



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

(11) Número de publicación: **2 316 641**

(51) Int. Cl.:

**D01F 6/60** (2006.01)

**D06M 23/00** (2006.01)

**C09D 7/00** (2006.01)

(12)

## TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

(96) Número de solicitud europea: **02798445 .9**

(96) Fecha de presentación : **15.11.2002**

(97) Número de publicación de la solicitud: **1448817**

(97) Fecha de publicación de la solicitud: **25.08.2004**

(54) Título: **Método para producir micropulpa y micropulpa obtenida a partir de él.**

(30) Prioridad: **16.11.2001 US 333079 P**

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

(45) Fecha de publicación de la mención BOPI:  
**16.04.2009**

(72) Inventor/es: **Kelly, Renee, J. y**  
**Frances, Arnold**

(45) Fecha de la publicación del folleto de la patente:  
**16.04.2009**

(74) Agente: **Elzaburu Márquez, Alberto**

ES 2 316 641 T3

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

## DESCRIPCIÓN

Método para producir micropulpa y micropulpa obtenida a partir de él.

5 **Campo de la invención**

La presente invención está dirigida a un método de producción de una dispersión de micropulpa y a composiciones de revestimiento que incluyen la dispersión de micropulpa producida de acuerdo con el procedimiento de la presente invención.

10 **Antecedentes de la invención**

Uno de los problemas asociados con las composiciones de revestimiento, tales como las usadas en aplicaciones de reacabado de automóviles o OEM (fabricante de equipos originales), se refiere al desconchado de las pinturas de 15 automóviles, causado a menudo por gravilla y piedras. Se han conocido varios métodos para aumentar la resistencia al desconchado de pinturas de OEM automotriz y de reacabado de automóviles. Un método, descrito en el documento JP4053878, se refiere a la inclusión de fibras orgánicas en composiciones de revestimiento para mejorar la resistencia al desconchado del suelo de una carrocería de automóvil expuesta a la superficie de una carretera. Sin embargo, tales 20 composiciones de revestimiento son difíciles de aplicar usando técnicas de pulverización convencionales, y tienden a producir revestimientos que son grumosos o tienen superficies rugosas. Por tanto, todavía existe una necesidad de una composición de revestimiento que sea fácil de aplicar usando técnicas de pulverización convencionales y dé como resultado un revestimiento que tenga una resistencia al desconchado mejorada a la vez de tener aún unas aceptables propiedades de apariencia superficial, tales como la DDI (distinción de imagen).

25 El documento JP-A-9119018 describe un procedimiento para preparar una micropulpa que comprende poner en contacto suspensiones de fibra de aramida con un medio en un molino de arena para aumentar la capacidad de retener agua. Se considera adecuada una retención de agua de 400%, correspondiente a una longitud de fibra media de longitud ponderada de 0,07 mm.

30 **Sumario de la invención**

La presente invención está dirigida a un procedimiento para producir micropulpa que comprende las etapas de:

poner en contacto fibras orgánicas con un medio que comprende un componente líquido y un componente sólido; 35 y

agitar dicho medio y dichas fibras orgánicas durante un tiempo suficiente para transformar dichas fibras orgánicas en dicha micropulpa dispersada en dicho medio, en donde dicha micropulpa es un material orgánico fibroso que incluye una combinación entremezclada de dos o más de estructuras reticulares, dendríticas, ramificadas, con forma 40 de seta o de fibrilo, y tiene una longitud media volúmica que oscila de 0,01 a 50 micrómetros.

La presente invención está dirigida además a micropulpa preparada de acuerdo con el procedimiento de la presente invención.

45 **Breve descripción de los dibujos**

La Figura 1 es una microfotografía que ilustra la estructura física del flóculo.

La Figura 2 es una microfotografía que ilustra la estructura física de la pulpa.

50 La Figura 3 es una microfotografía que ilustra la estructura física de micropulpa típica producida por el procedimiento de la presente invención.

La Figura 4 es una microfotografía que ilustra la estructura física de la micropulpa a mayor aumento.

55 La Figura 5 es un gráfico de la viscosidad compleja frente al tiempo para la Suspensión 3 de la presente invención.

La Figura 6 es un gráfico de la viscosidad frente a la velocidad de cizallamiento para la Suspensión 3 de la presente invención.

60 La Figura 7 es un gráfico comparativo de las viscosidades complejas frente al tiempo para las Suspensiones 1, 4 y la mezcla en la Suspensión 4 antes de la reagitación.

La Figura 8 es un gráfico comparativo de las viscosidades frente a las velocidades de cizallamiento para las Suspensiones 1, 4 y la mezcla en la Suspensión 4 antes de la reagitación.

La Figura 9 es un gráfico comparativo de las viscosidades complejas frente al tiempo para las pinturas del Ejemplo 7 (Control) y del Ejemplo 8.

# ES 2 316 641 T3

La Figura 10 es un gráfico de las viscosidades complejas frente a la frecuencia para la Suspensión 15 de la presente invención a 25°C y 35°C.

## Descripción detallada de la realización preferida

5 El procedimiento de la presente invención utiliza fibras orgánicas que son conocidas en la técnica. Las fibras orgánicas pueden estar en la forma de filamento continuo; fibras cortas producidas bien directamente o bien cortadas del filamento continuo; pulpa o fibrídos.

10 El flóculo comprende generalmente fibras cortas preparadas cortando fibras de filamento continuo en trozos cortos sin fibrilación significativa; y los trozos de fibras cortas pueden ser de casi cualquier longitud, pero típicamente varían desde aproximadamente 1 mm a 12 mm para una fibra reforzante y hasta varios centímetros para una fibra cortada que es hilada en un hilo. Las fibras cortas adecuadas para el uso en la presente invención son las fibras reforzantes descritas en la patente de EE.UU. N° 5.474.842, que se incorpora en la presente memoria por referencia. La microfotografía de 15 la Figura 1 ilustra la estructura física de un flóculo típico, tal como el flóculo Kevlar® 6F561 de 1,5 mm suministrado por DuPont Company de Wilmington, Delaware.

20 La pulpa se puede preparar refinando fibras para fibrilar los trozos cortos del material de fibra. La pulpa también se puede preparar colando una disolución de polimerización de un material polimérico y moliendo y refinando la disolución, una vez solidificada. Se describe un procedimiento tal en la patente de EE.UU. N° 5.028.372. Las partículas de la pulpa difieren de las fibras cortas por tener una multitud de fibrilos o tentáculos que se extienden desde el cuerpo de cada partícula de la pulpa. Estos fibrilos o tentáculos proporcionan unas minúsculas anclas similares a cabellos para reforzar materiales compuestos, y son la causa de que la pulpa tenga un área superficial muy alta. La microfotografía de 25 la Figura 2 ilustra la estructura física de una pulpa típica, tal como Kevlar® 1 F361 suministrada por DuPont Company de Wilmington, Delaware.

