



19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 311 716**

51 Int. Cl.:  
**C08L 23/22** (2006.01)  
**C09D 5/03** (2006.01)  
**B05D 7/26** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **03742725 .9**  
96 Fecha de presentación : **12.02.2003**  
97 Número de publicación de la solicitud: **1474479**  
97 Fecha de publicación de la solicitud: **10.11.2004**

54 Título: **Composiciones de revestimiento en polvo que tienen una resistencia mejorada a la abrasión y al ácido.**

30 Prioridad: **15.02.2002 US 77645**  
**04.02.2003 US 357817**

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

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

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

72 Inventor/es: **Rechenberg, Karen S.;**  
**Coca, Simion;**  
**Barkac, Karen A.;**  
**O'Dwyer, James B. y**  
**Bowser, Linda J.**

74 Agente: **Carpintero López, Mario**

ES 2 311 716 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 2 311 716 T3

## DESCRIPCIÓN

Composiciones de revestimiento en polvo que tienen una resistencia mejorada a la abrasión y al ácido.

### 5 Antecedentes de la invención

#### 1. Campo de la invención

10 La presente invención se refiere en general a composiciones termoendurecibles que contienen copolímeros de monómeros de vinilo. Más específicamente, la presente invención está dirigida a una composición termoendurecible de mezcla particulada sólida co-reaccionable que incluye copolímeros funcionales que contienen monómeros de tipo isobutileno.

#### 15 2. Descripción de la técnica relacionada

La reducción del impacto sobre el medioambiente de composiciones de revestimiento, en particular el asociado con las emisiones al aire de sustancias orgánicas volátiles durante su uso, ha sido un área de investigación y desarrollo constante durante los últimos años. En consecuencia, el interés en los revestimientos en polvo ha ido aumentando debido, en parte, a su bajo contenido en compuestos orgánicos volátiles (COV) inherente a ellos, que reduce significativamente las emisiones al aire durante el procedimiento de aplicación. Aunque composiciones de revestimiento termoplásticos y termoendurecibles están disponibles comercialmente, normalmente son más deseables los revestimientos termoendurecibles debido a sus superiores propiedades físicas, por ejemplo dureza y resistencia al disolvente.

25 Revestimientos con bajos COV son particularmente deseables en el mercado de la fabricación de equipo original (FEO) de automoción debido al relativamente gran volumen de revestimientos que se usan. No obstante, además del requisito de niveles bajos de COV, los fabricantes de automoción tienen requisitos de funcionamiento muy estrictos para los revestimientos que se usan. Normalmente se requiere que los revestimientos superiores transparentes de los FEO de automoción posean una combinación de buena durabilidad exterior, resistencia al ataque ácido y resistencia al depósito de agua y excelentes brillo y aspecto. Aunque los revestimientos superiores líquidos que contienen, por ejemplo, componentes de poliisocianato y polioliol decapados, pueden proporcionar estas propiedades, tienen el indeseable inconveniente de tener niveles de COV mayores en relación con los revestimientos en polvo que, esencialmente, tienen cero niveles de COV.

35 Se conocen composiciones para revestimiento que contienen componentes de poliisocianato bloqueado y polioliol (“revestimientos curados de isocianato”) y se han desarrollado para usar en una serie de aplicaciones, tales como en revestimientos superiores de FEO industriales y de automoción. Tales composiciones de revestimiento curadas se describen en, por ejemplo, las patentes de Estados Unidos N° 4.997.900, 5.493.896, 5.508.337, 5.554.692 y 5.777.061. No obstante, su uso ha estado limitado debido a deficiencias en, por ejemplo, el flujo, el aspecto y la estabilidad al almacenamiento. Las composiciones de revestimiento curadas de isocianato normalmente incluyen un reticulante que tiene dos o más grupos isocianato bloqueados, por ejemplo un trímero de 1-isocianato-3,3,5-trimetil-5-isocianato-metilciclohexano bloqueado con *e*-caprolactam y un polímero funcional hidroxilo, por ejemplo un copolímero acrílico preparado, en parte, a partir de un acrilato de hidroxialquilo y/o metacrilato.

45 Las formulaciones para revestimiento particulado sólido denominados en la industria “revestimientos en polvo” están encontrando cada vez más utilidad en sustratos metálicos para pintura, tanto como revestimientos para imprimación y como revestimientos superiores o transparentes de los revestimientos compuestos por capa base y capa superior. La industria de automoción proporciona protección frente a la corrosión y un aspecto decorativo para los vehículos de motor mediante compuestos de pintura multicapa en los diversos tipos de superficies de los vehículos a motor. Las capas finales de este compuesto normalmente incluyen los compuestos habituales de capa base y capa superior. El revestimiento base es una capa pigmentada y el revestimiento transparente es una capa no pigmentada o sólo ligeramente pigmentada que se aplica por separado sobre el revestimiento base y curada en cierto grado con el revestimiento base. Para proporcionar mejores compuestos de revestimiento para los vehículos a motor, la industria está buscando soluciones al problema de defectos, tizaduras e imperfecciones del revestimiento que se producen debido a la acción de la lluvia ácida y de la suciedad del suelo, y de desechos que pueden golpear zonas del vehículo. Estos golpes pueden tener como resultado antiestéticos arañazos del revestimiento transparente. La resistencia a la abrasión es la propiedad de una película de revestimiento que permite que la película permanezca intacta a la abrasión por la luz, impactos o presión.

60 Sería deseable desarrollar composiciones de “revestimiento en polvo” que incluyan copolímeros funcionales que proporcionen excelentes resistencia a ácido y resistencia a la abrasión y con niveles bajos de COV.

### Resumen de la invención

65 La presente invención está dirigida a una composición termoendurecible que incluye una mezcla particulada sólida co-reaccionable de:

- (a) un material formador de película que comprende grupos funcionales; y

## ES 2 311 716 T3

- (b) un agente reticulante que tiene al menos dos grupos funcionales que son reactivos con los grupos funcionales en el material formador de película (a) que comprende una composición de copolímero que comprende al menos 30 mol% de residuos que tienen las siguientes unidades estructurales en alternancia:



en las que DM representa un residuo de un monómero donante que tiene la siguiente estructura (I):



15 en la que R<sup>1</sup> es alquilo de C<sub>1</sub> a C<sub>4</sub> lineal o ramificado, R<sup>2</sup> se selecciona del grupo compuesto por metilo, alquilo de C<sub>1</sub> a C<sub>20</sub> lineal, cíclico o ramificado, alquenoilo, arilo, alcarilo y aralquilo; y AM representa un residuo de uno o más monómeros aceptores acrílicos.

20 La presente invención también está dirigida a un procedimiento de recubrir un sustrato, incluido aplicar al sustrato la composición termoendurecible descrita en lo que antecede, coalescer la composición termoendurecible para formar una película sustancialmente continua y curar la composición termoendurecible. La presente invención está además dirigida a sustratos recubiertos usando el procedimiento.

25 La presente invención está además dirigida a una composición de revestimiento compuesto de múltiples componentes que incluye un revestimiento base depositado a partir de una composición formadora de película pigmentada y un revestimiento superior transparente aplicado sobre el revestimiento base, donde el revestimiento base, revestimiento superior transparente, o ambos, se depositan desde la composición termoendurecible descrita en lo que antecede. La presente invención está además dirigida a sustratos recubiertos por la composición de revestimiento compuesto de  
30 múltiples componentes.

### Descripción detallada de la invención

35 Aparte de en los ejemplos de funcionamiento, o cuando se indique lo contrario, todos los números o expresiones en referencia a los ingredientes, condiciones de reacción, etc. usados en la especificación y las reivindicaciones deben entenderse como modificados en todos los casos por el término “aproximadamente”. En esta solicitud de patente se describen varios intervalos numéricos. Dado que estos intervalos son continuos, incluyen cada valor entre los valores mínimo y máximo. A menos que se indique lo contrario expresamente, los diversos intervalos numéricos especificados en esta solicitud son aproximaciones.

40 Como se usa en la presente memoria descriptiva y en las reivindicaciones, con los términos “met(acrilato)”, “met(acrílico)” y términos similares se quiere indicar la inclusión de las moléculas análogas acrílicas y metacrílicas y/o basadas en acrilato y metacrilato.

45 Como se usa en la presente memoria descriptiva, con el término “composición de copolímero” se quiere incluir un copolímero sintetizado, así como residuos de iniciadores, catalizadores y otros elementos auxiliares en la síntesis del copolímero, pero no incorporados covalentemente en él. Tales residuos y otros elementos considerados como parte de la composición de copolímero normalmente están mezclados o co-mezclados con el copolímero de modo que tienen a permanecer con el copolímero cuando se transfiere entre vasos o entre disolvente o medio de dispersión.

50 Como se usa en la presente memoria descriptiva, con el término “sustancialmente libre” se quiere indicar que un material está presente como impureza accidental. En otras palabras, el material no se añade intencionalmente a una composición indicada, pero puede estar presente a niveles menores o intrascendentes porque se llevó como una impureza como parte de un componente de la composición deseada.

55 Los términos “monómero donante” y “monómero aceptor” se usan a lo largo de esta solicitud. En referencia a la presente invención, el término “monómero donante” se refiere a monómeros que tienen un grupo polimerizable, etilénicamente insaturado que poseen una densidad electrónica relativamente elevada en el doble enlace etilénico, y el término “monómero aceptor” se refiere a monómeros que tienen un grupo polimerizable etilénicamente insaturado que poseen una densidad electrónica relativamente baja en el doble enlace etilénico. Este concepto se ha cuantificado hasta un punto mediante el esquema de Alfrey-Price Q-e (Robert Z. Greenley, Polymer Handbook, Cuarta Edición, Brandrup, Immergut and Gulke, editors, Wiley & Sons, New York, NY, pág. 309-319 (1999)). Todos los valores e citados en la presente memoria descriptiva son los que aparecen en el Polymer Handbook a menos que se indique lo contrario.

65 En el esquema Q-e, Q refleja la reactividad de un monómero y e representa la polaridad de un monómero, que indica la densidad electrónica del grupo polimerizable, etilénicamente insaturado de un monómero dado. Un valor positivo para e generalmente indica que un monómero tiene una densidad electrónica relativamente baja y es un

## ES 2 311 716 T3

monómero aceptor, como es el caso del anhídrido maleico, que tiene un valor  $e$  de 3,69. Un valor bajo o negativo para  $e$  generalmente indica que un monómero tiene una densidad electrónica relativamente y es un monómero donante, como es el caso del viniléter, que tiene un valor  $e$  de -1,80.

5 Como se hace referencia en la presente memoria descriptiva, con un fuerte monómero aceptor se quiere incluir los monómeros con un valor  $e$  superior a 0,5 hasta, e incluidos, los monómeros con un valor  $e$  de 2,0. Por el contrario, con el término "fuerte monómero donante" se quiere incluir los monómeros con un valor  $e$  inferior a -1,5 y con el término "monómero donante débil" se quiere incluir los monómeros con un valor  $e$  inferior a 0,5 hasta un valor  $e$  de -1,5.

10 La presente descripción está dirigida a una composición termoendurecible que incluye material formador de película que comprende grupos funcionales y un agente de reticulación que tiene grupos funcionales que son reactivos con el grupo funcional en el material formador de película.

15 Como se usa en la presente memoria descriptiva y las reivindicaciones, el término "material formador de película" se refiere a un material que por si solo o en combinación con un material co-reactivo, como un agente reticulante, es capaz de formar una película continua sobre una superficie de un sustrato. En una forma de realización de la presente invención, el material formador de película puede ser un polímero adecuado. Entre los polímeros adecuados se incluyen homopolímeros y copolímeros que tienen grupos funcionales seleccionados de poliácridatos, polimetacrilatos, poliésteres, poliamidas, poliéteres, polisilanos y polisiloxanos. En una forma de realización concreta, el material formador de película puede ser un copolímero acrílico formado de película que tiene grupos funcionales epoxi tal y como se describe en la patente de EE.UU. N° 6.277.917 concedida a Jurgetz y col. Preferentemente, el material formador de película es un material particulado sólido.

25 El agente reticulante puede ser una composición de copolímero que contiene un copolímero que contiene un grupo funcional que tiene al menos 30 mol%, en muchos casos al menos 40 mol%, normalmente al menos 50 mol%, en algunos casos al menos 60 mol% y en otros casos al menos 75 mol% de residuos del copolímero derivado de las secuencias en alternancia de pares de monómero donante-monómero aceptor que tienen de estructura unidades de residuos monoméricos en alternancia.

