil-cetona.

Polímero comparativo 4

Razón molar de acrilato:metacrilato de 1,61:1

A un reactor de vidrio provisto de un agitador, condensador, dos tubos de entrada distintos para las alimentaciones de iniciador y monómero, y en atmósfera de nitrógeno, y calentado con una manta calefactora, se añadieron 125,2 partes de metil-etil-cetona, 20,9 partes de metacrilato de acetoacetoxietilo, 8,3 partes de acrilato de 2-hidroxietilo, 8,3 partes de acrilato de n-butilo, y 4,2 partes de acrilato de isobornilo. Se burbujeó nitrógeno en la mezcla, la cual se calentó a reflujo, 85°C. Se pulverizó con nitrógeno una mezcla de 187,8 partes de metacrilato de acetoacetoxietilo, 75,1 partes de acrilato de 2-hidroxietilo, 75,1 partes de acrilato de n-butilo y 37,6 partes de acrilato de isobornilo durante 10 minutos y después se alimentó durante 360 minutos al reactor. Simultáneamente, una mezcla de 11,3 partes de iniciador Vazo® 52 de E. I. du Pont de Nemours and Company, Wilmington, Delaware y 146,1 partes de metil-etil-cetona, pulverizada con nitrógeno, se alimentó al reactor durante 390 minutos. Después, la mezcla de reacción se enfrió hasta temperatura ambiente y se ensayó. La composición de polímero ramificado tenía 38,3% en moles de metacrilato de acetoacetoxietilo, 28,2% en moles de acrilato de 2-hidroxietilo, 25,6% en moles de acrilato de n-butilo y 7,9% en moles de acrilato de isobornilo. El Mw según GPC fue 24043, el porcentaje en sólidos fue 61,9% y la viscosidad Gardner Holdt fue M.

Revestimientos

Todos los constituyentes en partes en peso de los componentes reticulables y reticulantes de los ejemplos 1 a 6 y para cada uno de los ejemplos comparativos 1 a 4 se describen en las tablas 4, 5, 6 y 7 a continuación:

ES 2 326 809 T3

TABLA 4

	Ej. 1	Ej. 2	Ej. 3
Componente reticulable			
Polímero ramificado 4	30	30	
Polímero ramificado 5			30
Acetato de éter monometílico de propilenglicol	17,83	17,33	
Acetato de butilo			12,32
Aditivo de flujo ¹	0,33	0,34	0,28
Solución de catalizador ²	1,68	1,72	1,4
COMPONENTE RETICULANTE			
Poliisocianato 1 ³	11,32	9,62	7,11
Poliisocianato 2 ⁴		3,43	
razón NCO/OH	1,05	1,05	1,05

TABLA 5

	Ej. 4	Ej. 5	Ej. 6
Componente reticulable			
Polímero ramificado 5	30		
Polímero ramificado 1		30	30
Acetato de butilo	11,99	12,32	11,99
Aditivo de flujo ¹	0,29	0,28	0,29
Solución de catalizador ²	1,43	1,4	1,43
COMPONENTE RETICULANTE			
Poliisocianato 1 ³	6,04	7,11	6,04
Poliisocianato 2 ⁴	2,15		2,15
razón NCO/OH	1,05	1,05	1,05

1. Aditivo de flujo al 20% BYK 301[®] en acetato de éter monometílico de propilenglicol suministrado por BYK-CHEMIE, Wallingford, Connecticut.

2. Dilaurato de dibutilestano al 1% en metil-etil-cetona suministrado por Elf-Atochem North America, Inc. Philadelphia, Pennsylvania.

3. HDT-trímero de isocianurato de hexametildiisocianato Tolonate[®] suministrado por RHODIA INC., Cranbury, New Jersey.

4. IPDI-T1890L - Trímero de isoforona diisocianato de Degussa Corp /Coatings & Colorants.

ES 2 326 809 T3

TABLA 6
Ejemplos comparativos

5
10
15
20
25
30
35
40
45
50
55
60
65

	Ej. Comp. 1	Ej. Comp. 2	Ej. Comp. 3
Componente reticulable			
Polímero comparativo 1	30	30	
Polímero comparativo 2 ¹			30
Acetato de éter monometílico de propilenglicol	22,26	11,25	
Acetato de butilo			14,8
Aditivo de flujo ²	0,37	0,32	0,44
Disolución de catalizador ³	1,86	1,6	2,17
COMPONENTE RETICULANTE			
Poliisocianato 1 ⁴	13,27	6,16	19,47
Poliisocianato 2 ⁵		8,8	
razón NCO/OH	1,05	1,05	1,05
<p>1. Oligómero basado en el procedimiento nº2 del documento de EE.UU. nº 6.221.494 B1 aprox 80% en peso de sólidos en metil-amil-cetona.</p> <p>2. Aditivo de flujo al 2,20% BYK 301[®] en acetato de éter monometílico de propilenglicol suministrado por BYK-CHEMIE, Wallingford, Connecticut.</p> <p>3. Dilaurato de dibutilestano al 1% en metil-etil-cetona suministrado por Elf-Atochem North America, Inc. Philadelphia, Pennsylvania.</p> <p>4. HDT-trímero de isocianurato de hexametildiisocianato Tolonate[®] suministrado por RHODIA INC., Cranbury, New Jersey.</p> <p>5. IPDI-T1890L - Trímero de isoforona diisocianato de Degussa Corp /Coatings & Colorants.</p>			