30 Los fibrídos son sustancialmente estructuras similares a láminas, que se pueden preparar de acuerdo con el procedimiento descrito en las patentes de EE.UU. Nos. 5.209.877, 5.026.456, 3.018.091 y 2.999.788, las cuales se incorporan todas en la presente memoria por referencia. El procedimiento incluye añadir una disolución de un polímero orgánico, con agitación vigorosa, a un líquido, que no es un disolvente para el polímero y es miscible con el disolvente de la disolución, para causar la coagulación de fibrídos; los fibrídos coagulados se muelen en húmedo y se separan del líquido; los fibrídos separados se secan, por medios apropiados, para dar agrupaciones de fibrídos que tienen un alta área superficial; y las agrupaciones se abren para dar un producto fibrído en partículas. El folleto de Información de Producto identificado como H-67192 10/98 publicado por DuPont Canada Inc. en Mississauga, Ontario, Canadá, 35 ilustra la estructura física similar a una película de unos fibrídos típicos conocidos como fibrídos F20W DuPont.

40 Las fibras orgánicas adecuadas para el uso en la presente invención pueden estar hechas de poliamidas alifáticas, poliésteres, poliacrilonitrilos, poli(alcoholes vinílicos), poliolefinas, poli(cloruros vinílicos), poli(cloruros de vinilideno), poliuretanos, polifluorocarbonos, fenólicos, polibencimidazoles, polifenilentriazoles, poli(sulfuros de fenileno), polioxadiazoles, poliimididas, poliamidas aromáticas, o una mezcla de los mismos. Los polímeros más preferidos están hechos a partir de poliamidas aromáticas, polibenzoxadiazol, polibencimidazol, o una mezcla de los mismos. Son fibras orgánicas aún más preferidas las poliamidas aromáticas (poli(p-fenilen-tereftalamida), poli(m-fenilen-isoftalamida), o una mezcla de las mismas).

45 Más particularmente, se prefieren las fibras orgánicas de poliamida aromática descritas en las patentes de EE.UU. Nos. 3.869.430; 3.869.429; 3.767.756; y 2.999.788, todas las cuales se incorporan en la presente memoria por referencia. Tales fibras orgánicas de poliamida aromática y diversas formas de estas fibras están disponibles en DuPont Company, Wilmington, Delaware, fibras bajo la marca registrada Kevlar®, tales como Kevlar® Aramid Pulp, 1F543, Kevlar® Aramid Floc 6F561 1,5 mm, DuPont Nomex® aramid Fibrids F25W. Otras fibras poliméricas comerciales 50 adecuadas incluyen:

fibra Zylon® PBO-AS (Poli(p-fenilen-2,6-benzobisoxazol), fibra Zylon® PBO-HM (Poli(p-fenilen-2,6-benzobisoxazol)), fibra de polietileno de resistencia ultra alta Dyneema® SK60 y SK71, todas suministradas por Toyobo, Japón. 55 pulpa Celanese Vectran® HS, EFT 1063-178, suministrada por Engineering Fibers Technology, Shelton, Connecticut. Fibra acrílica fibrilada CFF suministrada por Sterling Fibers Inc, Pace, Florida. Pulpa Tiara Aramid KY-400S suministrada por Daicel Chemical Industries, Ltd, 1 Teppo-Cho, Sakai City, Japón.

60 Las fibras orgánicas adecuadas para el uso en la presente invención también incluyen fibras naturales, tales como fibras de celulosa, algodón y lana.

Los solicitantes han descubierto inesperadamente que las fibras orgánicas descritas anteriormente pueden ser convertidas en una micropulpa que tiene una longitud media volúmica que oscila de 0,01 micrómetros a 50 micrómetros, 65 preferiblemente que oscila de 0,1 micrómetros a 50 micrómetros y más preferiblemente que oscila de 0,1 micrómetros a 10 micrómetros. El intervalo más preferido es especialmente adecuado para el uso en composiciones de revestimiento brillantes. Como se emplea en la presente memoria, la longitud media volúmica significa:

$$\frac{\sum \text{(número de fibras de longitud dada)} \times \text{(longitud de cada fibra)}^4}{\sum \text{(número de fibras de longitud dada)} \times \text{(longitud de cada fibra)}^3}^5$$

De manera general, la micropulpa que comprende un material orgánico fibroso tiene un área superficial media que oscila de 25 a 500 metros cuadrados por gramo, preferiblemente que oscila de 25 a 200 metros cuadrados por gramo y más preferiblemente que oscila de 30 a 80 metros cuadrados por gramo. Los solicitantes también han descubierto inesperadamente que incluir la micropulpa en una composición de revestimiento da como resultado un revestimiento con una resistencia al desconchado mejorada, sin un impacto adverso apreciable sobre la apariencia del revestimiento. Además, tal composición de revestimiento es también fácil de aplicar usando técnicas de aplicación convencionales, tales como revestimiento por pulverización, con brocha o con rodillo.

Las microfotografías de las Figuras 3 y 4 ilustran la estructura física de un ejemplar de micropulpa preparado por el procedimiento de la presente invención a partir de pulpa Kevlar® 1 F543 suministrada por DuPont Company de Wilmington, Delaware. Debe entenderse que la estructura física de la micropulpa juega un papel crucial en las propiedades que comunica la micropulpa a diversos usos, que se describen más adelante. Estas propiedades no se podían obtener utilizando las fibras orgánicas conocidas en la técnica.

El procedimiento de la presente invención para producir micropulpa incluye poner en contacto fibras orgánicas con un medio que comprende un componente líquido y un componente sólido.

El componente líquido adecuado para el uso en la presente invención puede incluir un líquido acuoso, uno o más polímeros líquidos, uno o más disolventes, o una combinación de los mismos. Dependiendo del tipo de fibras orgánicas que se están agitando, el producto final deseado y/o la aplicación final, se elige el componente líquido. El líquido acuoso incluye agua; o agua que contiene uno o más disolventes miscibles, tales como un alcohol. Los disolventes adecuados incluyen hidrocarburos aromáticos, tales como nafta de petróleo o xilenos; cetonas, tales como metilamilcetona, metilisobutilcetona, metiletilcetona o acetona; ésteres, tales como acetato de butilo o acetato de hexilo; ésteres de éteres de glicol, tales como acetato de éter monometílico de propilenglicol; o una combinación de los mismos. Algunos de los polímeros líquidos adecuados incluyen poliéster y polímero acrílico.

El componente sólido adecuado para el uso en la presente invención puede tener diversas formas, tales como esferoides, diagonales, partículas de forma irregular o una combinación de las mismas. Se prefieren los esferoides. El tamaño medio máximo del componente sólido puede oscilar desde 10 micrómetros hasta 127.000 micrómetros, y depende del tipo de dispositivo de agitación usado para producir la micropulpa de la presente invención. Por ejemplo, cuando se usan moledoras, el tamaño varía generalmente de aproximadamente 0,6 mm de diámetro a aproximadamente 25,4 mm. Cuando se usan molinos de medios, el tamaño varía generalmente de aproximadamente 0,1 a 2,0 mm, preferiblemente de 0,2 a 2,0 mm. Cuando se usan molinos de bolas, el tamaño varía generalmente de aproximadamente 3,2 mm (1/8") a 76,2 mm (3,0 pulgadas), preferiblemente de 3,2 mm (1/8") a 9,5 mm (3/8 pulgadas).