30 
$$-[MD-MA]-$$

35 en la que DM representa un residuo de un monómero donante y AM representa un residuo de un monómero aceptor. El copolímero puede ser un copolímero 100% con alternancia de DM y AM. Más particularmente, al menos 15 mol% del copolímero comprende un monómero donante, que es un monómero de tipo isobutileno, que tiene la estructura siguiente (I):



45 en la que  $R^1$  es alquilo de  $C_1$  a  $C_4$  lineal o ramificado,  $R^2$  es uno o más de metilo, alquilo de  $C_1$  a  $C_{20}$  lineal, cíclico o ramificado, alquenilo, arilo, alcarilo y aralquilo. Además, al menos 15 mol% del copolímero incluye un monómero acrílico como monómero aceptor. El grupo  $R^2$  puede incluir uno o más grupos funcionales seleccionados de epoxi, ácido carboxílico, hidroxilo, tiol, amida, amina, oxazolona, acetoacetato, metilol, metilol éter, isocianato, isocianato bloqueado, beta hidroxialquilamida y carbamato. Preferentemente, el agente reticulante es un material particulado sólido.

50 En una forma de realización de la presente invención, el agente reticulante del copolímero incorpora una considerable porción de residuos alternantes de un monómero donante débil tal y como se describe con la estructura I y un monómero aceptor débil, que es un monómero acrílico. Una lista no limitante de valores  $e$  y publicados para monómeros que pueden incluirse como monómeros descritos por la estructura I y monómeros acrílicos de la presente invención se muestran en la tabla 2.

60

65

# ES 2 311 716 T3

TABLA 2

Valores e de Alfrey-Price para monómeros seleccionados

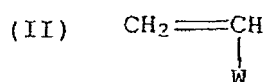
Monómero	Valor e
Monómeros de estructura 1	
Isobutileno	-1,20 <sup>1</sup>
Diisobutileno	0,49 <sup>2</sup>
Monómeros acrílicos	
Ácido acrílico	0,88 <sup>1</sup>
Acrilamida	0,54 <sup>1</sup>
Acrilonitrilo	1,23 <sup>1</sup>
Acrilato de metilo	0,64 <sup>1</sup>
Acrilato de etilo	0,55 <sup>1</sup>
Acrilato de butilo	0,85 <sup>1</sup>
Acrilato de bencilo	0,13 <sup>1</sup>
Monómeros acrílicos	1,28 <sup>1</sup>
Acrilato de glicidilo	
<sup>1</sup> Polymer Handbook, Cuarta Edición (1999)	
<sup>2</sup> Rzaev y col., Eur. Polym. J., Vol. 24, N° 7. pág.. 981-985 (1998)	

En la presente invención se puede usar cualquier monómero donante adecuado. Entre los monómeros donantes adecuados que se pueden usar se incluyen monómeros donantes fuertes y monómeros donantes débiles. Entre los monómeros donantes adecuados se incluyen isobutileno, diisobutileno, isopreno, dipenteno, isoprenol, 1-octeno y mezclas de los mismos. La presente invención es particularmente útil para preparar copolímeros alternantes en los que se usa una molécula donante débil. Los presentes copolímeros incluirán un monómero donante débil descrito por la estructura I, tal como isobutileno y diisobutileno, 1-octeno e isoprenol, y pueden además incluir otros monómeros donantes débiles adecuados. El monómero donante débil de estructura I está presente en la composición de copolímero a un nivel de al menos 15 mol%, en algunos casos al menos 25 mol%, normalmente al menos 30 mol% y en algunos casos al menos 35 mol%. El monómero donante débil de estructura I está presente en la composición de copolímero a un nivel de hasta 50 mol%, en algunos casos hasta 47,5 mol%, normalmente hasta 45 mol% y, en algunos casos, hasta 40 mol%. El nivel del monómero donante débil de estructura I usado se determina mediante las propiedades que se han de incorporar en la composición de copolímero. Los residuos del monómero donante débil de estructura I pueden estar presentes en la composición de copolímero en cualquier intervalo de valores incluidos los indicados en lo que antecede.

Entre otros monómeros donantes adecuados que se pueden usar en la presente invención se incluyen etileno, buteno, estireno, estirenos sustituidos, metil estireno, estirenos sustituidos, éteres de vinilo, ésteres de vinilo, vinil piridinas, divinil benceno, vinil naftaleno y divinil naftaleno. Los éteres de vinilo incluyen ésteres vinílicos de ácidos carboxílicos, que incluyen, entre otros, acetato de vinilo, butirato de vinilo, 3,4-dimetoxibenzoato de vinilo y benzoato de vinilo. El uso de otros monómeros donantes es opcional; cuando otros monómeros donantes están presentes, están presentes a un nivel de al menos 0,01 mol% de la composición de copolímero, a menudo al menos 0,1 mol%, normalmente al menos 1 mol% y, en algunos casos, al menos 2 mol%. Los otros monómeros donantes pueden estar presentes a hasta 25 mol%, en algunos casos hasta 20 mol%, normalmente hasta 10 mol% y, en algunos casos, hasta 5 mol%. El nivel de otros monómeros donantes usados está determinado por las propiedades que se han de incorporar en la composición de copolímero. En la composición de copolímero puede haber residuos de los otros monómeros donantes en cualquier intervalo de valores incluidos los indicados en lo que antecede.

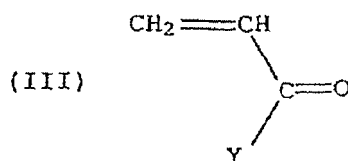
La composición de copolímero incluye monómeros aceptores como parte de las unidades alternantes monómero donante- monómero aceptor a lo largo de la cadena de copolímero. Se puede usar cualquier monómero aceptor adecuado. Entre los monómeros aceptores adecuados se incluyen monómeros aceptores fuertes y monómeros aceptores débiles. Una clase de monómeros aceptores adecuados son los descritos mediante la estructura (II):

## ES 2 311 716 T3



5 en la que W se selecciona del grupo compuesto por -CN, -X y -C(=O)-Y; en la que Y se selecciona del grupo compuesto por -NR<sup>3</sup><sub>2</sub>, -O-R<sup>5</sup>-O-C(=O)-NR<sup>3</sup><sub>2</sub>, Y -OR<sup>4</sup>; R<sup>3</sup> se selecciona del grupo compuesto por H, alquilo C<sub>1</sub> a C<sub>20</sub> lineal o ramificado, y alquilol de C<sub>1</sub> a C<sub>20</sub> lineal o ramificado; R<sup>4</sup> se selecciona del grupo compuesto por H, poli(óxido de etileno), poli(óxido de propileno), alquilo C<sub>1</sub> a C<sub>20</sub> lineal o ramificado, alquilol, arilo y aralquilo, fluoroalquilo C<sub>1</sub> a C<sub>20</sub> lineal o ramificado, fluoroarilo y fluoroaralquilo, un radical siloxano, un radical polisiloxano, un radical alquil siloxano, un radical siloxano trimetilsilil etoxilado y un radical siloxano trimetilsilil propoxilado; R<sup>5</sup> es un alquilo divalente de C<sub>1</sub> a C<sub>20</sub> lineal o ramificado; y X es un haluro.

15 Una clase de monómeros aceptores débiles que están incluidos en la presente composición de copolímero son monómeros aceptores acrílicos. Entre los monómeros aceptores acrílicos adecuados se incluyen los descritos por la estructura (III):



25 en la que Y se selecciona de -NR<sup>3</sup><sub>2</sub>, -O-R<sup>5</sup>-O-C(=O)-NR<sup>3</sup><sub>2</sub>, Y -OR<sup>4</sup>; R<sup>3</sup> se selecciona de H, alquilo C<sub>1</sub> a C<sub>20</sub> lineal o ramificado, y alquilol, arilo y aralquilo de C<sub>1</sub> a C<sub>20</sub> lineal o ramificado que contienen uno o más grupos funcionales seleccionados del grupo de epoxi, ácido carboxílico, hidroxil, tiol, amida, amina, oxazolona, acetoacetato, metilol, metilol éter, isocianato, isocianato bloqueado, beta hidroxialquilamida y carbamato; R<sup>4</sup> se selecciona de H, alquilo, arilo y aralquilo de C<sub>1</sub> a C<sub>20</sub> lineal o ramificado que contienen uno o más grupos funcionales seleccionados del grupo de epoxi, ácido carboxílico, hidroxil, tiol, amida, amina, oxazolona, acetoacetato, metilol, metilol éter, isocianato, isocianato bloqueado, beta hidroxialquilamida y carbamato; y R<sup>5</sup> es un grupo ligante de alquilo divalente de C<sub>1</sub> a C<sub>20</sub> lineal o ramificado.

35 Los monómeros aceptores acrílicos de estructura III están presentes en la composición de copolímero a un nivel de al menos 15 mol%, en algunos casos al menos 25 mol%, normalmente al menos 30 mol% y en algunos casos al menos 35 mol%. Los monómeros aceptores acrílicos de estructura III están presentes en la composición de copolímero a un nivel de hasta 50 mol%, en algunos casos hasta 47,5 mol%, normalmente hasta 45 mol% y, en algunos casos, hasta 40 mol%. El nivel de los monómeros aceptores acrílicos de estructura III usados está determinado por las propiedades que se han de incorporar en la composición de copolímero. Residuos de monómeros aceptores acrílicos de estructura III pueden estar presentes en la composición de copolímero en cualquier intervalo de valores incluidos los indicados en lo que antecede.

45 Entre otros monómeros aceptores débiles adecuados que se pueden usar en la presente invención se incluyen acrilonitrilo, metacrilonitrilo, haluros de vinilo, ácido protónico, vinil alquil sulfonatos y acroleína. Entre los haluros de vinilo se incluyen cloruro de vinilo y fluoruro de vinilideno. El uso de otros monómeros aceptores débiles es opcional; cuando hay presentes otros monómeros aceptores débiles, están presentes a un nivel de menos 0,01 mol% de la composición de copolímero, a menudo al menos 0,1 mol%, normalmente al menos 1 mol% y, en algunos casos, al menos 2 mol%. Los otros monómeros aceptores pueden estar presentes a hasta 35 mol%, en algunos casos hasta 25 mol%, normalmente hasta 15 mol% y, en algunos casos, hasta 10 mol%. El nivel de otros monómeros aceptores usados está determinado por las propiedades que se han de incorporar en la composición de copolímero. Residuos de otros monómeros aceptores pueden estar presentes en la composición de copolímero en cualquier intervalo de valores incluidos los indicados en lo que antecede.

55 En una forma de realización de la presente composición termoendurecible, los monómeros aceptores acrílicos incluyen uno o más seleccionados de acrilato de hidroxietilo, acrilato de hidroxipropilo, ácido acrílico, acrilato de dimetilaminoetilo, acrilamida, acrilato de glicidilo, metacrilato de glicidilo, acrilamida de n-butoxi metilo, metacrilato de hidroxietilo, metacrilato de hidroxipropilo, ácido metacrílico, metacrilamida, acrilato de 2-carbamoiloxietilo, metacrilato de 2-carbamoiloxietilo, acrilato de 2-carbamoiloxipropilo, metacrilato de 2-carbamoiloxipropilo, acrilato de 2-isocianatoetilo, metacrilato de 2-isocianatoetilo, acrilato de 2-isocianatopropilo, metacrilato de 2-isocianatopropilo, acrilato de etil 2-oxazolona, metacrilato de etil 2-oxazolona, acrilato de propil 2-oxazolona, metacrilato de propil 2-oxazolona, acetoacetato éster de acrilato de hidroxietilo, acetoacetato éster de metacrilato de hidroxietilo, acetoacetato éster de metacrilato de hidroxipropilo y acetoacetato éster de acrilato de hidroxipropilo.

65 En otra forma de realización de la presente invención, los monómeros acrílicos incluyen monómeros acrílicos funcionales de ácido carboxílico. En una forma de realización concreta, el monómero acrílico funcional de ácido carboxílico es ácido acrílico.

## ES 2 311 716 T3

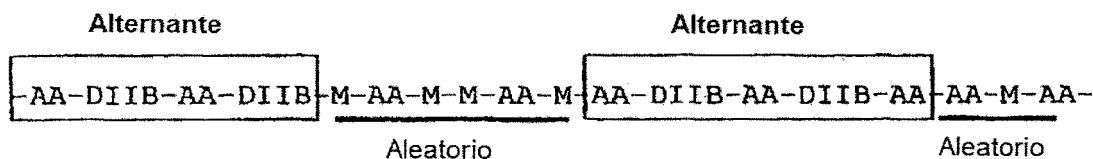
El presente copolímero tiene un peso molecular de al menos 250, en muchos casos de al menos 500, normalmente de al menos 1.000 y, en algunos casos, de al menos 2.000. El presente copolímero puede tener un peso molecular de hasta 1.000.000, en muchos casos de hasta 500.000, normalmente de hasta 100.000 y, en algunos casos, de hasta 50.000. Ciertas aplicaciones requerirán que el peso molecular del presente copolímero no supere 50.000, en algunos casos no superior a 30.000, en otros casos no superior a 20.000 y, en ciertos casos, no superior a 16.000. El peso molecular del copolímero se selecciona en función de las propiedades que se han de incorporar en la composición de copolímero. El peso molecular del copolímero puede variar en cualquier intervalo de valores, incluidos los indicados en lo que antecede.