ES 2 326 809 T3

TABLA 7

Ejemplos Comparativos

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

	Ej. Comp. 4	Ej. Comp. 5
Componente reticulable		
Polímero comparativo 2 ¹	30	
Polímero comparativo 3 ²		30
Acetato de butilo	13,0	10,04
Aditivo de flujo ³	0,45	0,23
Disolución de catalizador ⁴	2,27	1,17
COMPONENTE RETICULANTE		
Poliisocianato 1 ⁵	15,02	5,44
Poliisocianato 2 ⁶	9,2	
razón NCO/OH	1,05	1,05
<p>1. Oligómero basado en el procedimiento nº2 del documento de EE.UU. nº 6.221.494 B1 aprox 80% en peso de sólidos en metil-amil-cetona.</p> <p>2. 58% de sólidos en disolventes orgánicos de un polímero acrílico de S/MMA/IBMA/HEMA que tiene un Mn de 6200 y Mw 12.000 y preparado según el ejemplo (Col. 5) del documento de EE.UU. nº 5.279.862.</p> <p>3. Aditivo de flujo al 20% BYK 301[®] en acetato de éter monometílico de propilenglicol suministrado por BYK-CHEMIE, Wallingford, Connecticut.</p> <p>4. Dilaurato de dibutylestaño al 1% en metil-etil-cetona suministrado por Elf-Atochem North America, Inc. Philadelphia, Pennsylvania.</p> <p>5. HDT-trímero de isocianurato de hexametildiisocianato Tolonate[®] suministrado por RHODIA INC., Cranbury, New Jersey.</p> <p>6. IPDI-T1890L - Trímero de isoforona diisocianato de Degussa Corp /Coatings & Colorants.</p>		

55

Viscosidades

60

Las viscosidades de los polímeros ramificados de la presente invención descritos anteriormente se compararon con el polímero comparativo 1 y la disolución de polímero comparativo 2 (60% de sólidos en disolvente acetato de butilo de un polímero acrílico lineal de S/EHMA/HEA que tiene una Tg de 21C, HEW de 504 y Mw 14.700 y basado en el procedimiento similar al mostrado en el Ejemplo (Col. 5) del documento de EE.UU. nº 5.279.862) descritos anteriormente. El porcentaje en sólidos de la disolución de polímero se ajustó a 60% en peso y la viscosidad en centipoise (cps) de estas disoluciones de polímeros se midió a 100 RPM en un viscosímetro Brookfield de muestra pequeña. Los resultados se recogen en la Tabla 8 a continuación:

65

ES 2 326 809 T3

TABLA 8

Disoluciones de polímero	Tg en °C	Viscosidad del disolvente est.	Viscosidad de la disolución de polímero
Disolución de polímero 1 ¹	+13,2	0,63	342
Disolución de polímero 2 ²	+23,5	0,63	208
Disolución de polímero Comp. 1 ³	- 50	0,70	250
Disolución de polímero Comp. 2	+21	0,68	895

1. 100 partes de polímero ramificado 2 (Mw 16.913 y HEW = 387 aprox 70% de sólidos en metil-etil-cetona) en 16,67 partes de acetato de éter monometílico de propilenglicol.

2. 100 partes de polímero ramificado 3 (Mw 15.049 y HEW = 580 aprox 73,1% de sólidos en metil-etil-cetona) en 17,0 partes de acetato de éter monometílico de propilenglicol y 4,83 partes de metil-etil-cetona.

3. 100 partes de polímero comparativo 1 (Mw 23.100 y HEW = 336 aprox 65,6% en sólidos en metil-amil-cetona) en 8,33 partes de metil-etil-cetona.

A partir de la tabla 8 se puede ver que en las comparaciones de viscosidad en general:

A Tg's, pesos moleculares y contenidos de hidroxilo similares, los polímeros acrílicos ramificados de la presente invención tienen una viscosidad mucho más baja que los correspondientes polímeros acrílicos lineales patrón (200 a 350 cps frente a 900 cps), y

A pesos moleculares y contenidos de hidroxilo similares, los polímeros acrílicos ramificados de la presente invención tienen viscosidades similares (342 cps frente a 250 cps) como poliéster hiperramificados (Polímero comparativo 1) pero a Tgs significativamente superiores (13°C a 23°C frente a - 50°C).

El polímero ramificado 8 con una estructura sumamente ramificada es comparable con el polímero comparativo 4 de estructura lineal (obtenido sin ningún agente de transferencia de cadena que contiene cobalto) es su peso molecular y porcentaje de sólidos (Mw = 22773 y 62,3% en peso de sólidos para el polímero ramificado 8 frente a Mw = 24043 y 61,9% en peso en sólidos para el polímero comparativo 4) excepto que la viscosidad para el polímero ramificado 8 es I y la del polímero comparativo 4 es M, es decir, una viscosidad sustancialmente inferior. La comparación anterior muestra que un polímero sumamente ramificado de la presente invención tiene una viscosidad inferior que la de un polímero comparativo lineal que tiene peso molecular comparable y sólidos. Así, la presencia del polímero acrílico ramificado de la presente invención en una composición de revestimiento indica un balance mucho mejor de peso molecular, Tg y viscosidad cuando se compara con las composiciones de revestimiento que contienen polímeros acrílicos lineales o poliésteres ramificados.