El componente sólido se puede preparar a partir de resina plástica, vidrio, alúmina, óxido de circonio, silicato de circonio, óxido de circonio estabilizado con cerio, sílice y circonia fusionadas, acero, acero inoxidable, arena, carburo de tungsteno, nitrógeno de silicio, carburo de silicio, ágata, mullita, pedernal, sílice vitrificada, nitrato de borano, cerámicos, acero al cromo, acero al carbono, acero inoxidable colado, o una combinación de los mismos. Algunas de las resinas plásticas adecuadas para el componente sólido incluyen poliestireno, policarbonato y poliamida. Algunos de los vidrios adecuados para el componente sólido incluyen cal sodada libre de plomo, borosilicato y vidrio negro. El silicato de circonio puede estar fusionado o sinterizado.

El componente sólido adecuado para el uso en el presente procedimiento es preferiblemente bolas hechas de acero al carbono, acero inoxidable, carburo de tungsteno o cerámica. Si se desea, también es adecuada para el uso en la presente invención una mezcla adecuada de estas bolas que tengan el mismo tamaño o que tengan tamaños variados. El diámetro de las bolas oscila generalmente desde aproximadamente 0,1 milímetros hasta 76,2 milímetros y preferiblemente desde aproximadamente 0,4 milímetros hasta 9,5 milímetros, más preferiblemente desde aproximadamente 0,7 milímetros hasta 3,18 milímetros. Más particularmente preferidas son bolas de acero que tienen un diámetro de 3,18 milímetros y bolas de cerámica que tienen un diámetro que oscila de 0,7 a 1,7 milímetros.

Los componentes sólidos están fácilmente disponibles de diversas fuentes, algunas de las cuales incluyen Glenn Mills Inc., Clifton, New Jersey, Fox Industries Inc., Fairfield, New Jersey y Union Process, Akron, Ohio.

La etapa de contacto incluye preferiblemente mezclar las fibras orgánicas con el componente líquido del medio para formar una premezcla. Si se desea, la premezcla puede ser mezclada adicionalmente en un mezclador convencional, tal como un mezclador por aire, para mezclar adicionalmente las fibras orgánicas con el medio líquido. Después la premezcla se añade al componente sólido, que preferiblemente es mantenido en un estado agitado en un dispositivo de agitación tal como una moledora o un molino. Si se desea, se puede mezclar el componente líquido con el componente

## ES 2 316 641 T3

sólido antes de ponerlo en contacto con las fibras orgánicas, o trasportar simultáneamente el componente sólido, el componente líquido y las fibras orgánicas al dispositivo de agitación. Se entiende que la etapa de contacto también puede incluir añadir las fibras orgánicas al componente sólido seguido de la adición del medio al dispositivo de agitación. De manera general, el componente sólido, tal como bolas de acero, es vertido en la cámara de la moledora y agitado después por los brazos agitadores de la moledora antes de que se añada la premezcla a la cámara de la moledora.

Preferiblemente, las fibras orgánicas se secan antes de la etapa de contacto descrita anteriormente. La duración y temperatura a la cual se secan las fibras orgánicas depende de la preparación física y química de las fibras orgánicas.

La etapa de agitación es un proceso de reducción de tamaño y modificación de la fibra en el que las fibras orgánicas entran en contacto repetidamente con los componentes sólidos, tales como bolas de acero, mantenidos en un estado agitado por, por ejemplo, uno o más brazos agitadores de una moledora para machacar las fibras. A diferencia de los procedimientos de molienda o desmenuzado convencionales que tienden a reducir la longitud de la fibra, aunque con algo de incremento en área superficial y fibrilación, la reducción de tamaño en el procedimiento de molienda da como resultado tanto la separación longitudinal de las fibras orgánicas en fibras de diámetros sustancialmente más pequeños como una reducción en longitud. Se pueden alcanzar reducciones en longitud de las fibras de uno, dos o incluso más órdenes de magnitud. La etapa de agitación se continua durante un tiempo suficiente para transformar las fibras orgánicas en la micropulpa. La micropulpa producida durante la etapa de agitación de la presente invención es un material orgánico fibroso patentablemente distinto que incluye una combinación entremezclada de dos o más estructuras reticulares, dendríticas, ramificadas, con forma de seta o de fibrilo.

La etapa de agitación se puede llevar a cabo en diversos dispositivos de agitación, tales como una moledora o un molino, que pueden funcionar de manera discontinua o continua. Las Moledoras Discontinuas son conocidas en la técnica. Por ejemplo, las moledoras de Modelos 01, 1-S, 10-S, 15-S, 30-S, 100-S y 200-S suministrados por Union Process, Inc. de Akron, Ohio son muy adecuadas para el procedimiento de la presente invención. Otro proveedor es Glen Mills Inc. de Clifton, New Jersey. Los molinos de medios son suministrados por Premier Mills, Reading Pennsylvania. Algunos de los modelos adecuados incluyen los modelos Supermill HM y EHP. Además, puede ser deseable transformar incrementalmente las fibras orgánicas en la micropulpa, tal como pasar repetidamente el medio que contiene las fibras orgánicas a través de un molino de medios.

Preferiblemente, el componente sólido es vertido en la cámara de agitación y agitado después, tal como mediante los brazos agitadores, y la premezcla de las fibras orgánicas con el componente líquido es vertida después en la cámara. Para acelerar la velocidad de transformación, se hace circular el componente sólido durante la etapa de agitación a través de un paso externo que está conectado típicamente cerca del fondo y la parte superior de la cámara para un molino de medios vertical. La velocidad a la cual se agita el componente sólido depende de la constitución física y química de las fibras orgánicas que se están transformando, el tamaño y tipo del componente sólido, la duración de la transformación, así como del tamaño de la micropulpa deseada. La agitación del componente sólido en una moledora es controlada generalmente por la velocidad de las puntas de los brazos agitadores y el número de brazos agitadores provistos en la moledora. Típicamente, están provistos de cuatro a doce brazos, preferiblemente seis brazos, y la velocidad de las puntas de los brazos agitadores oscila generalmente de aproximadamente 45 metros por minuto (mpm) a aproximadamente 365 mpm, preferiblemente de aproximadamente 61 mpm a aproximadamente 305 mpm y más preferiblemente de aproximadamente 91 mpm a aproximadamente 152 mpm. De manera general, una camisa de enfriamiento que rodea la cámara de la moledora enfriá la cámara de la moledora que contiene las fibras orgánicas y el medio. Para los molinos de medios, las velocidades de las puntas de los brazos agitadores oscilan generalmente de aproximadamente 457 mpm a aproximadamente 1067 mpm y preferiblemente de aproximadamente 610 mpm a aproximadamente 914 mpm.