El índice de polidispersidad (IPD) del presente copolímero no siempre es crítico. El índice de polidispersidad del copolímero es, normalmente, inferior a 4, en muchos casos inferior a 3,5, normalmente inferior a 3, y, en algunos casos, inferior a 2,5. Como se usa en la presente memoria descriptiva y en las reivindicaciones, el "índice de polidispersidad" se determina a partir de la ecuación siguiente: (peso molecular promedio en peso (Mw)/peso molecular promedio en número (Mn)). Un polímero monodisperso tiene un IPD de 1,0. Además, como se usa en la presente memoria descriptiva, Mn y Mw se determinan a partir de cromatografía de permeación en gel usado patrones de poliestireno.

El agente reticulante del copolímero de la presente invención puede tener todos los residuos monoméricos incorporados en una arquitectura alternante. Un ejemplo de un segmento del copolímero que tiene un 100% de arquitectura alternante de diisobutileno (DIIB) y un ácido acrílico (AA) se muestra mediante la estructura IV:



No obstante, en la mayoría de los casos, el presente agente reticulante del copolímero contendrá segmentos alternantes y segmentos aleatorios como se muestra con la estructura V, un copolímero de DIIB, AA y otros monómeros, M:



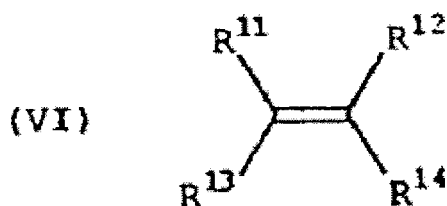
La estructura V muestra una forma de realización de la presente invención en la que el copolímero puede incluir segmentos alternantes, como se muestra en los recuadros, y segmentos aleatorios, como se muestra mediante los segmentos subrayados.

Los segmentos aleatorios del copolímero pueden contener residuos de monómeros donantes o aceptores que no se han incorporado en la composición de copolímero a modo de una arquitectura alternante. Los segmentos aleatorios de la composición de copolímero pueden además incluir residuos de otros monómeros etilénicamente insaturados. Como se ha citado en la presente memoria descriptiva, todas las referencias a segmentos poliméricos derivados de secuencias alternantes de pares de monómero donante-monómero aceptor están destinadas a incluir segmentos de residuos de monómeros tales como los que se muestran con los recuadros de la estructura V.

Los otros monómeros etilénicamente insaturados incluyen cualquier monómero adecuado que tradicionalmente no está clasificado como monómero aceptor o monómero donante.

Los otros residuos etilénicamente insaturados, residuo de monómero M de estructura V, derivan de al menos un monómero etilénicamente insaturado radicalmente polimerizable. Como se usa en la presente memoria y en las reivindicaciones, con "monómero etilénicamente insaturado radicalmente polimerizable" se pretende incluir monómeros de vinilo, monómeros arílicos, olefinas y otros monómeros etilénicamente insaturados que son radicalmente polimerizables y que no están clasificados como monómeros donantes o monómeros aceptores.

Entre las clases de monómeros de vinilo de los que puede derivar M se incluyen residuos de monómeros derivados de monómeros de la fórmula general VI:



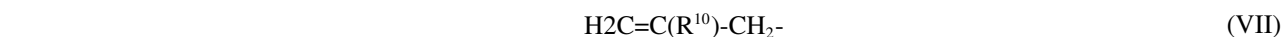
## ES 2 311 716 T3

en la que R<sup>11</sup>, R<sup>12</sup> y R<sup>14</sup> se seleccionan de forma independiente del grupo compuesto por H, CF<sub>3</sub>, alquilo lineal o ramificado de 1 a 20 átomos de carbono, arilo, alqueno o alquino insaturado lineal o ramificado de 2 a 10 átomos de carbono, alqueno insaturado lineal o ramificado de 2 a 6 átomos de carbono sustituido con un halógeno, cicloalquilo C<sub>3</sub>-C<sub>8</sub>, heterociclo y fenilo; R<sup>13</sup> se selecciona del grupo compuesto por H, alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>, COOR<sup>15</sup>, en el que R<sup>15</sup> se selecciona del grupo compuesto por H, un metal alcalino, un grupo alquilo de C<sub>1</sub> a C<sub>6</sub>, glicidilo y arilo.

Ejemplos específicos de otros monómeros, M, que se pueden usar en la presente invención incluyen monómeros metacrílicos y monómeros arílicos. El residuo del monómero M pueden derivar de al menos un metacrilato de alquilo que tiene de 1 a 20 átomos de carbono en el grupo alquilo. Ejemplos específicos de metacrilatos de alquilo que tienen de 1 a 20 átomos de carbono en el grupo alquilo del cual el residuo del monómero M puede derivar incluyen metacrilato de metilo, metacrilato de etilo, metacrilato de propilo, metacrilato de isopropilo, metacrilato de butilo, metacrilato de isobutilo, metacrilato de terc-butilo, metacrilato de 2-etil-hexilo, metacrilato de laurilo, metacrilato de isobornilo, metacrilato deciclohexilo y metacrilato de 3,3,5-trimetilciclohexilo, así como metacrilatos funcionales, tales como metacrilatos de hidroxialquilo, metacrilatos funcionales de oxirano y metacrilatos funcionales de ácido carboxílico, tales como ácido metacrílico.

El residuo del monómero M puede también seleccionarse de monómeros que tienen más de un grupo metacrilato, por ejemplo anhídrido metacrílico y bis(metacrilato) de dietilenglicol.

Como se usa en la presente memoria descriptiva y en las reivindicaciones, con "monómero(s) arílico(s)" lo que se pretende decir es monómeros que contienen una funcionalidad arílica sustituida y/o no sustituida, es decir uno o más radicales representados por la siguiente fórmula general VII,



en la que R<sup>10</sup> es hidrógeno, halógeno o un grupo alquilo de C<sub>1</sub> a C<sub>4</sub>. Con más frecuencia, R<sup>10</sup> es hidrógeno o metilo y, en consecuencia, la fórmula general VII representa el radical (met)alilo no sustituido, que abarca radicales tanto alilo como metalilo. Ejemplos de monómeros arílicos incluyen alcohol (met)alílico; éteres (met)alílico, tales como metil(met)alil éter; ésteres arílicos de ácidos carboxílicos, tales como acetato de (met)alilo, butirato de (met)alilo, 3,4-dimetoxibenzoato de (met)alilo y benzoato de (met)alilo.

La presente composición de copolímero se prepara mediante un procedimiento que incluye las etapas de (a) proporcionar una composición de monómero donante que comprende uno o más monómeros donantes de estructura I; (b) mezclar una composición de monómero etilénicamente insaturada que comprende uno o más monómeros aceptores con (a) para formar una composición de monómero total; y (c) polimerizar la composición de monómero total en presencia de un iniciador de radical libre. En una forma de realización de la presente invención, la composición de monómero etilénicamente insaturada incluye monómeros de estructura III.

En una forma de realización del presente procedimiento, el monómero de estructura I está presente en un exceso molar basado en la cantidad del monómero aceptor acrílico. Cualquier cantidad del monómero de estructura I en exceso puede usarse en la presente invención con el fin de alentar la formación de la arquitectura alternante deseada. La cantidad en exceso del monómero de estructura I puede ser de al menos 10 mol%, en algunos casos de hasta 25 mol%, normalmente hasta 50 mol% y, en algunos casos, de hasta 100 mol% según la cantidad de monómero aceptor acrílico. Cuando el exceso molar del monómero de estructura I es demasiado elevado, el procedimiento puede no ser económico a escala comercial.

En otra forma de realización del presente procedimiento, el monómero aceptor acrílico está presente en una cantidad de al menos 15 mol%, en algunos casos de 17,5 mol%, normalmente al menos 20 mol% y, en algunos casos, hasta 25 mol% de la composición de monómero total. El monómero aceptor acrílico puede además estar presente en una cantidad de hasta 50 mol%, en algunos casos hasta 47,5 mol%, normalmente hasta 45 mol% y, en algunos casos, hasta 40 mol% de la composición de monómero total. El nivel de monómeros aceptores acrílicos usados se determina mediante las propiedades que se han de incorporar en la composición de copolímero. Los monómeros aceptores acrílicos pueden estar presentes en la composición de monómero en cualquier intervalo de valores incluidos los indicados en lo que antecede.

La composición de monómero etilénicamente insaturada del presente procedimiento puede incluir otros monómeros donantes como se ha descrito en lo que antecede, así como otros monómeros designados por M y descritos en lo que antecede. El uso de otros monómeros aceptores débiles es opcional en el presente procedimiento. Cuando están presentes otros monómeros aceptores débiles, están presentes a un nivel de al menos 0,01 mol% de la composición de copolímero, a menudo al menos 0,1 mol%, normalmente al menos 1 mol% y, en algunos casos, al menos 2 mol% de la composición de monómero total. Los otros monómeros aceptores pueden estar presentes a hasta 35 mol%, en algunos casos hasta 25 mol%, normalmente hasta 15 mol% y, en algunos casos, hasta 10 mol% de la composición de monómero total. El nivel de otros monómeros aceptores usados en la presente memoria descriptiva está determinado por las propiedades que se han de incorporar en la composición de copolímero. En la composición de copolímero puede haber residuos de los otros monómeros aceptores en cualquier intervalo de valores incluidos los indicados en lo que antecede.

## ES 2 311 716 T3

El uso de otros monómeros, M, es opcional en el presente procedimiento. Cuando están presentes otros monómeros, están presentes a un nivel de al menos 0,01 mol% de la composición de copolímero, a menudo al menos 0,1 mol%, normalmente al menos 1 mol% y, en algunos casos, al menos 2 mol%. Los otros monómeros pueden estar presentes a hasta 35 mol%, en algunos casos hasta 25 mol%, normalmente hasta 15 mol% y, en algunos casos, hasta 10 mol%. El nivel de otros monómeros usados en la presente memoria descriptiva está determinado por las propiedades que se han de incorporar en la composición de copolímero. En la composición de copolímero puede haber residuos de los otros monómeros, M, en cualquier intervalo de valores incluidos los indicados en lo que antecede.

En una forma de realización del presente procedimiento se usa un exceso de monómero de estructura I y el monómero de estructura I sin reaccionar se elimina de la composición de copolímero resultante mediante evaporación. La eliminación del monómero sin reaccionar normalmente se facilita mediante la aplicación de un vacío al vaso de reacción.

En la presente invención se puede usar cualquier indicador de radical libre adecuado. Ejemplos de iniciadores de radicales libres adecuados incluyen iniciadores térmicos de radicales libres, fotoiniciadores e iniciadores redox. Ejemplos de iniciadores térmicos de radicales libres adecuados incluyen compuestos de peróxido, compuestos azo y compuestos de persulfato.

Ejemplos de iniciadores de compuesto peróxido adecuados incluyen peróxido de hidrógeno, peróxidos de metil etil cetona, peróxidos de benzofl, peróxido de di-t-butilo, peróxido de di-t-amilo, peróxido de dicumilo, peróxidos de diacilo, peróxidos de decanoilo, peróxidos de lauroilo, peroxidicarbonatos, peroxiésteres, peróxidos de dialquilo, hidroperóxidos, peroxicetales y mezclas de los mismos.

Ejemplos de compuestos azo adecuados incluyen 4-4'-azobis(-ácido 4-cianoaléxico), 1-1'-azobisciclohexanocarbonitrilo), 2-2'-azobisisobutironitrilo, 2-2'-azobis(2-metilpropionamida) diclorhidrato, 2-2'-azobis(2-metilbutironitrilo), 2-2'-azobis(propionitrilo), 2-2'-azobis(2,9-dimetilvaleronitrilo); 2-2'-azobis(valeronitrilo), 2-2'-azobis[2-metil-N-(2-hidroxiethyl)propionamida], 4-4'-azobis(ácido 4-cianopentanoico), 2-2'-azobis(N,N'-dimetilenisobutiramida), 2-2'-azobis(2-amidinopropano) diclorhidrato, 2-2'-azobis(N,N'-dimetilenisobutiramida) diclorhidrato, y 2-(carbamoilazo)-isobutironitrilo.

En una forma de realización de la presente invención, la composición de monómero etilénicamente insaturada y el iniciador de la polimerización de radicales libres se añaden por separado y simultáneamente y se mezclan con la composición de monómero donante. La composición de monómero etilénicamente insaturada y el iniciador de la polimerización de radicales libres se pueden añadir a la composición de monómero donante durante un periodo de al menos 15 minutos, en algunos casos de al menos 20 minutos, normalmente de al menos 30 minutos y, en algunos casos, de al menos 1 hora. La composición de monómero etilénicamente insaturada y el iniciador de la polimerización de radicales libres puede además añadirse a la composición de monómero donante durante un periodo de hasta 24 horas, en algunos casos hasta 18 horas, normalmente hasta 12 horas y, en algunos casos, hasta 8 horas. El tiempo para añadir el monómero etilénicamente insaturado debe ser suficiente para mantener un exceso adecuado de monómero donante de estructura I sobre el monómero aceptor acrílico sin reaccionar para estimular la formación de segmentos alternantes de monómero donante-monómero aceptor. El tiempo de adición no es tan largo como para convertir el procedimiento en económicamente no factible a escala comercial.