Propiedades de revestimiento

Para cada uno de los ejemplos 1 a 6, y para cada uno de los ejemplos comparativos 1 a 4, todos descritos a continuación, los constituyentes del componente reticulable se cargaron en un recipiente de mezcla en el orden mostrado en las tablas anteriores y, después se cargó el correspondiente componente reticulante en el recipiente de mezcla y se mezcló bien para formar una mezcla base para cada uno de los ejemplos mencionados anteriormente para cada uno de los ejemplos comparativos mencionados anteriormente. Se aplicó una capa de cada una de las mezclas base con una rasqueta sobre un panel de ensayo de acero laminado en frío distinto, imprimado con una capa de imprimación de PowerCron® suministrada por PPG, Pittsburgh, Pennsylvania, hasta un espesor del revestimiento seco de 50 micrometros. Los paneles revestidos se secaron al aire en condiciones de temperatura ambiente. Un segundo conjunto de paneles revestidos se coció durante 20 minutos a 60°C. Después, los paneles se ensayaron usando los ensayos indicados en los procedimientos de ensayo descritos anteriormente. Los resultados de los ensayos para los ejemplos de la

ES 2 326 809 T3

presente invención se muestran en las tablas 9, 10, 11, 12, 13 y 14 a continuación y los resultados de los ensayos para los ejemplos comparativos en las tablas 15, 16 y 17 a continuación:

5

TABLA 9

Procedimientos de ensayo	Ej. 1	Ej. 2	Ej. 3	Ej. 4
Porcentaje de sólidos	55	55	55	55
Viscosidad ICI (cps)	119	125	110	110
Tiempo hasta que se forma el gel (h:min)	0:30	0:30	0:36	0:38
Relación de hinchamiento				
1 día aprox temperatura ambiente	1,53	1,66	1,62	1,69
7 días aprox temperatura ambiente	1,60	1,75	1,59	1,63
30 días aprox temperatura ambiente	1,46	1,55	1,61	1,59
cocción 60°C -Inicial	1,62	1,63	1,65	1,68
cocción 60°C + 1 día aprox temperatura ambiente	1,67		1,61	1,62
cocción 60°C + 7 día aprox temperatura ambiente	1,49	1,47	1,59	1,60
cocción 60°C + 30 día aprox temperatura ambiente	1,46	1,52	1,59	1,57
Fracción de gel				
30 días aprox temperatura ambiente	95,23	94,35	95,37	95
cocción 60°C + 30 día aprox temperatura ambiente	95,86	94,65	95,95	95,75

35

TABLA 10

Procedimientos de ensayo	Ej. 5	Ej. 6
Porcentaje de sólidos	55	55
Viscosidad ICI (cps)	200	180
Tiempo hasta que se forma el gel (h:min)	0:25	0:30
Relación de hinchamiento		
1 día aprox temperatura ambiente	1,66	1,66
7 días aprox temperatura ambiente	1,60	1,61
30 días aprox temperatura ambiente	1,57	1,59
cocción 60°C -Inicial	1,66	1,70
cocción 60°C + 1 día aprox temperatura ambiente	1,59	1,61
cocción 60°C + 7 día aprox temperatura ambiente	1,58	1,57
cocción 60°C + 30 día aprox temperatura ambiente	1,59	1,57
Fracción de gel		
30 días aprox temperatura ambiente	95,58	95,19
cocción 60°C + 30 día aprox temperatura ambiente	95,83	95,35

65

ES 2 326 809 T3

TABLA 11

Procedimientos de ensayo	Ej. 1	Ej. 2	Ej. 3	Ej. 4
Tiempo BK3 (Minutos)	66,14	51,97	88,5	66,1
Tiempo BK4 (Minutos)	82,68	61,42	123,9	136,9
Tiempo hasta que no se pega un algodón (minutos)	60,0	60,0	76	113
Aspecto-Húmedo	OK	OK	OK	OK
Aspecto/transparencia-Seco	OK	OK	OK	OK
Mancha de agua				
4 Horas aprox temperatura ambiente	10	10	9	9
1 día aprox temperatura ambiente	10	10	9	10
cocción 60°C -Inicial	10	10	9	10
cocción 60°C + 1 día aprox temperatura ambiente	10	10	10	10
Frotamientos con MEK				
4 Horas aprox temperatura ambiente	600	600	700	600
1 día aprox temperatura ambiente	600	500	900	800
cocción 60°C -Inicial	600	600	800	900
cocción 60°C + 1 día aprox temperatura ambiente	600	600	800	900
30 días aprox temperatura ambiente	800	800	900	800
cocción 60°C + 30 día aprox temperatura ambiente	1000	800	800	800

ES 2 326 809 T3

TABLA 12

5	Procedimientos de ensayo	Ej. 5	Ej. 6
	Tiempo BK3 (Minutos)	66,1	69
	Tiempo BK4 (Minutos)	106,2	118
10	Tiempo hasta que no se pega un algodón (minutos)	125	90
	Aspecto-Húmedo	OK	OK
	Aspecto/transparencia-Seco	OK	OK
15	Mancha de agua		
	4 Horas aprox temperatura ambiente	10	10
	1 día aprox temperatura ambiente	10	10
20	cocción 60°C -Inicial	9	10
	cocción 60°C + 1 día aprox temperatura ambiente	10	10
25	Frotamientos con MEK		
	4 Horas aprox temperatura ambiente	700	500
	1 día aprox temperatura ambiente	800	800
30	cocción 60°C -Inicial	800	900
	cocción 60°C + 1 día aprox temperatura ambiente	800	950
35	30 días aprox temperatura ambiente	800	800
	cocción 60°C + 30 día aprox temperatura ambiente	800	850