La carga del componente sólido significa el volumen aparente y no el volumen real de la cámara de agitación. Así, una carga del 100% significa aproximadamente 60% del volumen de la cámara dado que existen bolsas de aire sustanciales dentro del componente sólido. La carga para el molino de medios o una moledora oscila de 40% a 90%, preferiblemente de 75% a 90% en base a la carga total. La carga para el molino de bolas oscila de 30% a 60% en base a la carga total.

Después de que las fibras orgánicas son transformadas en la micropulpa, el componente sólido puede ser separado mediante procedimientos convencionales para formar una suspensión de la micropulpa en el componente líquido. Algunos de los procedimientos de separación convencionales incluyen un tamiz de malla que tiene aberturas que son lo suficientemente pequeñas para que el componente líquido que contiene la micropulpa pase a través de ellas, mientras que el componente sólido es retenido en el tamiz de malla. Después de esto, la suspensión que contiene la micropulpa dispersada puede ser usada directamente. La suspensión de la micropulpa preferida en una extracción de 254 micrómetros (10 mils) en un vaso, cuando se observa visualmente, contiene gravilla o grano insignificante.

Si se desea, la micropulpa puede ser separada por filtración del componente líquido y secada después, o el componente líquido puede ser evaporado para producir una forma seca de la micropulpa.

El procedimiento de la presente invención también incluye transformar las fibras orgánicas en etapas usando componentes sólidos diferentes y/o iguales y fibras orgánicas diferentes y/o iguales en etapas subsecuentes. Además, la presente invención incluye transformar incrementalmente las fibras orgánicas, en etapas, para producir la micropulpa.

## ES 2 316 641 T3

Así, se pueden añadir cantidades adicionales de fibras orgánicas al componente líquido que contiene la micropulpa para incrementar el nivel de sólidos de la micropulpa dispersada en el componente líquido.

Los solicitantes descubrieron inesperadamente que incluyendo la micropulpa preparada por el procedimiento de

- 5 la presente invención en composiciones de revestimiento, tales como las usadas en aplicaciones de OEM automotriz o reacabado de automóviles, la resistencia al desconchado de los revestimientos que resultan de las mismas pueden ser mejorada sin afectar de manera adversa sustancialmente a la apariencia de los revestimientos. De manera general, dependiendo del uso final, las composiciones de revestimiento pueden incluir hasta 50 partes en peso, generalmente 0,01 a 25 partes en peso, preferiblemente 0,02 a 15 partes en peso y más preferiblemente 0,05 a 5 partes en peso de la 10 micropulpa en base al peso total de la composición.

La resistencia al desconchado de un revestimiento pigmentado puede ser afectada por la cantidad de material inerte, tal como partículas de pigmento, presentes en la composición de revestimiento. Para conseguir un grado aceptable de resistencia al desconchado, la cantidad de material inerte presente en una composición de revestimiento debe ser menor 15

- que la concentración volúmica crítica del pigmento (CVCP). Esta concentración se define como el nivel de material inerte en el que el componente aglutinante formador de película rodea justo cada partícula de pigmento sin que las partículas se toquen unas a otras. En el caso de que haya una cantidad insuficiente de componente aglutinante formador 20 de película, las partículas de pigmento se tocarán unas a otras, dando como resultado un revestimiento quebradizo o no cohesivo, es decir, siendo la concentración de material inerte mayor que la concentración volúmica crítica del pigmento. Es de hacer notar que la concentración volúmica crítica del pigmento variará de pigmento a pigmento y de 25 aglutinante a aglutinante. La concentración volúmica crítica del pigmento específica para cualquier composición de revestimiento pigmentada particular puede ser obtenida por experimentación.

La CVCP de una composición de revestimiento pigmentada particular también depende de la cubrición u opacidad

- 25 obtenida a partir de un revestimiento de la composición de revestimiento pigmentada. Tales composiciones pigmentadas se usan típicamente en revestimientos de embellecimiento de capa única o multicapas en aplicaciones automotrices o aplicaciones comerciales decorativas. Así, las composiciones de revestimiento pigmentadas que contienen pigmentos con características de cubrición mayores, tales como pigmentos blancos, requieren menos CVP necesario para conseguir el mismo grado de cubrición cuando se compara con pigmentos con menores características de cubrición, 30 tales como pigmentos rojos. La CVCP de una composición de revestimiento pigmentada se determina produciendo una serie de revestimientos que tienen CVPs crecientes en una placa de ensayo, que tiene la mitad de su superficie revestida de blanco y la otra mitad revestida de negro. El nivel de CVP que cubre igualmente las superficies blanca y negra de la placa de ensayo es la concentración volúmica crítica del pigmento (CVCP) para esa composición de revestimiento pigmentada.

- 35 Así, una relación de la CVP que proporcione una resistencia al desconchado aceptable a la CVCP para una composición de revestimiento pigmentada, llamada relación crítica (CVP/CVCP), depende del tipo de pigmento que se use. Preferiblemente varía de 0,01 a 0,99. La relación crítica es más baja para pigmentos con características de cubrición mayores que para los de características de cubrición menores. La resistencia al desconchado de composiciones pigmentadas con características de cubrición menores, tales como el rojo, tienden a tener menor resistencia al desconchado que aquellas con composiciones de revestimiento pigmentadas que contienen pigmentos que tienen características de cubrición mayores, dado que se tiene que usar una CVP más alta para conseguir un grado aceptable de cubrición. Los solicitantes han descubierto inesperadamente que incluyendo la micropulpa preparada por el procedimiento de la 40 presente invención en composiciones de revestimiento pigmentadas que tienen características de cubrición menores, tales como un pigmento rojo, la resistencia al desconchado puede ser mejorada sin afectar sustancialmente a la apariencia 45 del revestimiento.

Los solicitantes hicieron aún otro descubrimiento inesperado. La presencia de la micropulpa en una composición de revestimiento reduce la necesidad de incluir cantidades mayores de agentes antimoteado, tales como ceras, 50 especialmente en composiciones de revestimiento metalizadas que contienen copos metálicos, tales como copos de aluminio. Como resultado, al reducir o incluso eliminar la cantidad de cera usada en composiciones de revestimiento pigmentadas, el formulador tiene más flexibilidad de formulación para añadir otros componentes en una composición de revestimiento.