El tiempo de adición puede variar en cualquier intervalo de valores, incluidos los indicados en lo que antecede.

Después de mezclar, o durante la adición y mezclado, tiene lugar la polimerización de los monómeros. El presente procedimiento de polimerización se puede efectuar a cualquier temperatura adecuada. La temperatura adecuada para el presente procedimiento puede ser la ambiente, al menos 50 °C, en muchos casos al menos 60°C, normalmente al menos 75°C y, en algunos casos, al menos 100 °C. La temperatura adecuada para el presente procedimiento puede además describirse como de hasta 300°C, en muchos casos hasta 275°C, normalmente hasta 250°C y, en algunos casos, hasta 225°C. Normalmente, la temperatura es lo bastante alta como para estimular una buena reactividad de los monómeros e iniciadores empleados. No obstante, La volatilidad de los monómeros y las correspondientes presiones parciales crean un límite superior práctico en la temperatura determinado por el índice de presión del vaso de reacción. La temperatura de polimerización puede variar en cualquier intervalo de valores, incluidos los indicados en lo que antecede.

El presente procedimiento de polimerización se puede efectuar a cualquier presión adecuada. Una presión adecuada para el presente procedimiento puede ser la ambiente, al menos 6,9 kPa (1 psi), en muchos casos al menos 34 kPa (5 psi), normalmente al menos 103 kPa (15 psi) y, en algunos casos, al menos 138 kPa (20 psi). Presiones adecuadas para el presente procedimiento pueden además describirse como de hasta 1.30 Mpa (200 psi), en muchos casos de hasta 1,21 Mpa (175 psi), normalmente de hasta 1,03 Mpa (150 psi) y, en algunos casos, de hasta 862 kPa (125 psi). Normalmente, la presión es lo bastante alta como para mantener los monómeros e iniciadores en una fase líquida. Las presiones empleadas tienen un límite superior práctico basado en el índice de presión del vaso de reacción empleado. La presión durante la temperatura de polimerización puede variar en cualquier intervalo de valores, incluidos los indicados en lo que antecede.

El copolímero que es el resultado del presente procedimiento puede utilizarse como material de partida para la preparación de otros polímeros usando transformaciones del grupo funcional mediante procedimientos conocidos en la técnica. Grupos funcionales que pueden introducirse mediante estos procedimientos son epoxi, ácido carboxíli-

## ES 2 311 716 T3

co, hidroxilo, tiol, amida, amina, oxazolona, acetoacetato, metilol, metilol éter, isocianato, isocianato bloqueado, beta hidroxialquilamida y carbamato.

Por ejemplo, un copolímero del presente procedimiento que comprende acrilato de metilo contendrá grupos carbom-  
5 metoxi. Los grupos carbomoxi pueden hidrolizarse a grupos carboxilo o transesterificarse con un alcohol para formar el correspondiente éster del alcohol. Usando amoníaco, el copolímero de acrilato de metilo mencionado anteriormente se puede convertir en una amida o usando una amina primaria o secundaria se puede convertir en la correspondiente amida N-sustituída. De igual modo, usando una diamina tal como etilendiamina, se puede convertir el copolímero  
10 mencionado anteriormente del presente procedimiento en una N-aminoetilamida o, con etanolamina, en una N-hidroxi-  
etilamida. La funcionalidad N-aminoetilamida puede además convertirse en una oxazolona mediante deshidratación. La N-aminoetilamida puede además reaccionar con un carbonato, tal como carbonato de propileno, para producir el correspondiente copolímero funcional de uretano. Estas transformaciones pueden llevarse a cabo para convertir todos los grupos carbomoxi o pueden llevarse a cabo, en parte, dejando algunos de los grupos carbomoxi intactos.

Esta composición termoendurecible es una mezcla particulada sólida co-reaccionable, o polvo. La composición  
15 termoendurecible incluye un material formador de película, incluidos los grupos funcionales, y un agente reticulante que tiene grupos funcionales que son reactivos con los grupos funcionales en el material formador de película. En la composición termoendurecible en polvo, el material formador de película puede tener grupos funcionales seleccionados de epoxi, ácido carboxílico, hidroxilo, tiol, isocianato, isocianato bloqueado, amida, amina, acetoacetato, metilol,  
20 metiloléter, oxazolona, carbamato y beta hidroxialquilamida. Los grupos funcionales del copolímero pueden ser uno o más de epoxi, ácido carboxílico, hidroxilo, tiol, amida, amina, oxazolona, acetoacetato, metilol, metiloléter, isocianato, isocianato bloqueado, beta hidroxialquilamida y carbamato. Los grupos funcionales del presente agente reticulante de copolímero reaccionarán con los grupos funcionales en el material formador de película.

Normalmente, el agente reticulante del copolímero funcional tiene un peso equivalente del grupo funcional de 100  
25 a 5.000 gramos/equivalente, en algunos casos de 250 a 1.000 gramos/equivalente y la proporción en equivalentes entre los grupos funcionales del material formador de película y los grupos funcionales del agente reticulante del copolímero se encuentra dentro del intervalo de 1: a 3:1. Normalmente, el agente reticulante del copolímero está presente en una cantidad de 1 a 45 por ciento en peso, basado en el peso total de los sólidos de resina, y el material formador de  
30 película está presente en una cantidad de 55 a 99 por ciento en peso, basado en el peso total de los sólidos de resina.

En una forma de realización de la presente composición termoendurecible en polvo, el material formador de película incluye un polímero que incluye residuos de monómeros de acrilato, monómeros de metacrilato y mezclas de los mismos, y además incluye grupos funcionales. Cuando el material formador de película incluye un polímero, el  
35 polímero puede tener un peso molecular promedio en número de 500 a 30.000, en algunos casos de 500 a 16.000, y un índice de polidispersidad inferior a 4. Además, cuando el material formador de película incluye un polímero, el polímero puede tener un peso equivalente del grupo funcional de 100 a 5.000 gramos/equivalente, en algunos casos de 250 a 1.000 gramos/equivalente.

En otra forma de realización de la presente invención, los grupos funcionales del el material formador de película se seleccionan de epoxi, ácido carboxílico, hidroxilo, tiol, isocianato, isocianato bloqueado, amida, amina, acetoacetato, metilol, metilol éter, oxazolona carbamato y beta hidroxialquilamida y mezclas de los mismos; los grupos funcionales del agente reticulante de copolímero se seleccionan de epoxi, ácido carboxílico, hidroxilo, tiol, amida, amina, oxazolona, acetoacetato, metilol, metilol éter, isocianato, isocianato bloqueado, beta hidroxialquilamida y carbamato y mezclas  
45 de los mismos; y los grupos funcionales del material formador de película son reactivos con los del agente reticulante de copolímero.

En una forma de realización de la presente composición termoendurecible en polvo, la proporción equivalente entre los equivalentes del grupo funcional en el agente reticulante del copolímero y los equivalentes del grupo funcional en el formador de película se encuentra dentro del intervalo de 1:3 a 3:1.

En otra forma de realización de la presente composición termoendurecible en polvo, el material formador de película está presente en una cantidad de 55 a 99 por ciento en peso en función del peso total de los sólidos de resina y el agente reticulante del copolímero funcional está presente en una cantidad de 1 a 45 por ciento en peso, en función  
55 del peso total de los sólidos de resina.

En una forma de realización adicional de la presente invención, el material formador de película es un polímero que incluye residuos de monómeros que contienen grupos funcionales epoxi y los monómeros aceptores acrílicos en el agente reticulante del copolímero incluyen uno o más monómeros acrílicos funcionales de ácido carboxílico. En un  
60 ejemplo no limitante concreto de esta forma de realización, el material formador de película incluye un copolímero acrílico que incluye residuos de monómeros funcionales epoxi seleccionados de acrilato de glicidilo, metacrilato de glicidilo, alil glicidil éter, vinil glicidil éter y mezclas de los mismos; y residuos de monómeros de acrilato y de monómeros de metacrilato seleccionados de alquilo de C<sub>1</sub> a C<sub>20</sub>, arilo, alcarilo y ésteres de aralquilo de ácido acrílico; alquilo de C<sub>1</sub> a C<sub>20</sub>, arilo, alcarilo y ésteres de aralquilo de ácido metacrílico; y mezclas de los mismos. Además de  
65 esta forma de realización concreta, el presente agente reticulante de copolímero tiene al menos dos grupos funcionales que son reactivos con los grupos funcionales epoxi en el material formador de película e incluye al menos 30 mol% de los residuos que tienen las unidades estructurales alternantes:

# ES 2 311 716 T3

-[MD-MA]-

como se ha definido antes, en las que el monómero donante se selecciona de isobutileno, diisobutileno, dipenteno, isopreno, isoprenol, 1-octeno y mezclas de los mismos, y el monómero aceptor acrílico se selecciona de ácido acrílico y ácido metacrílico.

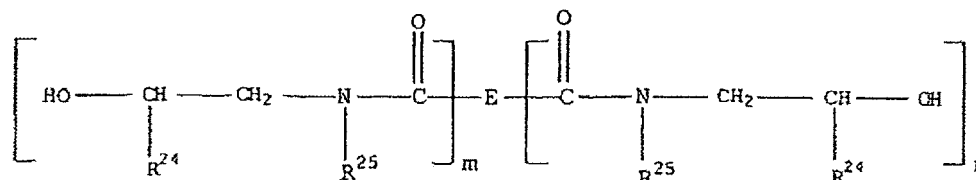
Cuando los grupos funcionales del agente reticulante del copolímero son grupos funcionales hidroxilo y el grupo funcional del material formador de película es un poliisocianato bloqueado, el grupo bloqueante del agente reticulante de poliisocianato bloqueado puede ser uno o más de los grupos funcionales hidroxilo, 1H-acesoles, lactamas y cetoximas. El grupo bloqueante es uno o más de fenol, p-hidroxil metilbenzoato, 1H-1,2,4-triazol, 1H-2,5-dimetilpirazol, 2-propanona oxima, 2-butanona oxima, ciclohexanona oxima y e-caprolactam. El poliisocianato del agente reticulante de poliisocianato bloqueado es uno o más de diisocianato de 1,6-hexametileno, diisocianato de ciclohexano, diisocianato de  $\alpha,\alpha'$ -xilileno, diisocianato de  $\alpha,\alpha,\alpha',\alpha'$ -tetrametilxilileno, 1-isocianato-3,3,5-trimetil-5-isocianatometilciclohexano, diisocianato de 2,4,9-trimetil hexametileno, diisocianato de 2,2,9-trimetil hexametileno, diisocianato-diciclohexilmetano, dímeros de dichos poliisocianatos y trímeros de poliisocianatos. El agente reticulante del copolímero que tiene grupos funcionales hidroxilo normalmente tiene un peso equivalente del hidroxilo de 100 a 10.000 gramos/equivalente.

En otra forma de realización de la presente composición termoendurecible en polvo, los grupos funcionales del material formador de película son grupos funcionales epoxi, y el agente reticulante del copolímero tiene grupos funcionales carboxílicos.

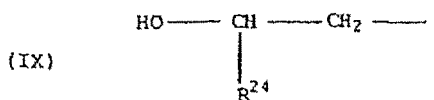
En una forma de realización de la presente invención, cuando el agente reticulante del copolímero tiene grupos funcionales carboxílicos, la composición termoendurecible puede incluir otros agentes reticulantes carboxílicos. En esta forma de realización, entre los agentes reticulantes de ácido carboxílico se incluyen uno o más ácidos carboxílicos alifáticos de  $C_4$  a  $C_{20}$ , polianhídridos poliméricos, poliésteres funcionales de ácido carboxílico, poliuretanos funcionales de ácido carboxílico y mezclas de los mismos. Entre los ácidos carboxílicos alifáticos de  $C_4$  a  $C_{20}$  adecuados se incluyen uno o más de ácido dodecanodioico, ácido acelaico, ácido adípico, ácido 1,6-hexanodioico, ácido succínico, ácido pimélico, ácido sebácico, ácido maleico, ácido cítrico, ácido itacónico, ácido aconítico y mezclas de los mismos.

En otra forma de realización de la composición termoendurecible en polvo, los grupos funcionales del agente reticulante del copolímero son grupos funcionales carboxílicos, y el material formador de película incluye una beta-hidroxialquilamida. Normalmente, la beta-hidroxialquilamida está representada por la estructura VIII:

(VIII)



en la que  $R^{24}$  es H o alquilo  $C_1-C_5$ ;  $R^{25}$  es H, alquilo  $C_1-C_5$  o un grupo que tiene la estructura IX:



para la que  $R^{24}$  es como se ha descrito antes; E es un enlace químico o un radical orgánico monovalente o polivalente derivado de radicales hidrocarburo saturados, insaturados o aromáticos, incluidos radicales hidrocarburo sustituidos que contienen de 2 a 20 átomos de carbono; m es 1 ó 2; n es de 0 a 2; y m+n es al menos 2.