40 TABLA 13

45	Procedimientos de ensayo	Ej. 1	Ej. 2	Ej. 3	Ej. 4
	Dureza Persoz				
	4 Horas aprox temperatura ambiente	36	44	29	31
	1 día aprox temperatura ambiente	139	158	153	163
50	cocción 60°C -Inicial	125	160	159	190
	cocción 60°C + 1 día aprox temperatura ambiente	169	189	205	208
55	Dureza de Fisher				
	1 día aprox temperatura ambiente	55,9	78,7	36,5	45,5
	7 días aprox temperatura ambiente	100	123	59	84
60	30 días aprox temperatura ambiente	129	143	123	115
	cocción 60°C -Inicial	38	55,1	59	90
	cocción 60°C + 1 día aprox temperatura ambiente	73,6	93	75	103
65	cocción 60°C + 7 día aprox temperatura ambiente	103	116	97	78
	cocción 60°C + 30 día aprox temperatura ambiente	127	141	117	129

ES 2 326 809 T3

TABLA 14

Procedimientos de ensayo	Ej. 5	Ej. 6
Dureza Persoz		
4 Horas aprox temperatura ambiente	31	37
1 día aprox temperatura ambiente	154	178
cocción 60°C -Inicial	192	190
cocción 60°C + 1 día aprox temperatura ambiente	202	250
Dureza de Fisher		
1 día aprox temperatura ambiente	29,8	48,2
7 días aprox temperatura ambiente	65	90
30 días aprox temperatura ambiente	102	117
cocción 60°C -Inicial	59	62
cocción 60°C + 1 día aprox temperatura ambiente	77	86
cocción 60°C + 7 día aprox temperatura ambiente	81	98
cocción 60°C + 30 día aprox temperatura ambiente	118	134

TABLA 15

Procedimientos de ensayo	Ej. Comp. 1	Ej. Comp. 2	Ej. Comp. 3	Ej. Comp. 4	Ej. Comp. 5
Porcentaje de sólidos	55	55	65	65	50
Viscosidad ICI (cps)	75	130	59	70	139
Tiempo hasta que se forma el gel (h:min)	0:30	0:46	1:00	1:30	1:10
Relación de hinchamiento					
1 día aprox temperatura ambiente	1,62	1,71	2,45	2,22	2,11
7 días aprox temperatura ambiente	1,57	1,7	1,99	1,86	1,8
30 días aprox temperatura ambiente	1,57	1,67	1,72	1,68	1,68
cocción 60°C -Inicial	1,67	1,99	2,65	2,33	2,35
cocción 60°C + 1 día aprox temperatura ambiente	1,61	1,8	2,34	2,32	2,14
cocción 60°C + 7 día aprox temperatura ambiente	1,57	1,68	1,94	1,69	1,77
cocción 60°C + 30 día aprox temperatura ambiente	1,62	1,65	1,72	1,72	1,76
Fracción de gel					
30 días aprox temperatura ambiente	98,67	99,05	98,06	98,26	92,86
cocción 60°C + 30 día aprox temperatura ambiente	98,67	99,22	98,11	98,85	92,55

ES 2 326 809 T3

TABLA 16

	Procedimientos de ensayo	Ej. Comp. 1	Ej. Comp. 2	Ej. Comp. 3	Ej. Comp. 4	Ej. Comp. 5
5	Tiempo BK3 (Minutos)	35,4	94	383	451	80
10	Tiempo BK4 (Minutos)	57,8	111	536	>600	267
	Tiempo hasta que no se pega un algodón (minutos)	110	120	330	360	30
15	Aspecto-Húmedo	OK	OK	OK	OK	OK
	Aspecto/transparencia-Seco	OK	Algo de turbidez	OK	OK	OK
20	Mancha de agua					
	4 Horas aprox temperatura ambiente	8	9	4	3	8
25	1 día aprox temperatura ambiente	8	9	7	8	9
	cocción 60°C -Inicial	10	9	8	7	9
30	cocción 60°C + 1 día aprox temperatura ambiente	10	9	10	8	10
	Frotamientos con MEK					
35	4 Horas aprox temperatura ambiente	850	900	400	100	300
	1 día aprox temperatura ambiente	1000	900	400	200	500
40	cocción 60°C -Inicial	900	900	500	300	500
	cocción 60°C + 1 día aprox temperatura ambiente	1000	900	500	400	600
45	30 días aprox temperatura ambiente	850	900	800	900	500
50	cocción 60°C + 30 día aprox temperatura ambiente	950	950	900	500	500

55

60

65

ES 2 326 809 T3

TABLA 17

5	Procedimientos de ensayo	Ej. Comp. 1	Ej. Comp. 2	Ej. Comp. 3	Ej. Comp. 4	Ej. Comp. 5
	Dureza Persoz					
10	4 Horas aprox temperatura ambiente	62	29	16	23	106
	1 día aprox temperatura ambiente	43	37	118	145	211
15	cocción 60°C -Inicial	51	24	172	113	199
	cocción 60°C + 1 día aprox temperatura ambiente	40	32	165	195	265
20	Dureza de Fisher					
	1 día aprox temperatura ambiente	22,8	11	21,5	29	81,9
25	7 días aprox temperatura ambiente	17,5	18	128	157	141
	30 días aprox temperatura ambiente	33,7	19	181	173	154
30	cocción 60°C -Inicial	16	6	51,7	25	75,2
	cocción 60°C + 1 día aprox temperatura ambiente	20	11	102	72	101
35	cocción 60°C + 7 día aprox temperatura ambiente	22	20	165	174	158
40	cocción 60°C + 30 día aprox temperatura ambiente	18,4	21	193	184	172

45 A partir de lo anterior, se puede ver fácilmente que debido a la mayor Tg de los polímeros ramificados de la presente invención, los revestimientos que se obtienen a partir de ellos proporcionan mayor dureza de las películas que las de aquellos revestimientos que se obtienen a partir de los polímeros comparativos.