- 55 Los solicitantes hicieron aún otro descubrimiento inesperado. La presencia de la micropulpa en una composición de revestimiento mejora su comportamiento pseudoplástico. La viscosidad de la composición baja cuando se somete a cizallamiento, es decir, el cizallamiento producido cuando una composición de revestimiento sale de una boquilla de pulverización, o es aplicada con brocha o rodillo. Tales composiciones son fáciles de pulverizar, pero no obstante proporcionan las propiedades de post-aplicación vistas típicamente en pinturas viscosas. Así, la composición de revestimiento tiene una alta viscosidad en recipiente, que impide la deposición y también impide el escorrimento de una capa de pintura en su estado húmedo. Un revestimiento con la composición de revestimiento de la presente invención tiene una resistencia al desconchado mejorada, mejores propiedades antiescorrimento, resistencia al moteado, control 60 de los copos, o una combinación de los mismos.

- 65 Además, una capa de pintura de una composición de revestimiento pigmentada que contenga la micropulpa puede ser fácilmente cocida a temperaturas más altas sin afectar a la orientación de los copos ni aumentar el escorrimento, piel de naranja u ojos de pescado. Especialmente, cuando la composición de revestimiento se usa en una aplicación

# ES 2 316 641 T3

de reacabado automotriz, puede proporcionar mejores propiedades de lijado, es decir, el usuario puede lijar el revestimiento poco después de la aplicación por pulverización.

- Típicamente, la suspensión descrita anteriormente, o una alícuota de la misma, se añade a una composición de revestimiento para mejorar sus propiedades de revestimiento descritas anteriormente. La presente invención también contempla aplicar una capa de la suspensión de la presente invención para producir un revestimiento que tiene una resistencia al desconchado mejorada. La micropulpa de la presente invención se puede usar en una composición de revestimiento transparente en diversas aplicaciones, tal como usarse en OEM y reacabado automotrices.
- De manera general, la composición de revestimiento incluye un componente aglutinante en el que está dispersa la micropulpa. Algunos componentes aglutinantes adecuados son un polímero acrílico, poliéster, poliuretano, poliéter, polivinilbutíral, poli(cloruro de vinilo), poliolefina, epoxi, silicona, éster vinílico, fenólico, alquido o una combinación de los mismos.
- El componente aglutinante de la composición de revestimiento de la presente invención puede contener de aproximadamente 0,1 a 50% en peso de un polímero acrílico que es el producto de polimerización de monómeros de metacrilato y acrilato, y tiene un peso molecular medio ponderal de aproximadamente 1.000 a 20.000. También se puede usar estireno y otros monómeros  $\alpha,\beta$  etilénicamente insaturados con los monómeros anteriores en el polímero acrílico. El peso molecular se mide por cromatografía de permeación en gel usando poli(metacrilato de metilo) como patrón.

Los polímeros acrílicos típicos se preparan a partir de uno o más del siguiente grupo de monómeros, tales como, por ejemplo, monómero de éster acrílico, que incluye acrilato de metilo, acrilato de etilo, acrilato de butilo, acrilato de 2-ethylhexilo, acrilato de decilo, metacrilato de metilo, metacrilato de etilo, metacrilato de butilo, (met)acrilato de laurilo, (met)acrilato de isobornilo, (met)acrolato de isodecilo, (met)acrilato de oleilo, (met)acrilato de palmitilo, (met)acrilato de estearilo, (met)acrilato de hidroxietilo, y (met)acrilato de hidroxipropilo; acrilamida o acrilamidas sustituidas; estireno o estirenos sustituidos con alquilo; butadieno; etileno; acetato de vinilo; éster vinílico de ácido "Versátil" (un ácido monocarboxílico terciario que tiene una longitud de cadena C<sub>9</sub>, C<sub>10</sub> y C<sub>11</sub>, el éster vinílico es también conocido como "vinil versataten"), u otros ésteres vinílicos; monómeros vinílicos, tales como, por ejemplo, cloruro de vinilo, cloruro de vinilideno, vinilpiridina, N-vinilpirrolidona; monómeros de amino, tales como, por ejemplo, (met)acrilato de N,N'-dimetilamina; cloropreno y acrilonitrilo o metacrilonitrilo. Ácido acrílico, ácido metacrílico, ácido crotónico, ácido itacónico, ácido fumárico, ácido maleico, itaconato de monometilo, fumarato de monometilo, fumarato de monobutilo, anhídrido maleico, ácido 2-acrilamido-2-metil-1-propanosulfónico, vinilsulfonato de sodio y metacrilato de fosfoetilo.

Preferiblemente, el polímero acrílico se polimeriza a partir de una mezcla monomérica de aproximadamente 5% a 30% en peso de estireno, 10% a 40% en peso de metacrilato de butilo, 10% a 40% en peso de acrilato de butilo, 15% a 50% en peso de acrilato de hidroxietilo o acrilato de hidroxipropilo, todos los porcentajes en peso basados en el peso total de los sólidos monoméricos. El polímero acrílico tiene preferiblemente un peso molecular medio ponderal de aproximadamente 3.000 a 15.000. El polímero acrílico se puede preparar por polimerización en disolución, en la que la mezcla de monómeros, disolventes convencionales, iniciadores de la polimerización, tales como 2,2'-azobis (isobutironitrilo) o peroxiacetato, son calentados hasta aproximadamente 70° a 175°C durante aproximadamente 1 a 12 horas.

El componente aglutinante de la composición de revestimiento de la presente invención puede contener desde aproximadamente 0,01% hasta 40% en peso de un polímero de poliéster que es el producto de esterificación de un ácido dicarboxílico alifático o aromático, un poliol que tiene al menos tres grupos hidroxilo reactivos, un diol, un anhídrido cíclico aromático o alifático y un alcohol cíclico. Un poliéster preferido es el producto de esterificación de ácido adípico, trimetilolpropano, hexanodiol, anhídrido hexahidroftálico y ciclohexanodimetilol.

La composición de revestimiento adecuada para el uso en la presente invención puede contener un componente aglutinante reticulable y un componente reticulador, que se almacenan en recipientes separados y se mezclan antes del uso para formar una mezcla base (la llamada composición de revestimiento de dos envases), que se aplica después como una capa sobre un substrato. Durante el curado, las funcionalidades en el componente reticulador reaccionan con el componente aglutinante reticulable para formar un revestimiento sobre el substrato. Alternativamente, el componente reticulador puede estar bloqueado, lo que puede permitir que ambos componentes sean almacenados en el mismo recipiente. Después de la aplicación sobre la superficie de un substrato, la capa es expuesta a una temperatura de cocido más alta, que desbloquea las funcionalidades en el componente reticulador, las cuales reaccionan entonces con las funcionalidades en el componente aglutinante reticulable para formar un revestimiento.

Algunos de los componentes reticuladores adecuados incluyen un poliisocianato que tiene de media 2 a 10, preferiblemente 2,5 a 6 y más preferiblemente 3 a 4 funcionalidades isocianato. La composición de revestimiento puede incluir, en el intervalo de 0,01 por ciento a 70 por ciento, preferiblemente en el intervalo de 10 por ciento a 50 por ciento, y más preferiblemente en el intervalo de 20 por ciento a 40 por ciento, el poliisocianato, estando los porcentajes en porcentajes en peso en base al peso total de los sólidos de la composición.