La composición termoendurecible en polvo de la presente invención puede también incluir uno o más catalizadores de curado para catalizar la reacción entre el agente reticulante y el copolímero funcional. Entre las clases de catalizadores útiles se incluyen compuestos metálicos, en particular compuestos de estaño orgánico, y aminas terciarias. Entre los ejemplos de compuestos de estaño orgánico se incluyen sales de estaño (II) de ácidos carboxílicos, por ejemplo acetato de estaño (II), octanoato de estaño (II), etilhexanoato de estaño (II) y laurato de estaño (II); compuestos de estaño (IV), por ejemplo óxido de dibutilestaño, dicloruro de dibutilestaño, diacetato de dibutilestaño, dilaurato de dibutilestaño, maleato de dibutilestaño y diacetato de dioctilestaño. Entre los ejemplos de catalizadores de amina terciaria adecuados se incluyen diazabicyclo[2.2.2]octano y 1,5-diazabicyclo[4,3,0]non-5-eno. Entre los catalizadores preferidos se incluyen octanoato de estaño (II) y dilaurato de dibutilestaño (IV).

## ES 2 311 716 T3

La composición termoendurecible en polvo de la presente invención puede también incluir pigmentos y cargas. Entre los ejemplos de pigmentos se incluyen pigmentos inorgánicos, por ejemplo dióxido de titanio y óxidos de hierro; pigmentos orgánicos, por ejemplo ftalocianinas, antraquinonas, quinacridonas y tioíndigos; y negros de carbono. Entre los ejemplos de cargas se incluyen, sílice, por ejemplo sílices precipitadas, arcilla y sulfato de bario. Cuando se usan en la composición de la presente invención, los pigmentos y cargas están normalmente presentes en cantidades de 0,1 por ciento a 70 por ciento en peso en función del peso total de la composición termoendurecible. Más a menudo, la composición termoendurecible de la presente invención se usa en forma de una composición transparente sustancialmente libre de pigmentos y cargas.

La composición termoendurecible en polvo de la presente invención puede contener opcionalmente aditivos tales como ceras para flujo y humectación, agentes de control del flujo, por ejemplo poli(2-etilhexil)acrilato, aditivos de desgasificación tales como benzoína, resina adyuvante para modificar y optimizar propiedades de revestimiento, anti-oxidantes y absorbentes de luz ultravioleta (UV). Entre los ejemplos de antioxidantes y absorbentes de luz UV útiles se incluyen los disponibles comercialmente en Ciba-Geigy con las marcas IRGA-NOX y TINUVIN. Estos aditivos opcionales, cuando se usan, están normalmente presentes en cantidades de hasta un 20 por ciento en peso en función del peso total de la composición termoendurecible.

La composición termoendurecible en polvo de la presente invención normalmente se prepara mediante, en primer lugar, mezcla en seco del polímero formador de película, el agente reticulante y los aditivos, tales como agentes de control del flujo, agente desgasificante y catalizadores, en un mezclador, por ejemplo un mezclador de cuchillas Henshel. El mezclador funciona durante un periodo de tiempo suficiente para dar como resultado una mezcla seca homogénea de los materiales cargados en el mismo. A continuación, la mezcla seca homogénea se mezcla en un extrusor, por ejemplo un extrusor co-rotatorio de doble husillo, funcionando a un intervalo de temperaturas de 80°C a 140°C, por ejemplo de 100°C a 125°C. La mezcla extruida de la composición termoendurecible de la presente invención se enfría y, cuando se usa en forma de una composición de revestimiento en polvo, normalmente se muele hasta un tamaño medio de partícula de, por ejemplo, 15 a 80 micrómetros o mayor, en algunos casos, de 15 a 30 micrómetros.

La presente invención también está dirigida a un procedimiento de revestimiento de un sustrato, que incluye las etapas de:

- (A) aplicar al sustrato una composición termoendurecible;
- (B) coalescer la composición termoendurecible para formar una película sustancialmente continua; y
- (C) curar la composición termoendurecible.

La composición termoendurecible es, normalmente, la composición termoendurecible en polvo descrita anteriormente. La composición termoendurecible incluye el agente reticulante del copolímero de la presente invención, que incluye un copolímero funcional como se ha descrito previamente, y un material formador de película que tiene al menos dos grupos funcionales que son reactivos con los grupos funcionales del agente reticulante del copolímero funcional.

La composición termoendurecible de la presente invención se puede aplicar al sustrato mediante cualquier medio adecuado conocido para los expertos en la técnica. Generalmente, la composición termoendurecible está en forma de un polvo seco y se aplica mediante aplicación en pulverización. Como alternativa, el polvo se puede suspender en un medio líquido, tal como agua, y aplicarse mediante pulverización. Cuando se usa el lenguaje “mezcla particulada sólida co-reaccionable” en la especificación y las reivindicaciones, la composición termoendurecible puede estar en forma de polvo seco o en forma de una pasta en suspensión.

Cuando el sustrato es conductor eléctrico, normalmente la composición termoendurecible se aplica electroestáticamente. Generalmente, la aplicación electrostática en pulverización implica la extracción de la composición termoendurecible de un lecho fluidizado y su propulsión a través de un campo en corona. Las partículas de la composición termoendurecible se cargan a medida que pasan a través del campo en corona y son atraídas y depositadas sobre el sustrato conductor eléctrico, que está triturado. A medida que se comienzan a acumular las partículas cargadas, el sustrato se convierte en aislado, lo que limita el posterior depósito de partículas. Normalmente, este fenómeno de aislamiento limita la formación de la película de la composición depositada hasta un máximo de 250 a 300 micrómetros, en algunos casos de 75 a 150 micrómetros.

Como alternativa, cuando el sustrato no es conductor eléctrico, por ejemplo como es el caso con muchos sustratos plásticos, el sustrato normalmente se precalienta antes de la aplicación de la composición termoendurecible. La temperatura de precalentamiento del sustrato es igual u superior a la del punto de fusión de la composición termoendurecible, pero inferior a la de su temperatura de cura. Con la aplicación en pulverización sobre los sustratos precalentados, se pueden conseguir acumulaciones de película de la composición termoendurecible en exceso de 150 micrómetros, por ejemplo de 254 a 508 micrómetros.

Tras la aplicación al sustrato, a continuación la composición termoendurecible coalesce para formar una película sustancialmente continua. La coalescencia de la composición aplicada normalmente se consigue mediante la aplicación de calor a una temperatura igual u superior a la del punto de fusión de la composición, pero inferior a la temperatura

## ES 2 311 716 T3

de cura. En el caso de los sustratos precalentados, las etapas de aplicación y coalescencia se pueden conseguir en esencialmente una etapa.

5 Después, la composición termoendurecible en coalescencia se cura mediante la aplicación de calor. Como se usa en la presente memoria descriptiva y en las reivindicaciones, con "curado" se quiere decir una red de reticulación tridimensional formada por formación de enlaces covalentes, por ejemplo entre los grupos funcionales reactivos del co-reactante y los grupos epoxi del polímero. La temperatura a la que la composición termoendurecible de la presente invención cura es variable y depende, en parte, del tipo y la cantidad del catalizador usado. Normalmente, la composición termoendurecible tiene una temperatura de cura dentro del intervalo de 120°C a 180°C, en algunos casos de 10 130°C a 160°C.

Las composiciones termoendurecibles descritas antes se pueden aplicar a varios sustratos a los que se adhieren, incluidos madera; metales, tales como sustratos ferrosos y sustratos de aluminio; vidrio; plástico y plásticos basados en compuesto de moldeo en láminas.

15 La presente invención está además dirigida a una composición de revestimiento compuesta de múltiples componentes que incluye:

- 20 (a) un revestimiento base depositado de una composición pigmentada formadora de película; y
- (b) un revestimiento superior transparente aplicado sobre el revestimiento base, en la que el revestimiento base o el revestimiento superior transparente, o ambos, se depositan desde una composición termoendurecible formadora de película transparente, incluida la presente composición termoendurecible. La composición de revestimiento compuesto de múltiples componentes como se describe en la presente memoria descriptiva 25 normalmente se denomina composición de revestimiento con color más transparente.

El revestimiento base puede depositarse desde una composición de revestimiento en polvo tal y como se ha descrito en lo que antecede o de una composición termoendurecible líquida. Cuando el revestimiento base se deposita desde una composición termoendurecible líquida, la composición se deja coalescer para formar una película sustancialmente 30 continua sobre el sustrato. Normalmente, el grosor de la película será de aproximadamente 0,254 a aproximadamente 127 micrómetros, preferentemente de aproximadamente 2,54 a aproximadamente 50,8 micrómetros de grosor. La película se forma sobre la superficie del sustrato mediante disolvente conductor, es decir disolvente orgánico y/o agua, fuera de la película mediante calentamiento o un periodo de secado al aire. Preferentemente, el calentamiento sólo se realizará durante un corto periodo de tiempo, suficiente para asegurar que cualquier revestimiento aplicado posteriormente se pueda aplicar a la película sin disolver la composición. Las condiciones de secado adecuadas dependerán de 35 la composición concreta pero, en general, será adecuado un tiempo de secado de aproximadamente 1 a 5 minutos a una temperatura de aproximadamente 20-121°C (68-250°F). Puede aplicarse más de un revestimiento de la composición para desarrollar el aspecto óptimo. Entre revestimientos, el revestimiento aplicado previamente puede orearse, es decir exponerse a condiciones ambientales durante aproximadamente 1 a 20 minutos.

40 Tras la aplicación al sustrato, la composición termoendurecible líquida, cuando se usa como el revestimiento base, se coalesce después para formar una película sustancialmente continua. La coalescencia de la composición aplicada normalmente se alcanza a través de la aplicación de calor a una temperatura igual o superior a la del punto de fusión de la composición, aunque inferior a su temperatura de cura. En el caso de sustratos precalentados, las etapas de aplicación y coalescencia se pueden alcanzar en esencialmente una etapa.

La composición termoendurecible en coalescencia se cura a continuación mediante la aplicación de calor. Como se usa en la presente memoria descriptiva y en las reivindicaciones, con "curado" se quiere decir una red de reticulación tridimensional formada por formación de enlaces covalentes, por ejemplo entre los grupos funcionales reactivos del material formador de película y el agente reticulante. La temperatura a la que la composición termoendurecible de la presente invención cura es variable y depende, en parte, del tipo y la cantidad del catalizador usado. Normalmente, la composición termoendurecible tiene una temperatura de cura dentro del intervalo de 120°C a 180°C, en algunos casos de 50 130°C a 160°C.

55 La composición formadora de película pigmentada desde la que se deposita el revestimiento base puede ser cualquiera de las composiciones útiles en las aplicaciones de revestimientos, en particular aplicaciones de automoción en las que se usan ampliamente composiciones de revestimiento de color más transparente. Las composiciones formadoras de película pigmentadas convencionalmente comprenden un ligante resinoso y un pigmento para que actúe como colorante. Ligantes resinosos particularmente útiles son polímeros acrílicos, poliésteres, incluidos alquidos, poliuretanos y la composición de copolímero de la presente invención.

60 Los ligantes resinosos para la composición del revestimiento base formadora de película pigmentada pueden ser materiales orgánicos con base de disolvente, tales como los descritos en la patente de EE.UU. N° 4.220.679, columna 2 en la nota, línea 24 hasta la columna 4, línea 40; Asimismo, se pueden usar composiciones de revestimientos con base de agua, como las descritas en las patentes de EE.UU. 4.403.003, 4.147.679 y 5.071.904, se pueden usar como ligante en la composición formadora de película pigmentada.

## ES 2 311 716 T3

La composición del revestimiento base formadora de película pigmentada está coloreada y también puede contener pigmentos metálicos. Ejemplos de pigmentos adecuados se pueden encontrar en las patentes de EE.UU. n° 4.220.679, 4.403.003, 4.147.679 y 5.071.904.

5 Ingredientes que pueden estar opcionalmente presentes en la composición del revestimiento base formadora de película pigmentada son aquéllos que son bien conocidos en la técnica de formulación de revestimientos de superficie e incluyen tensioactivos, agentes de control de flujo, agentes tixotrópicos, cargas, agentes anti-gasificación, codisolventes orgánicos, catalizadores y otras sustancias auxiliares habituales. Ejemplos de estos materiales opcionales y cantidades adecuadas se describen en las patentes de EE.UU. N° 4.220.679, 4.403.003, 4.147.679 y 5.071.904 mencionadas anteriormente.

10 La composición del revestimiento base formadora de película pigmentada se puede aplicar en el sustrato a través de cualquier técnica de revestimiento convencional, tal como cepillado, pulverización, inmersión o flujo, pero caso siempre se aplican mediante pulverización. Se pueden usar las técnicas de pulverización habituales y el equipo para pulverización con aire, pulverización sin aire y pulverización electrostática, empleando métodos bien manuales bien automáticos. La composición formadora de película pigmentada se aplica en una cantidad suficiente para proporcionar un revestimiento base que tiene un grosor de película de, normalmente, 2,5 a 125 micrómetros y, preferentemente, de 2,5 a 50 micrómetros.