50 La composición que contiene los polímeros ramificados de la presente invención proporciona excelente reactividad a temperaturas ambientales. Como resultado, los revestimientos que se obtienen a partir de ellos se pueden secar rápidamente en condiciones ambientales, lo cual se puede apreciar por sus tiempos de secado BK, su resistencia a las manchas de agua y tiempos para que no se pegue el algodón mejorados frente a las composiciones que contienen los polímeros comparativos. Como resultado, las composiciones de la presente invención proporcionan una mejora importante en la productividad frente a las composiciones comparativas. Las propiedades de revestimiento generales de las composiciones de revestimiento son excelentes con compatibilidad excelente con diversas combinaciones de componentes reticulantes, tales como una combinación de trímeros de HDI e IPDI.

60 Las composiciones de revestimiento de la presente invención tienen propiedades de curado rápido significativamente mejoradas, tales como tiempos de secado BK, manchas de agua, tiempos para que no se pegue el algodón y relaciones de hinchamiento frente a las descritas en la patente de EE.UU. n° 6.221.494.

65 Las composiciones que contienen los polímeros ramificados de la presente invención proporcionan curado rápido, relaciones de hinchamiento, resistencia a la MEK, manchas de agua, curado completo, tiempos BK4, mejorados mejor fracción de gel y menor viscosidad a mayor carga de sólidos (119 cps aprox 55% sólidos frente a 139 cps aprox 50% sólidos) que las composiciones de revestimiento convencionales que contienen polímeros acrílicos lineales convencionales.

ES 2 326 809 T3

La solicitud de patente que tiene número de serie 09/125.467 (de aquí en adelante solicitud nº467), concedida el 18 de abril de 2003, describía que se produjo un polímero que tiene una estructura polimérica muy ramificada disminuyendo la razón de los monómeros descritos previamente A y B en una mezcla monomérica de 1000:1 a 2:1. Los solicitantes han descubierto de forma inesperada que se puede producir un polímero que tiene una estructura polimérica ramificada más allá del intervalo descrito previamente en la solicitud de patente anterior. La figura 2 ilustra gráficamente el grado de ramificación, que es directamente proporcional a los pesos moleculares de los polímeros ramificados descritos en las tablas 18 y 19 a continuación, que se produjeron de acuerdo con el procedimiento descrito anteriormente. En la figura 2, el eje "Z" representa el peso molecular según GPC de los polímeros, el eje "X" representa la fracción molar del monómero B en la mezcla monomérica, y el eje "Y" representa la cantidad de agente de transferencia de cadena usado. Para comparación, el gráfico teórico mencionado como "T" ilustra los pesos moleculares de los polímeros teóricos sin ninguna ramificación y aprox 400 ppm de agente de transferencia de cadena de cobalto. Los pesos moleculares teóricos representados por el gráfico T en la figura 2, se calculan usando la siguiente ecuación:

$$\frac{1}{M_w} = \frac{1}{M_{w\chi=0}} + \chi \frac{1}{M_{w\chi=1}}$$

en la que χ representa la fracción en moles de monómero B en la mezcla monomérica, M_w representa el peso molecular del polímero teórico que no tiene estructura ramificada, $M_{w\chi=0}$ representa el peso molecular de un polímero que no tiene monómero "B" en la mezcla monomérica y $M_{w\chi=1}$ representa el peso molecular de un polímero que no tiene monómero "A" en la mezcla monomérica.

(Tabla pasa a página siguiente)

Tabla 18

Mezcla monomérica para polímeros ramificados	Razón molar A:B	Fracción de B en % en moles	Mezcla monomérica*		Peso total en gramos	CTA en gramos	GPC Mw
			%MA (A)	%MMA (B)			
9	28:72	72	25	75	189	0,075	1.114
10	54:46	46	50	50	189	0,075	3.484
11	28:72	72	25	75	189	0,038	1.756
12	54:46	46	50	50	189	0,038	8.362
13	28:72	72	25	75	189	0,019	2.649
14	54:46	46	50	50	189	0,019	17.568
15	28:72	72	25	75	189	0,094	3.522
16	54:46	46	50	50	189	0,094	32.198

* Los porcentajes en peso están referidos al peso total de sólidos de la mezcla monomérica.

Tabla 19 (Polímeros Comparativos)

Mezcla monomérica para polímeros comp.	Razón molar A:B	Fracción de B en % en moles	Mezcla monomérica*		Peso total	CTA	Mw
			%MA (A)	%MMA (B)			
5	78:22	22	75	25	189	0,075	24.727
6	78:22	22	75	25	189	0,038	29.270
7	78:22	22	75	25	189	0,019	33.798
8	0:100	0	100	0	189	0,075	17.629
9	0:100	0	100	0	189	0,038	23.191
10	0:100	0	100	0	189	0,019	28.012
11	100:0	100	0	100	189	0,075	275
12	100:0	100	0	100	189	0,038	330
13	100:0	100	0	100	189	0,019	614
14	0:100	0	100	0	189	0,094	28.208
15	100:0	100	0	100	189	0,094	1.382
16	78:22	22	75	25	189	0,094	40.165

* Los porcentajes en peso están referidos al peso total de sólidos de la mezcla monomérica.