Los ejemplos de poliisocianatos alifáticos adecuados incluyen di-, tri- o tetra-isocianatos alifáticos o cicloalifáticos, que pueden o no estar etilénicamente insaturados, tales como diisocianato de 1,2-propileno, diisocianato de

## ES 2 316 641 T3

trimetileno, diisocianato de tetrametileno, diisocianato de 2,3-butileno, diisocianato de hexametileno, diisocianato de octametileno, diisocianato de 2,2,4-trimetilhexametileno, diisocianato de 2,4,4-trimetilhexametileno, diisocianato de dodecametileno, diisocianato de omega-dipropileter, diisocianato de 1,3-ciclopentano, diisocianato de 1,2-ciclohexano, diisocianato de 1,4-ciclohexano, diisocianato de isoforona, 4-metil-1,3-diisocianatociclohexano, diisocianato de 5 trans-vinilideno, 4,4'-diisocianato de diciclohexilmetano, 4,4'-diisocianato de 3,3'-dimetil-diciclohexilmetano, y diisocianato de meta-tetrametilxileno. Los poliisocianatos pueden incluir aquellos que tienen unidades estructurales isocianurato, tales como el isocianurato de diisocianato de hexametileno y isocianurato de diisocianato de isoforona, el aducto de 2 moléculas de un diisocianato, tal como diisocianato de hexametileno, uretidionas de diisocianato de hexametileno, uretidionas de diisocianato de isoforona o diisocianato de isoforona; y dioles, tales como etilenglicol, 10 el aducto de 3 moléculas de diisocianato de hexametileno y 1 molécula de agua (disponible bajo la marca registrada Desmodur® N de Bayer Corporation, Pittsburgh, Pennsylvania). Los poliisocianatos también pueden incluir poliisocianatos aromáticos adecuados para el uso en revestimientos que no requieran altos niveles de estabilidad frente a la luz UV. Algunos de tales poliisocianatos aromáticos adecuados pueden incluir diisocianato de tolueno y diisocianato de difenilmetano. Si se desea, las funcionalidades isocianato del poliisocianato pueden estar bloqueadas con un alcohol 15 monomérico para impedir una reticulación prematura en una composición de un solo envase. Algunos de los alcoholes monoméricos adecuados incluyen metanol, etanol, propanol, butanol, isopropanol, isobutanol, hexanol, 2-etilhexanol y ciclohexanol.

La composición de revestimiento que contiene poliisocianato incluye preferiblemente uno o más catalizadores 20 para potenciar la reticulación de los componentes durante el curado. Los catalizadores adecuados incluyen uno o más catalizadores de organoestaño, tales como dilaurato de dibutilestaño, diacetato de dibutilestaño, octoato estannoso y óxido de dibutilestaño. Se prefiere el dilaurato de dibutilestaño. La cantidad de catalizador de organoestaño añadido oscila generalmente de 0,001 por ciento a 0,5 por ciento, preferiblemente de 0,05 por ciento a 0,2 por ciento y más preferiblemente de 0,01 por ciento a 0,1 por ciento, estando los porcentajes en porcentajes en peso en base al peso 25 total de los sólidos de la composición.

Algunos de los componentes reticuladores adecuados también incluyen una resina de melamina-formaldehído (melamina) monomérica o polimérica, o una combinación de las mismas. La composición de revestimiento puede incluir, 30 en el intervalo de 0,1 por ciento a 40%, preferiblemente en el intervalo de 15% a 35%, y lo más preferiblemente en el intervalo de 20 por ciento a 30 por ciento, la melamina, estando los porcentajes en porcentajes en peso en base al peso total de los sólidos de la composición. Las melaminas monoméricas incluyen melaminas de bajo peso molecular que contienen, de media, tres o más grupos metilol eterizados con un alcohol monohidroxilado C<sub>1</sub> a C<sub>5</sub> tal como metanol, n-butanol o isobutanol por núcleo de triazina, y tienen un grado medio de condensación de hasta aproximadamente 2 y preferiblemente en el intervalo de aproximadamente 1,1 a aproximadamente 1,8, y tienen una proporción de especies 35 mononucleares no menor que aproximadamente 50 por ciento en peso. Por contraste, las melaminas poliméricas tienen un grado medio de condensación de más que 1,9. Algunas de tales melaminas monoméricas adecuadas incluyen melaminas alquiladas, tales como melaminas metiladas, butiladas, isobutiladas y mezclas de las mismas. Muchas de estas melaminas monoméricas adecuadas son suministradas en el comercio. Por ejemplo, Cytec Industries Inc., West Patterson, New Jersey suministra Cymel® 301 (grado de polimerización de 1,5, 95% metilo y 5% metilol), Cymel® 40 350 (grado de polimerización de 1,6, 84% de metilo y 16% de metilol), 303, 325, 327 y 370, que son todas melaminas monoméricas. Las melaminas poliméricas adecuadas incluyen melamina con alto contenido en amino (parcialmente alquilada, -N, -H) conocida como Resimene® BMP5503 (peso molecular 690, polidispersidad de 1,98, 56% de butilo, 44% de amino), que es suministrada por Solutia Inc., St. Louis, Missouri, o Cymel® 1158 provista por Cytec Industries Inc., West Patterson, Nueva Jersey. Cytec Industries Inc. también suministra Cymel® 1130 @ 80 por ciento de sólidos 45 (grado de polimerización de 2,5), Cymel® 1133 (48% de metilo, 4% de metilol y 48% de butilo), las cuales son ambas melaminas poliméricas.

Algunos de los componentes reticuladores adecuados incluyen polímeros de urea y formaldehído, tales como la urea metilada y formaldehído Resimene® 980 y urea butilada y formaldehído U-6329, que son suministrados por 50 Solutia Inc., St. Louis, Missouri.

La composición de revestimiento que contiene melamina incluye preferiblemente uno o más catalizadores para potenciar la reticulación de los componentes en el curado. De manera general, la composición de revestimiento incluye, 55 en el intervalo de 0,1 por ciento a 5 por ciento, preferiblemente en el intervalo de 0,1 a 2 por ciento, más preferiblemente en el intervalo de 0,5 por ciento a 2 por ciento y lo más preferiblemente en el intervalo de 0,5 por ciento a 1,2 por ciento, el catalizador, estando los porcentajes en porcentaje en peso en base al peso total de los sólidos de la composición. Algunos catalizadores adecuados incluyen los catalizadores ácidos convencionales, tales como ácidos sulfónicos aromáticos, por ejemplo ácido dodecilbenzenosulfónico, ácido paratoluenosulfónico y ácido dinonilaftalenosulfónico, todos los cuales están o bien sin bloquear o bien bloqueados con una amina, tal como dimetiloxazolidina 60 y 2-amino-2-metil-1-propanol, n,n-dimetiletanolamina o una combinación de las mismas. Otros catalizadores ácidos que se pueden usar son ácidos fuertes, tales como ácidos fosfóricos, más particularmente fosfato ácido de fenilo, que puede estar sin bloquear o bloqueado con una amina.