20 Tras el depósito de la composición del revestimiento base formadora de película pigmentada sobre el sustrato y antes de la aplicación del revestimiento superior transparente, el revestimiento base se puede curar o, como alternativa, secar. Al secar el revestimiento base depositado, se extrae de la película del revestimiento base el disolvente orgánico y/o el agua mediante calentamiento o el paso del aire sobre su superficie. Las condiciones de secado adecuadas dependerán de la composición de revestimiento base concreta usada y en la humedad ambiental en caso de ciertas composiciones con base de agua. En general, el secado del revestimiento base depositado se realiza durante un periodo de 1 a 15 minutos y a una temperatura de 21°C a 93°C.

30 El revestimiento superior transparente se aplica sobre el revestimiento base depositado mediante cualquiera de los procedimientos mediante los cuales se sabe que se aplican los revestimientos. En una forma de realización de la presente invención, el revestimiento superior transparente se aplica mediante aplicación de pulverización electrostática tal y como se ha descrito previamente en la presente memoria descriptiva: Cuando la revestimiento superior transparente se aplica sobre un revestimiento base depositado que se ha secado, los dos revestimientos se pueden co-curar para formar la composición de revestimiento compuesta de múltiples componentes de la presente invención. Tanto el revestimiento base como el revestimiento superior se calientan juntos para curar conjuntamente las dos capas. Normalmente se emplean condiciones de cura de 130°C a 160°C durante un periodo de 20 a 30 minutos. Generalmente, el revestimiento superior transparente tiene un grosor dentro del intervalo de 13 a 150 micrómetros, por ejemplo de 25 a 75 micrómetros.

40 En una forma de realización de la presente invención, la composición de revestimiento compuesto de múltiples componentes incluye:

- 45 (a) un revestimiento de imprimación depositado mediante electrorevestimiento de un sustrato conductor que sirve como cátodo en un circuito eléctrico, que comprende el cátodo y un ánodo, donde el cátodo y el ánodo están sumergidos e una composición de electrorevestimiento acuoso, pasando una corriente eléctrica entre el cátodo y el ánodo para producir el depósito de la composición de electrorevestimiento sobre el sustrato en forma de una película sustancialmente continua;
- 50 (b) un revestimiento base aplicado sobre el revestimiento de imprimación, en el que el revestimiento base se deposita a partir de una composición formadora de película pigmentada; y
- (c) un revestimiento superior transparente aplicado sobre el revestimiento base, en el que el revestimiento base o el revestimiento superior transparente, o ambos, se depositan desde una composición termoendurecible formadora de película transparente que incluye la composición termoendurecible.

55 En esta forma de realización concreta de la presente invención, el revestimiento base y el revestimiento superior transparente son como se ha descrito en lo que antecede, y el revestimiento de imprimación se deposita desde una composición termoendurecible que incluye una fase resinosa dispersada en un medio acuoso. La fase resinosa incluye una composición de copolímero no gelificada que incluye un copolímero que tiene un grupo funcional que contiene uno o más grupos de hidrógeno activo y un grupo iónico adecuado, y un agente de cura que tiene al menos dos grupos funcionales que son reactivos con los grupos de hidrógeno activo del copolímero. Entre los grupos iónicos adecuados se incluyen grupos aniónicos y grupos catiónicos. Un ejemplo no limitante de un grupo catiónico adecuado es un grupo de sal de amina. Las composiciones de electrodeposición son bien conocidas en la técnica y se describen en, por ejemplo, las patentes de EE.UU. n° 4.468.307; 4.493.056; 5.096.556 y 5.820.987.

65 Tras el electrodeposición del revestimiento de imprimación, normalmente se aplica una composición de revestimiento base formadora de película pigmentada sobre el sustrato recubierto con la imprimación. El revestimiento de imprimación se puede curar o, como alternativa, secar. Al secar el revestimiento base depositado, se extrae de la película de revestimiento base el disolvente orgánico y/o el agua mediante calentamiento o paso de aire sobre su superficie. Las

## ES 2 311 716 T3

condiciones de secado adecuadas dependerán de la composición de revestimiento base concreta usada y de la humedad ambiental en el caso de ciertas composiciones con base de agua. En general, el secado del revestimiento base depositado se realiza durante un periodo de 1 a 15 minutos y a una temperatura de 21°C a 93°C.

5 El revestimiento superior transparente se puede aplicar sobre el revestimiento base depositado mediante cualquiera de los procedimientos a través de los cuales se sabe que se aplican los revestimientos. En una forma de realización de la presente invención, el revestimiento se aplica mediante aplicación de pulverización electrostática tal y como se ha descrito anteriormente en la presente memoria descriptiva. Cuando el revestimiento superior se aplica sobre un revestimiento base depositado que se ha secado, los dos revestimientos pueden co-curarse para formar la composición  
10 de revestimiento compuesto de múltiples componentes imprimada de la presente invención. Tanto el revestimiento base como el revestimiento superior se calientan juntos para curar conjuntamente las dos capas. Normalmente se emplean condiciones de cura de 130°C a 160°C durante un periodo de 20 a 30 minutos. Generalmente, el revestimiento superior transparente tiene un grosor dentro del intervalo de 13 a 150 micrómetros, por ejemplo de 25 a 75 micrómetros.

15 En una forma de realización de la presente invención, antes de la aplicación del revestimiento base se pueden aplicar capas de revestimiento adicionales como un tapaporos en la capa de imprimación electrodepositada.

Como se usa en la presente memoria descriptiva y en las reivindicaciones, el término “tapaporos” se refiere a una composición de imprimación para usar bajo una composición de revestimiento superior aplicada posteriormente e incluye materiales tales como resinas termoplásticas y/o de reticulación (p. ej., termoendurecibles) formadoras de película conocidas generalmente en la técnica de las composiciones orgánicas de revestimiento. Entre los revestimientos de imprimación y los tapaporos se incluyen capas de imprimación aplicados mediante pulverización tal como son conocidos por los expertos en la técnica. Ejemplos de capas de imprimación incluyen diversos disponibles de PPGI Industries, Inc., Pittsburgh, PA, como DPX-1791, DPX-1804, DSPX-1537, GPXH-5379 y 1177-225<sup>a</sup>.

25 Como se describe en la patente de EE.UU. N° 5.356.973 concedida a Taljan y col., el tapaporos aplicado mediante pulverización se puede aplicar al electrorevestimiento antes de aplicar un revestimiento base y/o revestimiento superior. Por ejemplo, sustratos, tales como paneles, se pueden recubrir mediante electrorevestimiento con revestimiento ED-11 electrodepositable de PPGI Industries, Inc. y se puede dar una capa de imprimación con un tapaporos comercialmente disponible en PPGI Industries de código E 730G305. Este tapaporos se puede curar durante 25 minutos a 165°C (329°F). Otro ejemplo de tapaporos adecuado puede ser el tapaporos acrílico de uretano de dos componentes conocido como K200/K201, que se describe más completamente en la patente de EE.UU. N° 5.239.012 concedida a McEntire y col., y la patente de EE.UU. n° 182.355 concedida a Martz y col., para tal tapaporos. Esta capa de imprimación puede lijarse con papel de lija de grano 400 y se puede sellar con DP-40/401, que es una capa de imprimación epoxi de dos  
35 componentes que se redujo en 100 por cien en volumen con un diluyente, DTU 800. Los K200/K201, DP-40/401 y DTU 800 están todos ellos disponibles en PPGI Industries Inc.

Un tapaporos adicional es el disponible en PPGI Industries Inc. como E-5584. Es reducible con 2-butoxiacetato hasta una viscosidad de 23 segundos medida con una taza Ford n° 4. Este tapaporos se puede pulverizar automáticamente y curar mediante evaporación en condiciones ambientales durante 15 minutos, seguido por calentamiento durante alrededor de 30 minutos a aproximadamente 165°C (325°F) para producir revestimientos que pueden tener un grosor de la película seca de alrededor de 30 micrómetros. La película curada se puede pulir suavemente con papel de lija de grano 500. La pulverización automática útil para el tapaporos y para el revestimiento transparente es el SPRAYMATION 310160 Automatic Test Panel Spray Unit disponible en SPRAYMATION Inc. La pistola de pulverización utilizable es un Binks Model 610, con una presión de pistola abierta de 60 psi (4,22 kg/cm<sup>2</sup>) y una velocidad de desplazamiento de alrededor de 80 rpm.

Otra tapaporos adecuado puede ser la composición de tapaporos dispersa en agua con una combinación de tres ingredientes resinosos formadores de película o ligantes esenciales tal y como se describe en la patente de EE.UU. n° 4.303.581 concedida a Levin y col. El tapaporos tiene a) 50 a 90 por ciento de un copolímero de adición de alto peso molecular de un monómero estirénico con monómeros acrílicos en forma de látex, b) 5 a 40 por ciento de una resina de éster epoxi soluble en agua y c) aproximadamente 5 a 20 por ciento de al menos una resina aminoplasta dispersable en agua o hidrosoluble. Todos los porcentajes se basan en porcentaje en peso del total de los ingredientes del ligante.

55 La presente invención se describe más particularmente en los ejemplos siguientes, ya que para los expertos en la técnica serán evidentes numerosas modificaciones y variaciones de los mismos. A menos que se especifique lo contrario, todas las partes y porcentajes se expresan en peso.

60

65

## ES 2 311 716 T3

### Ejemplo 1

Los ingredientes de la tabla 1 se usaron para sintetizar un copolímero alternante, diisobutileno-alt-ácido acrílico/acrilato de butilo, Ejemplo A.

TABLA 1

<u>Ingredientes</u>	<u>Partes en peso</u> (gramos)
<u>Carga 1</u> Diisobutileno	3136
n-metoxipropanol <sup>15</sup>	1400
<u>Carga 2</u> t-Amilperoxi(2- etilhexanoato) <sup>16</sup>	196
<u>Carga 3</u>	
Ácido acrílico	633,6
Acrilato de butilo	665,5
<sup>15</sup> DOWANOL®PM disolvente, Dow Chemicals Co, Midland, MI	
<sup>16</sup> LUPEROX 575, ATOFINA, París, Francia	

La carga 1 se añadió a un matraz de reacción equipado con un agitador, un termopar y una entrada de N<sub>2</sub>, se introdujo bajo un colchón de N<sub>2</sub> y se calentó hasta 103°C. La carga 2 se añadió al matraz de reacción durante 4 horas. Tras 15 minutos, se añadió la carga 3 al matraz de reacción durante 4 horas. Durante la adición del monómero, la temperatura se mantuvo a 103°C. Una vez introducidas las cargas 2 y 3 en el matraz de reacción, la mezcla de reacción se mantuvo durante 2 horas. A continuación se enfrió el matraz de reacción hasta 25°C. El análisis mediante cromatografía de gases (CG) de la mezcla de reacción mostró que todos los acrilatos habían reaccionado.

Después, el matraz de reacción se equipó para una destilación simple al vacío y la mezcla de reacción se calentó hasta 80°C para eliminar el diisobutileno sin reaccionar y el disolvente. Se determinó que los sólidos del polímero resultante eran 98,3% en peso después de secar a 110°C durante una hora. El copolímero tenía un peso molecular promedio en número, Mn= 1430 y polidispersidad Mw/Mn= 1,8 (determinado mediante cromatografía de permeación en gel usando patrones de poliestireno). El valor ácido del polvo fue 207,1.

Los ingredientes de la tabla 2 se usaron para sintetizar un copolímero alternante, diisobutileno-alt-ácido acrílico/acrilato de butilo, Ejemplo B.

(Tabla pasa a página siguiente)

# ES 2 311 716 T3

TABLA 2

<u>Ingredientes</u>	<u>Partes en peso</u> (gramos)
<u>Carga 1</u> Diisobutileno	784
n-metoxipropanol <sup>15</sup>	75
<u>Carga 2</u> t-Amilperoxi(2- etilhexanoato) <sup>16</sup>	73,5
<u>Carga 3</u>	
Ácido acrílico	158,4
Acrilato de butilo	166,4
<sup>15</sup> DOWANOL®PM disolvente, Dow Chemicals Co, Midland, MI	
<sup>16</sup> LUPEROX 575, ATOFINA, París, Francia	

La carga 1 se añadió a un matraz de reacción equipado con un agitador, un termopar y una entrada de N<sub>2</sub>, se introdujo bajo un colchón de N<sub>2</sub> y se calentó hasta 103°C. La carga 2 se añadió al matraz de reacción durante 4 horas. Tras 15 minutos, se añadió la carga 3 al matraz de reacción durante 4 horas. Durante la adición del monómero, la temperatura se mantuvo a 103°C. Una vez introducidas las cargas 2 y 3 en el matraz de reacción, la mezcla de reacción se mantuvo durante 2 horas. A continuación se enfrió el matraz de reacción hasta 25°C. El análisis CG de la mezcla de reacción mostró que todos los acrilatos habían reaccionado. Después, el matraz de reacción se equipó para una destilación simple al vacío y la mezcla de reacción se calentó hasta 80°C para eliminar el diisobutileno sin reaccionar y el disolvente. Se determinó que los sólidos del polímero resultante eran 98,3% en peso a 110°C durante una hora. El copolímero tenía un Mn= 1310 y Mw/Mn= 1,9 (determinado mediante cromatografía de permeación en gel usando patrones de poliestireno). El valor ácido del polvo fue 196,8.