ES 2 326 809 T3

A partir de la figura 2 se puede determinar fácilmente que los polímeros ramificados se pueden producir incluso más allá de las razones molares A:B descritas en la solicitud nº467. Además, los polímeros de la presente invención pueden tener pesos moleculares bajos y proporcionar aún un grado de ramificación útil. Como resultado, las composiciones de revestimiento que contienen tales polímeros ramificados no solamente pueden tener menor viscosidad que los polímeros lineales a pesos moleculares bajos, sino que tales composiciones también pueden, debido a la presencia de ramificación, proporcionar propiedades de revestimiento muy útiles, tales como dureza elevada y densidad de reticulación elevada. Tales composiciones que tienen alta densidad de reticulación se curan rápidamente, incluso en condiciones ambientales.

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

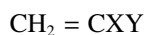
60

65

REIVINDICACIONES

1. Una composición de revestimiento que se puede curar, que comprende un componente reticulable y un componente reticulante, en la que dicho componente reticulable comprende:

un polímero acrílico ramificado que tiene un peso molecular medio ponderal en el intervalo de 2.000 a 200.000, una Tg en el intervalo de - 70°C a + 150°C, que tiene en promedio 2 a 2.000 grupos reticulables, resultando dicho polímero acrílico de una polimerización por radicales libres de una mezcla monomérica en presencia de un agente de transferencia de cadena que contiene cobalto, comprendiendo dicha mezcla monomérica al menos dos monómeros insaturados A y B de fórmula:



donde,

una razón molar de dicho monómero A a dicho monómero B en dicha mezcla monomérica se encuentra en el intervalo de 1,99:1 a 1:9;

en el intervalo de 75% a 100% de dichos monómeros A y B en dicha mezcla monomérica, se convierten en dicho polímero;

X para el monómero A es H y X para el monómero B es CH₃;

Y se selecciona del grupo que consiste en OR, O₂CR, halógeno, CO₂H, COR, CO₂R, CN, CONH₂, CONHR, CONR₂ y R'; donde

R se selecciona del grupo que consiste en alquilo sustituido y sin sustituir, arilo sustituido y sin sustituir, heteroarilo sustituido y sin sustituir, aralquilo sustituido y sin sustituir, alcarilo sustituido y sin sustituir y organosililo sustituido y sin sustituir, siendo los sustituyentes iguales o diferentes y se seleccionan del grupo reticulable que consiste en carboxilo, carboxilato, epoxi, sililo, hidroxilo, alcoxi, amino primario, amino secundario, amino terciario, isocianato, sulfonilo, halo, acetoacetilo y una combinación de los mismos,

R' se selecciona del grupo que consiste en arilo sustituido y sin sustituir y heteroarilo sustituido y sin sustituir, siendo los sustituyentes iguales o diferentes y se seleccionan del grupo reticulable que consiste en carboxilo, carboxilato, epoxi, sililo, hidroxilo, alcoxi, amino primario, amino secundario, amino terciario, isocianato, sulfonilo, alquilo sustituido y sin sustituir, arilo sustituido y sin sustituir, alqueno sustituido y sin sustituir, halo y acetoacetilo; donde heteroátomo en dicho grupo heteroarilo es N, O, P o S, y el número de átomos de carbono en:

(i) dicho grupo alquilo se encuentra en el intervalo de 1 a 18, y

(ii) dicho grupo arilo se encuentra en el intervalo de 6 a 18; y

donde dicho componente reticulante para dichos grupos reticulables, comprende una poliamina, una policetimina, polialdimina, poliepoxi, poliisocianato, polioliol, silano, melamina, éster poliaspártico, polianhídrido, poliácido o una combinación de los mismos.

2. La composición de revestimiento de la reivindicación 1, en la que dichos grupos reticulables se seleccionan del grupo que consiste en hidroxilo, acetoacetoxi, carboxilo, amina primaria, amina secundaria, isocianato, sililo, epoxi y una combinación de los mismos.

3. La composición de revestimiento de la reivindicación 1, en la que dicha mezcla monomérica comprende además estireno, α -metil estireno o una combinación de los mismos.

4. La composición de revestimiento de la reivindicación 1, en la que en dicha mezcla monomérica dicho monómero A es acrilato de isobornilo, acrilato de hidroxietilo, o una combinación de los mismos y dicho monómero B es metacrilato de butilo.

5. La composición de revestimiento de la reivindicación 1, en la que dicha mezcla monomérica comprende 10 a 20.000 ppm de un agente de transferencia de cadena que contiene cobalto, estando referidas todas las ppm al peso total de mezcla monomérica.

6. La composición de revestimiento de la reivindicación 1 ó 5, en la que dicho agente de transferencia de cadena que contiene cobalto se selecciona del grupo que consiste en un quelato de cobalto(II), quelato de cobalto(III) y una combinación de los mismos.

7. La composición de revestimiento de la reivindicación 1, en la que dicho polímero ramificado tiene dichos grupos funcionales acetoacetoxi, dicho componente reticulante es cetimina o poliamina.