Algunos de los componentes aglutinantes reticulables adecuados para los componentes reticuladores de isocianato, 65 melamina, urea-formaldehído descritos anteriormente incluyen polímeros y oligómeros que contienen funcionalidades hidroxi; o grupos que pueden formar grupos hidroxi tras una hidrólisis, tales como carbonato y ortoéster, funcionalidad amina; o grupos que pueden formar funcionalidad amina tras una hidrólisis, tales como cetamina, aldamina u oxazolina y cualquier combinación de tales grupos funcionales.

Algunos de los componentes reticuladores adecuados incluyen un polímero u oligómero de silano provisto con al menos un grupo silano reactivo. La composición de revestimiento puede incluir, en el intervalo de 0,1% a 45%, preferiblemente en el intervalo de 10% a 40%, y lo más preferiblemente en el intervalo de 15% a 35%, el polímero de silano, estando los porcentajes en porcentajes en peso en base al peso total de los sólidos de la composición. Los 5 polímeros de silano adecuados para el uso en la presente invención tienen un peso molecular medio ponderal en el intervalo de aproximadamente 500 a 30.000, preferiblemente en el intervalo de aproximadamente 750 a 25.000 y más preferiblemente en el intervalo de aproximadamente 1000 a 7.500. Todos los pesos moleculares descritos en la presente memoria se determinan mediante cromatografía de permeación en gel usando un patrón de poliestireno. El polímero de silano adecuado en la presente memoria es un producto de polimerización de aproximadamente 30 a 95%, preferiblemente 10 40 a 60%, en peso, de monómeros etilénicamente insaturados que no contienen silano y aproximadamente 5 a 70%, preferiblemente 40 a 60%, en peso, de monómeros etilénicamente insaturados que contienen silano, en base al peso del polímero de silano. Los monómeros etilénicamente insaturados que no contienen silano adecuados son: acrilatos de alquilo, metacrilatos de alquilo y cualesquier mezclas de los mismos, donde los grupos alquilo tienen 1 a 12 átomos de carbono, preferiblemente 3 a 8 átomos de carbono.

15 Además de acrilatos o metacrilatos de alquilo, en el polímero de silano se pueden usar otros monómeros polimerizables que no contienen silano, hasta aproximadamente 50% en peso del polímero, para el fin de conseguir las propiedades deseadas, tales como dureza, apariencia y resistencia al deterioro. Los ejemplos de tales otros monómeros son el estireno, metilestireno, acrilamida, acrilonitrilo y metacrilonitrilo. El estireno se puede usar en el intervalo de 0,1 20 a 50%, preferiblemente 5% a 30% en peso del polímero de silano. Son ejemplos típicos de monómeros que contienen silano para la polimerización de silano los acrilatoalcoxi-silanos, tales como  $\gamma$ -acriloxipropiltrimetoxisilano, y los metacrilatoalcoxi-silanos, tales como  $\gamma$ -metacriloxipropiltrimetoxisilano, y  $\gamma$ -metacriloxipropiltris(2-metoxietoxi)silano. Otros monómeros del alcoxisisilano adecuados son los vinilalcoxisisilanos, tales como viniltrimetoxisilano, viniltrioxisisilano y viniltris(2-metoxietoxi)silano. Aún otros monómeros que contienen silano adecuados son los aciloxisisilanos, 25 que incluyen acrilatoxisilano, metacrilatoxisilano, y los vinilacetoxisisilanos, tales como vinilmetylacetoxisilano, acrilatopropiltriacetoxisilano y metacrilatopropiltriacetoxisilano. Se entiende que las combinaciones de los monómeros que contienen silano mencionados anteriormente también son adecuadas.

30 Un ejemplo preferido de un polímero de silano útil en la composición de revestimiento se polimeriza a partir de aproximadamente 15 a 25% en peso de estireno, aproximadamente 30 a 60% en peso de metacriloxipropiltrimetoxisilano, y aproximadamente 25 a 50% en peso de metacrilato de trimetilciclohexilo. Otro polímero de silano preferido contiene aproximadamente 30% en peso de estireno, aproximadamente 50% en peso de metacriloxipropiltrimetoxisilano, y aproximadamente 20% en peso de acrilatos o metacrilatos no funcionales tales como metacrilato de trimetilciclohexilo, acrilato de butilo y metacrilato de isobutilo, y cualesquier mezclas de los mismos.

35 También se pueden usar monómeros funcionales de silano en la formación del polímero de silano. Estos monómeros son el producto de reacción de un compuesto que contiene silano, que tiene un grupo reactivo tal como epóxido o isocianato, con un monómero etilénicamente insaturado que no contiene silano que tiene un grupo reactivo, típicamente un grupo hidroxilo, ácido o epóxido, que es co-reactivo con el monómero de silano.

40 Los oligómeros de silano adecuados, tales como 1-trimetoxisilil-4-trimetoxisililmetilciclohexano, útil en la presente composición de revestimiento incluyen, pero no se limitan a, los mostrados en la patente de EE.UU. 5527936, que se incorpora en la presente memoria por referencia.

45 La composición de revestimiento que contiene silano contiene preferiblemente uno o más catalizadores para potenciar la reticulación de los restos de silano del polímero de silano con sí mismos y con otros componentes de la composición. Son típicos de tales catalizadores el dilaurato de dibutilestaño, diacetato de dibutilestaño, dióxido de dibutilestaño, dioctoato de dibutilestaño, acetato de estaño, titanatos tales como titanato de tetraisopropilo, titanato de tetrabutilo (Tyzor® RTM suministrado por DuPont Company, Wilmington, Delaware), titanato de aluminio, quelatos 50 de aluminio y quelato de circonio. También son útiles para catalizar la unión del silano aminas o ácidos, o combinaciones de los mismos. Preferiblemente, estos catalizadores se usan en la cantidad de aproximadamente 0,1 a 5,0% en peso de la composición.

55 Algunos de los componentes aglutinantes reticulables adecuados para los componentes reticuladores de silano descritos anteriormente incluyen polímeros y oligómeros que contienen funcionalidad hidroxi, o grupos que pueden formar grupos hidroxi tales como carbonato y ortoéster, alcoxisisilicatos y cualquier combinación de tales grupos.

60 Algunos de los componentes reticuladores adecuados incluyen de aproximadamente 0,1 a 40% en peso de un reticulador de epoxi que contiene al menos dos grupos epoxi y que tiene un peso molecular menor que aproximadamente 2500. Algunos de los reticuladores de epoxi adecuados incluyen éter poliglicidílico de sorbitol, éter poliglicidílico de manitol, éter poliglicidílico de pentaeritritol, éter poliglicidílico de glicerol, resinas epoxi de bajo peso molecular, tales como resinas epoxi de epichlorohidrina y bisfenol-A, ésteres di- y poliglicidílicos de ácidos policarboxílicos, éteres poliglicidílicos de isocianuratos, tales como el éter poliglicidílico DENECOL® EX301 de Nagase, en Japón; éter poliglicidílico de sorbitol, tal como el éter poliglicidílico DEC-358® de Dixie Chemical, en Texas, y ésteres di- y poliglicidílicos de ácidos, tales como el éster poliglicidílico ARALDITE® CY-184 de Ciba-Geigy, en New York, o el éster poliglicidílico XU-71950 de Dow Chemical Company, en Michigan. También se pueden usar epóxidos cicloalifáticos, 65 tales como ERL-4221, de Union Carbide.