Los ingredientes de la tabla 2 se usaron para sintetizar un copolímero alternante, diisobutileno-alt-ácido acrílico/acrilato de isobornilo, Ejemplo C.

TABLA 3

<u>Ingredientes</u>	<u>Partes en peso</u> (gramos)
<u>Carga 1</u> Diisobutileno	784
n-metoxipropanol <sup>15</sup>	350
<u>Carga 2</u> t-Amilperoxi(2- etilhexanoato) <sup>16</sup>	49
<u>Carga 3</u>	
Ácido acrílico	129,6
Acrilato de butilo	128,
Acrilato de isobornilo	145,6
<sup>15</sup> DOWANOL®PM disolvente, Dow Chemicals Co, Midland, MI	
<sup>16</sup> LUPEROX 575, ATOFINA, París, Francia	

## ES 2 311 716 T3

La carga 1 se añadió a un matraz de reacción equipado con un agitador, un termopar y una entrada de N<sub>2</sub>, se introdujo bajo un colchón de N<sub>2</sub> y se calentó hasta 103°C. La carga 2 se añadió al matraz de reacción durante 4 horas. Tras 15 minutos, se añadió la carga 3 al matraz de reacción durante 4 horas. Durante la adición del monómero, la temperatura se mantuvo a 103°C. Una vez introducidas las cargas 2 y 3 en el matraz de reacción, la mezcla de reacción se mantuvo durante 2 horas. A continuación se enfrió el matraz de reacción hasta 25°C. El análisis CG de la mezcla de reacción mostró que todos los acrilatos habían reaccionado. Después, el matraz de reacción se equipó para una destilación simple al vacío y la mezcla de reacción se calentó hasta 80°C para eliminar el diisobutileno sin reaccionar y el disolvente. Se determinó que los sólidos del polímero resultante eran 97,84% en peso a 110°C durante una hora. El copolímero tenía un Mn= 1430 y Mw/Mn= 1,9 (determinado mediante cromatografía de permeación en gel usando patrones de poliestireno). El valor ácido del polvo fue 148,7.

Los ingredientes de la tabla 4 se usaron para sintetizar un copolímero alternante, diisobutileno-alt-ácido acrílico/acrilato de isoburnilo, Ejemplo D.

TABLA 4

<u>Ingredientes</u>	<u>Partes en peso</u> (gramos)
<u>Carga 1</u> Isobutileno	1.000
Metil isobutil cetona <sup>1</sup>	1.500
<u>Carga 2</u> di-t-amilperóxido	100
<u>Carga 3</u>	
Ácido acrílico	1.000

La carga 1 se añadió a un vaso de reacción a presión de acero inoxidable equipado con un agitador, un termopar y una entrada de N<sub>2</sub>, se introdujo bajo un lecho de N<sub>2</sub> de 5 psi y se calentó hasta 150°C. La carga 2 se añadió al matraz de reacción durante 2,5 horas. Tras 15 minutos, se añadió la carga 3 al matraz de reacción durante un periodo de 2 horas. Durante la adición del monómero, la temperatura se mantuvo a 150°C y una presión de 250 psi. Una vez introducidas las cargas 2 y 3 en el matraz de reacción, la mezcla de reacción se mantuvo durante 2 horas. A continuación se enfrió el matraz de reacción hasta 25°C. El análisis CG de la mezcla de reacción mostró que todo el ácido acrílico había reaccionado. Después, el matraz de reacción se equipó para una destilación simple al vacío y la mezcla de reacción se calentó hasta 115°C para eliminar el isobutileno sin reaccionar y el disolvente. Se determinó que los sólidos del polímero resultante eran 100% en peso a 110°C durante una hora. El copolímero tenía un Mn= 1580 y Mw/Mn= 2,2 (determinado mediante cromatografía de permeación en gel usando patrones de poliestireno). El valor ácido del polvo fue 406.

Las composiciones de revestimiento transparente en polvo de epoxi-ácido identificadas como los ejemplos E hasta I en la tabla 5 se prepararon usando los componentes y las cantidades (partes en peso) mostradas y procesadas del siguiente modo. Los componentes se mezclaron en un mezclador Henschel durante 60-90 segundos. A continuación, las mezclas se extruyeron a través de un extrusor co-rotatorio de doble husillo Wernes &Pfleider a una velocidad de rosca de 450 RPM y una temperatura de extrusión de 100°C a 125°C. Después, el material extruido se molió hasta un tamaño medio de partícula de 17 a 27 μm usando un ACM 2 (Air Classifying Mill from Hosakowa Micron Powder Systems). Los polvos terminados se pulverizaron electrostáticamente sobre paneles de ensayo y se evaluó el aspecto.

ES 2 311 716 T3

TABLA 5

Descripción	Ejemplo E comparativo	Ejemplo F	Ejemplo G	Ejemplo H	Ejemplo I
GMA funcional acrílico <sup>17</sup>	53,20	44,00	43,28	38,83	48,82
Ácido dodecanodioico	20,86	9,06	8,95	8,29	9,78
Polímero del Ejemplo A		21,34			
Polímero del Ejemplo B			22,17		
Polímero del Ejemplo C				27,18	
Polímero del Ejemplo D					15,8
Benzoína	0,20	0,20	0,20	0,20	0,20
Cera C Micropolvo <sup>18</sup>	0,60	0,60	0,60	0,60	0,60
Tinuvin 144 <sup>19</sup>	2,00	2,00	2,00	2,00	2,00
CGL-1545 <sup>20</sup>	2,00	2,00	2,00	2,00	2,00
HCA-1 <sup>21</sup>	1,00	2,00	2,00	2,00	2,00
ARMEEN M2C <sup>22</sup>	1,30	1,30	1,30	1,30	1,30
Aditivo Acrílico para flujo <sup>23</sup>	17,50	17,50	17,50	17,50	17,50
Total	100,00	100,00	100,00		100,00
<sup>17</sup> Patente de EE.UU. 6.277.917 Ejemplo B. <sup>18</sup> Amida de ácido graso (etilen bis-estearoilamida), disponible en Hoechst-Celanese, Summerville, NJ. <sup>19</sup> [bis(metil-2,2,6,6-tetrametil-4-piperidinil)]dipropionato de 2-terc-butil-2-(4-hidroxi-3,5-di-terc-butilbencilo), un estabilizante de luz ultravioleta disponible en Ciba Specialty Chemicals. <sup>21</sup> Agente antiamarilleamiento (antioxidante) disponible en Sanko Chemical Corp., Fukuoka, Japón <sup>22</sup> Metil dicocaoamina, disponible en Akzo-Nobel Corp., Arnhem, Países Bajos <sup>23</sup> Patente de EE.UU. 6.197.883 B1					

## ES 2 311 716 T3

La composición de revestimiento en polvo de los Ejemplos E a I se preparó para su análisis del siguiente modo. Los paneles de ensayo, prerecubiertos con una capa de imprimación de electrorevestimiento disponibles comercialmente en PPG Industries Inc. como ED5000 se recubrieron con un tapaporos y un revestimiento de base mediante aplicación por pulverización hasta obtener grosor de la película de 36 micrómetros y de 9, 4 micrómetros respectivamente, con una capa de imprimación en disolvente de color negro disponible comercialmente en Akzo-Nobel Corp. Y una revestimiento de base en agua de color negro de BASF Corporation. Los paneles con revestimiento base fueron secados al aire durante 10 minutos a 80°C (176°F) antes de aplicar electrostáticamente las composiciones de revestimiento transparente en polvo de los ejemplos E a I. Los revestimientos en polvo se aplicaron con un grosor de película de 55-65 micrómetros y se curaron durante 30 minutos a 145°C (293 °F). A continuación, los paneles se analizaron para determinar las propiedades de revestimiento, incluida la resistencia a ácido. La prueba de resistencia a ácido usada fue una solución de ácido sulfúrico al 36% aplicada mediante gotas de 50  $\mu$ l a un panel calentado hasta 65°C. Se aplica una gota al panel cada minuto durante 30 minutos. Al final de la prueba, el panel se enjuaga con agua desionizada y se clasifica según los daños. A+ indica una mejora moderada con respecto al control. A++ indica una mejora considerable con respecto al control.

La resistencia a la abrasión se evaluó usando un Atlas Mar Tester. Se colocó una pieza de 5,1 cm x 5,1 cm (2 pulgadas x 2 pulgadas) de papel de abrasión de 2 micrómetros (disponible en 3M, St Paul, MN) sobre un paño de fieltro sujeto con abrazaderas a un dedo acrílico del brazo del instrumento; Un grupo de diez frotadores dobles se pasaron sobre paneles preparados como se ha descrito en lo que antecede. Los paneles se lavaron con agua corriente fría y se secaron. La resistencia a la abrasión se evaluó en forma del porcentaje del valor de brillo 20° conservado una vez que la superficie se sometió a deslucido con el analizador de desgaste. La resistencia a la abrasión (Desgaste: 2  $\mu$ ) se midió como: Resistencia a la abrasión= (Brillo deslucido/Brillo original)X 100. A+ indica una mejora moderada con respecto al control. Los resultados se indican en la Tabla 6.

Resistencia a ácido	Ejemplo E comparativo	Ejemplo F	Ejemplo G	Ejemplo H	Ejemplo I
Daños	Control	++	++	++	++
Resistencia a la abrasión					
Desgaste: 2 $\mu$	Control	+	+	+	+

Los datos presentados en la tabla 6 ilustran que las composiciones de revestimiento transparente en polvo de la presente invención (Ejemplos F, G, H e I) proporcionan mejores resistencia al ácido y resistencia a la abrasión que las observadas en el Ejemplo Comparativo E.

### Ejemplo 2

Los ingredientes de la tabla 7 se usaron para sintetizar un copolímero alternante, diisobutileno-alt-hidroxietil acrilato/acrilato de metilo/acrilato de isobornilo, Ejemplo J.

ES 2 311 716 T3

TABLA 7

Ingredientes	Partes en peso (gramos)
Carga 1 Diisobutileno n-Metoxipropanol <sup>15</sup>	1.568 200
Carga 2 t-amilperóxido(2- etilhexanoato) <sup>16</sup>	24,5
Carga 3 Hidroxietilo Acrilato Acrilato de metilo Acrilato de isobornilo	255,5 223,6 158,4
<sup>15</sup> DOWANOL®PM disolvente, Dow Chemicals Co, Midland, MI <sup>16</sup> LUPEROX 575, ATOFINA, París, Francia	

La carga 1 se añadió a un matraz de reacción equipado con un agitador, un termopar y una entrada de N<sub>2</sub>, se introdujo bajo un colchón de N<sub>2</sub> y se calentó hasta 103°C. La carga 2 se añadió al matraz de reacción durante 4 horas. Tras 15 minutos, se añadió la carga 3 al matraz de reacción durante un periodo de 4 horas. Durante la adición del monómero, la temperatura se mantuvo a 103°C. Una vez introducidas las cargas 2 y 3 en el matraz de reacción, la mezcla de reacción se mantuvo durante 2 horas. A continuación se enfrió el matraz de reacción hasta 25°C. El análisis CG de la mezcla de reacción mostró que todos los acrilatos habían reaccionado. Después, el matraz de reacción se equipó para una destilación simple al vacío y la mezcla de reacción se calentó hasta 80°C para eliminar el diisobutileno sin reaccionar y el disolvente. Se determinó que los sólidos del polímero resultante eran 97,84% en peso a 110°C durante una hora. El copolímero tenía un Mn= 1700 y Mw/Mn= 5,1 (determinado mediante cromatografía de permeación en gel usando patrones de poliestireno). El número de hidroxilos del polvo fue 142,6.

Se preparó un revestimiento en polvo tal y como se describe en la tabla 8 usando los componentes y cantidades (partes en peso) mostrados.