ES 2 326 809 T3

8. La composición de revestimiento de la reivindicación 1, en la que dicho polímero ramificado tiene dichos grupos funcionales hidroxilo, dicho componente reticulante es poliisocianato.
9. La composición de revestimiento de la reivindicación 1, en la que dicho copolímero tiene dichos grupos funcionales epoxi, dicho componente reticulante es poliácido o polianhídrido.
10. La composición de revestimiento de la reivindicación 1, en la que dicho copolímero tiene dichos grupos funcionales sililo, dicho componente reticulante es silano.
11. La composición de revestimiento de la reivindicación 8, en la que dicho componente reticulable comprende además oligómeros de aldimina, oligómeros de cetimina y ésteres poliaspárticos.
12. La composición de revestimiento de la reivindicación 1, en la que dicho polímero ramificado tiene dichos grupos funcionales hidroxilo, dicho componente reticulante es melamina.
13. La composición de revestimiento de la reivindicación 8, en la que dicho componente reticulable comprende además un catalizador seleccionado del grupo que consiste en un compuesto de estaño, amina terciaria, catalizador ácido y una combinación de los mismos.
14. La composición de la reivindicación 12, que además comprende un catalizador seleccionado del grupo que consiste en ácidos sulfónicos, ácidos fosfóricos, y una combinación de los mismos.
15. La composición de revestimiento de la reivindicación 1, en la que dicha composición es una composición de revestimiento transparente, composición pigmentada, composición de revestimiento metalizada, composición de capa base, composición de monocapa o una capa de imprimación.
16. La composición de la reivindicación 1, en la que dicho componente reticulable comprende además 0,1 por ciento en peso a 98 por ciento en peso referido al peso total de sólidos del componente reticulable de un polímero (met)acrílico que contiene hidroxilo, un poliéster, un oligómero, un politrimetilen éter diol, un polímero en dispersión no acuosa (NAD) o una combinación de los mismos.
17. La composición de la reivindicación 16, en la que dicho oligómero es un oligómero reactivo producido haciendo reaccionar un ácido oligomérico con un epoxi monofuncional.
18. La composición de la reivindicación 1, en la que dicho componente reticulable comprende además 0,1 a 50 por ciento en peso de un polímero acrílico dispersado, estando referido el porcentaje al peso total de los sólidos de la composición.
19. Un revestimiento sobre un substrato producido a partir de la composición de revestimiento que se puede curar de la reivindicación 1.
20. Un método para producir un polímero acrílico ramificado que comprende:
- polimerizar por radicales libres una mezcla monomérica en presencia de un agente de transferencia de cadena que contiene cobalto, comprendiendo dicha mezcla monomérica al menos dos monómeros insaturados A y B de fórmula:
- $$\text{CH}_2 = \text{CXY}$$
- donde,
- una razón molar de dicho monómero A a dicho monómero B en dicha mezcla monomérica se encuentra en el intervalo de 1,99:1 a 1:9;
- en el intervalo de 75% a 100% de dichos monómeros A y B en dicha mezcla monomérica, se convierten en dicho polímero;
- X para el monómero A es H y X para el monómero B es CH₃;
- Y se selecciona del grupo que consiste en OR, O₂CR, halógeno, CO₂H, COR, CO₂R, CN, CONH₂, CONHR, CONR₂ y R'; en la que
- R se selecciona del grupo que consiste en alquilo sustituido y sin sustituir, arilo sustituido y sin sustituir, heteroarilo sustituido y sin sustituir, aralquilo sustituido y sin sustituir, alcarilo sustituido y sin sustituir y organosililo sustituido y sin sustituir, siendo los sustituyentes iguales o diferentes y se seleccionan del grupo reticulable que consiste en carboxilo, carboxilato, epoxi, sililo, hidroxilo, alcoxi, amino primario, amino secundario, amino terciario, isocianato, sulfonilo, halo, acetoacetilo y una combinación de los mismos,

ES 2 326 809 T3

R' se selecciona del grupo que consiste en arilo sustituido y sin sustituir y heteroarilo sustituido y sin sustituir, siendo los sustituyentes iguales o diferentes y se seleccionan del grupo reticulable que consiste en carboxilo, carboxilato, epoxi, sililo, hidroxilo, alcoxi, amino primario, amino secundario, amino terciario, isocianato, sulfonilo, alquilo sustituido y sin sustituir, arilo sustituido y sin sustituir, alquenilo sustituido y sin sustituir, halo y acetoacetilo; donde heteroátomo en dicho grupo heteroarilo es N, O, P o S, y el número de átomos de carbono en:

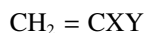
(i) dicho grupo alquilo se encuentra en el intervalo de 1 a 18, y

(ii) dicho grupo arilo se encuentra en el intervalo de 6 a 18; y donde dicho polímero acrílico ramificado tiene en promedio 2 a 2.000 grupos reticulables, un peso molecular medio ponderal en el intervalo de 2.000 a 200.000 y una Tg en el intervalo de - 70°C a + 150°C.

21. Un proceso para producir un revestimiento sobre un sustrato, comprendiendo dicho proceso:

a) mezclar componentes reticulables y componentes reticulantes de una composición de revestimiento para formar una mezcla base, donde dicho componente reticulable comprende:

un polímero acrílico ramificado que tiene un peso molecular medio ponderal en el intervalo de 2.000 a 200.000, una Tg en el intervalo de - 70°C a + 150°C, que tiene en promedio 2 a 2.000 grupos reticulables, resultando dicho polímero acrílico de una polimerización por radicales libres de una mezcla monomérica en presencia de un agente de transferencia de cadena que contiene cobalto, comprendiendo dicha mezcla monomérica al menos dos monómeros insaturados A y B de fórmula:



donde,

una razón molar de dicho monómero A a dicho monómero B en dicha mezcla monomérica se encuentra en el intervalo de 1,99:1 a 1:9;

en el intervalo de 75% a 100% de dichos monómeros A y B en dicha mezcla monomérica, se convierten en dicho polímero;

X para el monómero A es H y X para el monómero B es CH₃;

Y se selecciona del grupo que consiste en OR, O₂CR, halógeno, CO₂H, COR, CO₂R, CN, CONH₂, CONHR, CONR₂ y R'; donde