TABLA 8

Ingredientes	Ejemplo K
Polímero del ejemplo J	232
Aducto de butanodiol-uretadiona <sup>25</sup>	180
Pigmento TiO <sub>2</sub> <sup>26</sup>	200
Benzoína	2
Dilaurato de dibutilestaño en sílice <sup>27</sup>	2
<sup>25</sup> VESTAGON BF 1540, disponible en Degussa, A.G., Düsseldorf, Alemania <sup>26</sup> Ti Pure R-706, disponible en E.I. du Pont de Nemours and Company, Wilmington, DE <sup>27</sup> Butaflow BT-71, disponible de Estron Chemical, Inc., Calvet City, KY	

## ES 2 311 716 T3

5 El revestimiento en polvo se preparó y procesó del siguiente modo. Los componentes se mezclaron en un Mezclador Prism durante de 15 a 30 segundos. A continuación, las mezclas se extruyeron a través de un extrusor co-rotatorio de husillo doble Werner & Pfeider a una velocidad de tornillo de 450 RPM y a una temperatura del material extruido de 100°C a 125°C. El material extraído se enfrió hasta a temperatura ambiente y después se trituroó hasta un tamaño medio de partícula de 30 a 50 micrómetros usando un ACM Grinder (Air Classifying from Micron Powder Systems, Summit, New Jersey). Paneles de prueba de acero enrollado frío pretratados con Bonderite 1000 se obtuvieron de ACT Laboratories. Los polvos terminados se pulverizaron electrostáticamente sobre las paneles y se cocieron durante 20 minutos a 193°C (380°F).

10 El brillo se midió con un reflectómetro de brillo Haze Modelo 4601 disponible en BYK-Gardner. El brillo medido a 20° fue 73,6 y el brillo medido a 60° fue 87,9. La resistencia al disolvente se determinó con metil etil cetona (MEK). Un paño se saturó con MEK y se rozó hacia delante y hacia atrás (doble roce) 50 veces. No se observaron cambios en el aspecto del revestimiento.

15 La presente invención se ha descrito en referencia a detalles específicos de formas de realización concretas de la misma. Los expertos en la técnica apreciarán que se pueden hacer cambios en las formas de realización descritas en lo que antecede sin desviarse del amplio concepto de la invención de la misma. No se pretende que dichos detalles se consideren limitaciones del alcance de la invención, a excepción de en el grado y en la medida en la que están incluidos en las reivindicaciones adjuntas.

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65

# ES 2 311 716 T3

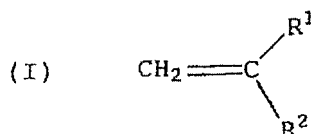
## REIVINDICACIONES

1. Una composición termoendurecible que comprende una mezcla particulada sólida co-reaccionable de:

- (a) un material formador de película que comprende grupos funcionales; y
- (b) un agente reticulante que tiene al menos dos grupos funcionales que son reactivos con los grupos funcionales en el material formador de película (a) que comprende una composición de copolímero que comprende al menos 30 mol% de residuos que tienen las siguientes unidades estructurales en alternancia:



en la que MD representa un residuo de un monómero donante que tiene la estructura (I) siguiente:



en la que R<sup>1</sup> es alquilo de C<sub>1</sub> a C<sub>4</sub> lineal o ramificado, R<sup>2</sup> se selecciona del grupo compuesto por metilo, alquilo de C<sub>1</sub> a C<sub>20</sub> lineal, cíclico o ramificado, alquenilo, arilo, alcarilo y aralquilo; y AM representa un residuo de uno o más monómeros aceptores acrílicos.

2. La composición termoendurecible de la reivindicación 1, en la que el material formador de película que comprende grupos funcionales (a) comprende un polímero compuesto por residuos de monómeros de acrilato, monómeros de metacrilato, de mezclas de los mismos.

3. La composición termoendurecible de la reivindicación 1, en la que los grupos funcionales del material formador de película (a) se seleccionan del grupo compuesto por epoxi, ácido carboxílico, hidroxilo, tiol, Isocianato, isocianato bloqueado, amida, amina, acetoacetato, metilol, metilol éter, oxazolona carbamato y beta-hidroxialquilamida; los grupos funcionales del agente reticulante (b) se seleccionan del grupo compuesto por epoxi, ácido carboxílico, hidroxilo, tiol, amida, amina, oxazolona, acetoacetato, metilol, metilol éter, Isocianato, isocianato bloqueado, beta-hidroxialquilamida y carbamato; y en la que los grupos funcionales del material formador de película (a) son reactivos con los del agente reticulante (b).

4. La composición termoendurecible de la reivindicación 2, en la que el polímero en (a) comprende residuos de monómeros que contienen grupos funcionales epoxi y los monómeros aceptores acrílicos en el agente reticulante (b) incluyen uno o más monómeros acrílicos funcionales de ácido carboxílico.

5. La composición termoendurecible de la reivindicación 4, en la que los monómeros acrílicos funcionales de ácido carboxílico incluyen ácido acrílico.

6. La composición termoendurecible de la reivindicación 1, en la que el monómero donante se selecciona del grupo compuesto por isobutileno, diisobutileno, isopreno y mezclas de los mismos.

7. La composición termoendurecible de la reivindicación 6, en la que el copolímero en (b) tiene un peso molecular promedio en número de 500 a 30.000 y un índice de polidispersidad inferior a 4.

8. La composición termoendurecible de la reivindicación 6, en la que el polímero en (a) tiene un peso molecular promedio en número de 500 a 30.000 y un índice de polidispersidad inferior a 4.

9. La composición termoendurecible de la reivindicación 6, en la que el copolímero en (b) tiene un peso equivalente del grupo funcional de 100 a 5.000 gramos/equivalente.

10. La composición termoendurecible de la reivindicación 6, en la que el polímero en (a) tiene un peso equivalente del grupo funcional de 100 a 5.000 gramos/equivalente.

11. La composición termoendurecible de la reivindicación 6, en la que la proporción equivalente entre los equivalentes del grupo funcional en el copolímero del agente reticulante (b) y los equivalentes del grupo funcional en el polímero en (a) está dentro del intervalo de 1:3 a 3:1.

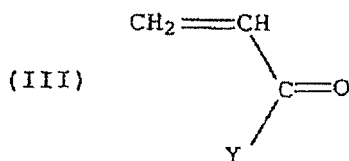
12. La composición termoendurecible de la reivindicación 6, en la que dicho agente reticulante (b) está presente en una cantidad de 1 a 45 por ciento en peso, basado en el peso total de sólidos de resina y dicho material formador de película (a) está presente en una cantidad de 55 a 99 por ciento en peso basado en el peso total de sólidos de resina.

## ES 2 311 716 T3

13. La composición termoendurecible de la reivindicación 6, en la que el agente reticulante (b) además comprende uno o más materiales funcionales de ácido policarboxílico seleccionado del grupo compuesto por ácidos carboxílicos alifáticos de C<sub>4</sub> a C<sub>20</sub>, polianhídridos poliméricos, poliésteres funcionales de ácido carboxílico y poliuretanos funcionales de ácido carboxílico.

14. La composición termoendurecible de la reivindicación 13, en la que los ácidos carboxílicos alifáticos de C<sub>4</sub> a C<sub>20</sub> se seleccionan del grupo compuesto de ácido dodecanodioico, ácido azelaico, ácido adípico, ácido 1,6-hexanodioico, ácido succínico, ácido pimélico, ácido sebáico, ácido maleico, ácido cítrico, ácido itacónico, ácido aconítico y mezclas de los mismos.

15. La composición termoendurecible de la reivindicación 6, en la que los monómeros aceptores acrílicos son uno o más descritos por la estructura (III):



en la que Y se selecciona del grupo compuesto por -NR<sup>3</sup><sub>2</sub>, -O-R<sup>5</sup>-O-C(=O)-NR<sup>3</sup><sub>2</sub>, y -OR<sup>4</sup>; R<sup>3</sup> se selecciona del grupo compuesto por H, alquilo C<sub>1</sub> a C<sub>20</sub> lineal o ramificado, arilo y aralquilo de C<sub>1</sub> a C<sub>20</sub> lineal o ramificado que contienen uno o más grupos funcionales seleccionados del grupo de epoxi, ácido carboxílico, hidroxilo, tiol, amida, amina, oxazolona, acetoacetato, metilol, metilol éter, isocianato, isocianato bloqueado, beta hidroxialquilamida y carbamato; R<sup>4</sup> se selecciona del grupo compuesto por H, alquilo, arilo y aralquilo de C<sub>1</sub> a C<sub>20</sub> lineal o ramificado que contienen uno o más grupos funcionales seleccionados del grupo de epoxi, ácido carboxílico, hidroxilo, tiol, amida, amina, oxazolona, acetoacetato, metilol, metilol éter, isocianato, isocianato bloqueado, beta hidroxialquilamida y carbamato; y R<sup>5</sup> es un grupo ligante de alquilo divalente de C<sub>1</sub> a C<sub>20</sub> lineal o ramificado.

16. La composición termoendurecible de la reivindicación 15, en la que el monómero aceptor acrílico es uno o más seleccionados del grupo compuesto de acrilato de hidroxietilo, acrilato de hidroxipropilo, ácido acrílico, acrilato de dimetilaminoetilo, acrilamida, acrilato de glicidilo, metacrilato de glicidilo, acrilamido de n-butoxi metilo, metacrilato de hidroxietilo, metacrilato de hidroxipropilo, ácido metacrílico, metacrilamida, acrilato de 2-carbamoiloxietilo, metacrilato de 2-carbamoiloxietilo, acrilato de 2-carbamoiloxipropilo, metacrilato de 2-carbamoiloxipropilo, acrilato de 2-isocianatoetilo, metacrilato de 2-isocianatoetilo, acrilato de 2-isocianatopropilo, metacrilato de 2-isocianatopropilo, etil acrilato de 2-oxazolona, etil metacrilato de 2-oxazolona, propil acrilato de 2-oxazolona, propil metacrilato de 2-oxazolona, éster de acetoacetato de acrilato de hidroxietilo, éster de acetoacetato de metacrilato de hidroxietilo, éster de acetoacetato de metacrilato de hidroxipropilo y éster de acetoacetato de acrilato de hidroxipropilo.

17. La composición termoendurecible de la reivindicación 1, que comprende una mezcla particulada sólida co-reaccionable de:

- (a) un material formador de película que comprende un copolímero compuesto por residuos de monómeros funcionales de epoxi seleccionados del grupo compuesto por acrilato de glicidilo, metacrilato de glicidilo, alquil glicidil éter, vinil glicidil éter y mezclas de los mismos; y residuos de monómeros de acrilato y monómeros de metacrilato seleccionados del grupo compuesto por alquilo de C<sub>1</sub> a C<sub>20</sub> lineal o ramificado, arilo, alcarilo y ésteres aralquílicos de ácido acrílico, alquilo de C<sub>1</sub> a C<sub>20</sub> arilo, alcarilo y ésteres aralquílicos de ácido metacrílico, y mezclas de los mismos; y
- (b) un agente reticulante que tiene al menos dos grupos funcionales que son reactivos con los grupos funcionales en el material formador de película (a) que comprende un copolímero compuesto por al menos 30 mol% de residuos que tienen las siguientes unidades estructurales alternantes:



en la que MD representa un residuo de un monómero donante seleccionado del grupo compuesto por isobutileno, diisobutileno, dipenteno, isopreno, isoprenol, 1-octeno, y mezclas de los mismos; y MA representa un residuo de uno o más monómeros aceptores acrílicos seleccionados del grupo compuesto por ácido acrílico y ácido metacrílico.

18. Un procedimiento de revestimiento de un sustrato, que comprende:

- (A) aplicar al sustrato la composición termoendurecible de cualquiera de las reivindicaciones 1-17;
- (B) coalescer la composición termoendurecible para formar una película sustancialmente continua; y
- (C) curar la composición termoendurecible.

## ES 2 311 716 T3

19. Un sustrato recubierto usando el procedimiento de la reivindicación 18.

20. Un revestimiento compuesto de múltiples componentes, que comprende:

- 5           (a) un revestimiento base depositado a partir de una composición formadora de película pigmentada; y
- (b) un revestimiento superior transparente aplicado sobre el revestimiento base, en el que el revestimiento base o el revestimiento superior transparente o ambos se depositan a partir de la composición termoendurecible de cualquiera de las reivindicaciones 1-17.

10

21. El revestimiento compuesto de múltiples componentes de la reivindicación 20, en el que el revestimiento superior transparente (b) se deposita a partir de una composición termoendurecible formadora de película, que comprende la composición termoendurecible de cualquiera de las reivindicaciones 1-17.

15

22. El revestimiento compuesto de múltiples componentes de cualquiera de las reivindicaciones 20 y 21, que comprende debajo del revestimiento base:

20

una capa de imprimación depositada mediante electrorevestimiento de un sustrato conductor que sirve como cátodo en un circuito eléctrico, que comprende el cátodo y un ánodo, en el que el cátodo y el ánodo están sumergidos en una composición de electrorevestimiento acuosa, pasando una corriente eléctrica entre el cátodo y el ánodo para producir el depósito de la composición de electrorevestimiento sobre el sustrato en forma de una película sustancialmente continua.

25

23. El revestimiento compuesto de múltiples componentes de la reivindicación 22, en el que después de que se aplica la capa de imprimación y antes de aplicar el revestimiento base se aplica un tapaporos sobre la capa de imprimación.

30

24. El revestimiento compuesto de múltiples componentes de la reivindicación 23, en el que el tapaporos se aplica mediante pulverización.

35

25. Un sustrato recubierto con el revestimiento compuesto de múltiples componentes de cualquiera de las reivindicaciones 20-24.

40

45

50

55

60

65

70