R se selecciona del grupo que consiste en alquilo sustituido y sin sustituir, arilo sustituido y sin sustituir, heteroarilo sustituido y sin sustituir, aralquilo sustituido y sin sustituir, alcarilo sustituido y sin sustituir y organosililo sustituido y sin sustituir, siendo los sustituyentes iguales o diferentes y se seleccionan del grupo reticulable que consiste en carboxilo, carboxilato, epoxi, sililo, hidroxilo, alcoxi, amino primario, amino secundario, amino terciario, isocianato, sulfonilo, halo, acetoacetilo y una combinación de los mismos,

R' se selecciona del grupo que consiste en arilo sustituido y sin sustituir y heteroarilo sustituido y sin sustituir, siendo los sustituyentes iguales o diferentes y se seleccionan del grupo reticulable que consiste en carboxilo, carboxilato, sililo, epoxi, hidroxilo, alcoxi, amino primario, amino secundario, amino terciario, isocianato, sulfonilo, alquilo sustituido y sin sustituir, arilo sustituido y sin sustituir, alquenilo sustituido y sin sustituir, halo y acetoacetilo; donde heteroátomo en dicho grupo heteroarilo es N, O, P o S, y el número de átomos de carbono en:

(i) dicho grupo alquilo se encuentra en el intervalo de 1 a 18, y

(ii) dicho grupo arilo se encuentra en el intervalo de 6 a 18; y

donde dicho componente reticulante para dichos grupos reticulables, comprende una poliamina, una policetimina, polialdimina, poliepoxi, poliisocianato, poliol, silano, melamina, éster poliaspártico, polianhídrido, poliacido o una combinación de los mismos, y;

b) aplicar una capa de dicha mezcla base sobre dicho sustrato;

c) curar dicha capa en dicho revestimiento sobre dicho sustrato.

22. El proceso de la reivindicación 21, que además comprende secar al aire dicha capa tras dicha etapa de aplicación.

23. El proceso de la reivindicación 21 ó 22, en la que dicho etapa de curado es a temperaturas en el intervalo de temperatura ambiente a 200°C.

24. El proceso de la reivindicación 21, en el que dicho sustrato es la carrocería de un automóvil.

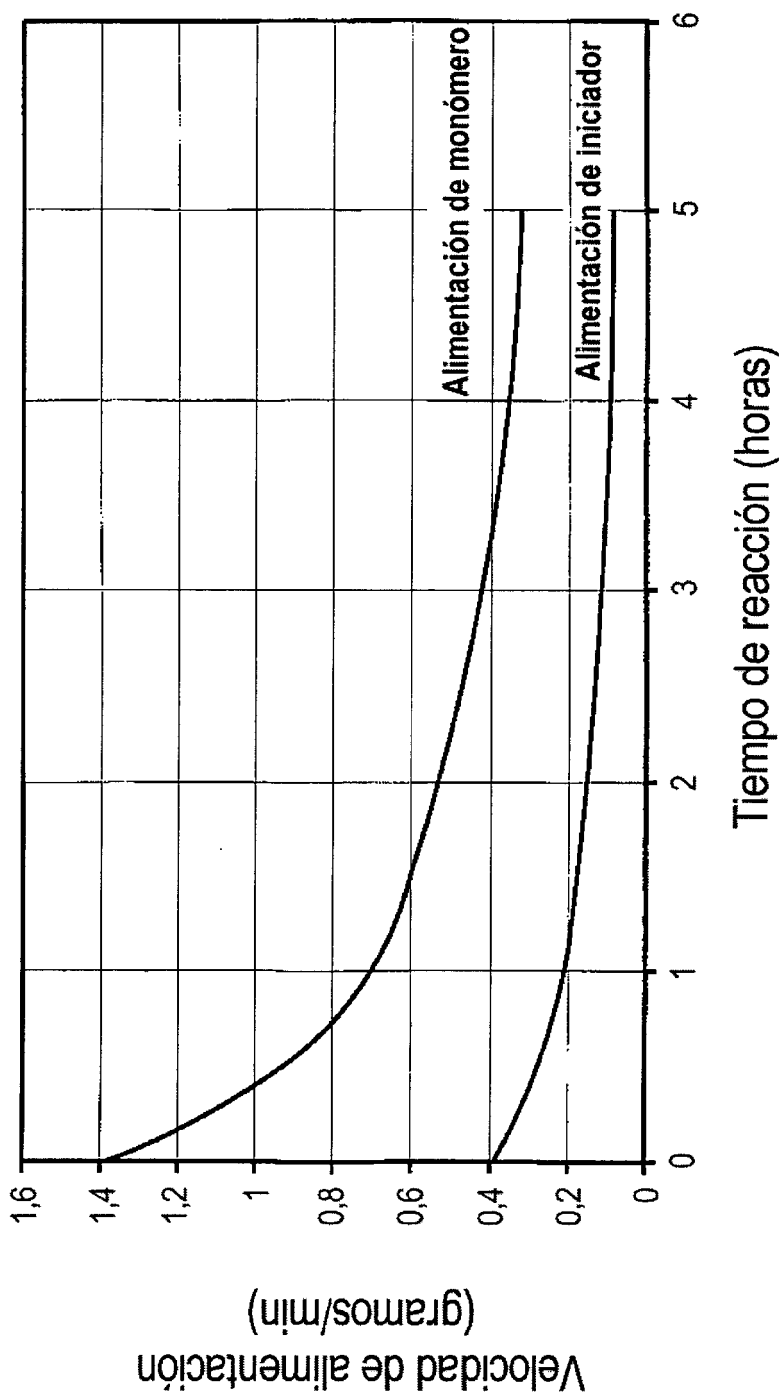


FIG. 1