# ES 2 316 641 T3

La composición de revestimiento que contiene epoxi incluye preferiblemente uno o más catalizadores para potenciar la reticulación de los componentes en el curado. De manera general, la composición de revestimiento incluye, en el intervalo de 0,1 por ciento a 5 por ciento, preferiblemente en el intervalo de 0,1 a 2 por ciento, más preferiblemente en el intervalo de 0,5 por ciento a 2 por ciento y lo más preferiblemente en el intervalo de 0,5 por ciento a

5 1,2 por ciento, el catalizador, estando los porcentajes en porcentaje en peso en base al peso total de los sólidos de la composición. Algunos catalizadores adecuados incluyen aminas terciarias tales como trietilendiamina, bis(2-dimetilaminoetil)éter y N,N,N',N'-tetrametiletilendiamina y compuestos onio que incluyen fosfonio cuaternario y amonio cuaternario. Los ejemplos de catalizadores de fosfonio que se pueden usar en mezclas catalíticas son el cloruro de benciltrifenilfosfonio; bromuro de etiltrifenilfosfonio; cloruro de tetrabutilfosfonio; bromuro de tetrabutilfosfonio; yoduro 10 de benciltrifenilfosfonio; bromuro de benciltrifenilfosfonio; y yoduro de etiltrifenilfosfonio.

Algunos de los componentes aglutinantes reticulables adecuados para los componentes reticuladores de silano descritos anteriormente incluyen polímeros y oligómeros tales como ácidos policarboxílicos, poliaminas y poliamidas.

15 La composición de revestimiento de la presente invención puede contener opcionalmente, en el intervalo de 0,1 por ciento a 50 por ciento, una resina modificadora, tal como una dispersión no acuosa (NAD) bien conocida, estando todos los porcentajes basados en el peso total de los sólidos de la composición. El peso molecular medio ponderal de la resina modificadora varía generalmente en el intervalo de 20.000 a 100.000, preferiblemente en el intervalo de 25.000 a 80.000 y más preferiblemente en el intervalo de 30.000 a 50.000.

20 25 El polímero de tipo dispersión no acuosa se prepara polimerizando en dispersión al menos un monómero vinílico en presencia de un estabilizador de la dispersión polimérica y un disolvente orgánico. El estabilizador de la dispersión polimérica puede ser cualquiera de los estabilizadores conocidos usados comúnmente en el campo de las dispersiones no acuosas.

25 30 Si se desea, la composición de revestimiento también puede incluir bolas de vidrio huecas, fibras reforzantes o una combinación de las mismas. Preferiblemente, las composiciones de revestimiento contienen de 0,05 partes a 40 partes, preferiblemente de 0,1 partes a 30 partes, más preferiblemente de 0,2 partes a 25 partes de dichas bolas de vidrio, en base al peso total de dicha composición.

35 30 La composición de revestimiento de la presente invención también puede contener aditivos convencionales, tales como pigmentos, absorbentes del UV, estabilizantes, agentes de control de la reología, agentes de fluidez, copos metálicos, agentes endurecedores y cargas. Tales aditivos adicionales, por supuesto, dependerán del uso pretendido de la composición de revestimiento. Las cargas, pigmentos y otros aditivos que afectaran de manera adversa a la transparencia del revestimiento curado no se incluyen típicamente si se pretende que la composición sea un revestimiento transparente. Se entiende que uno o más de estos aditivos convencionales, tales como pigmentos, se pueden añadir antes, durante o al final de la etapa de agitación. Preferiblemente los uno o más de estos aditivos se pueden añadir al componente líquido.

40 45 Para mejorar la resistencia a la intemperie del acabado transparente de la composición de revestimiento, se puede añadir aproximadamente de 0,1 a 5% en peso, en base al peso de los sólidos de la composición, de un estabilizador frente a la luz ultravioleta o una combinación de estabilizadores y absorbentes de la luz ultravioleta. Estos estabilizadores incluyen absorbentes de la luz ultravioleta, filtros, enfriadores y estabilizadores de la luz aminados impididos específicos. También, se puede añadir de aproximadamente 0,1 a 5% en peso, en base al peso de los sólidos de la composición, de un antioxidante. La mayoría de los estabilizadores anteriores son suministrados por Ciba Specialty Chemicals, Tarrytown, Nueva York.

50 La composición de revestimiento de la presente invención puede contener uno o más disolventes orgánicos. Algunos de los disolventes adecuados incluyen hidrocarburos aromáticos, tales como nafta de petróleo o xilenos; cetonas, tales como metilmilcetona, metilisobutilcetona, metiletilcetona o acetona; ésteres, tales como acetato de butilo o acetato de hexilo; y ésteres de éteres de glicol, tales como acetato de éter monometílico de propilenglicol. La cantidad de disolvente orgánico añadido depende del nivel de sólidos deseado, así como de la cantidad deseada de compuestos orgánicos volátiles de la composición.

55 La presente invención también está dirigida a un método de producción de una composición de revestimiento en el que un revestimiento de dicha composición, tras el curado, tiene una resistencia al desconchado mejorada. El método incluye:

60 poner en contacto fibras orgánicas con un medio que comprende un componente líquido y un componente sólido;

65 agitar el medio y las fibras orgánicas durante un tiempo suficiente para transformar dichas fibras orgánicas en una micropulpa dispersada en el medio, en donde dicha micropulpa es un material orgánico fibroso que incluye una combinación entremezclada de dos o más de estructuras reticulares, dendríticas, ramificadas, con forma de seta o de fibrilo, y tiene una longitud media volúmica que oscila de 0,01 a 50 micrómetros.

separar el componente sólido del medio para formar una suspensión; y

añadir la suspensión o una alícuota de la misma a la composición de revestimiento.

# ES 2 316 641 T3

Si se desea, la etapa de contacto incluye:

mezclar las fibras orgánicas con el componente líquido del medio para formar una premezcla;

- 5       añadir la premezcla al componente sólido, que, como se discutió anteriormente, se mantiene preferiblemente en un estado agitado en un dispositivo de agitación, tal como una moledora o un molino, antes de que se añada la premezcla.

Si se desea, la suspensión descrita anteriormente, por sí misma, también se podría usar para formar un revestimiento sobre un substrato.

- 10      La presente invención también está dirigida a aún otro método de producción de una composición de revestimiento, en el que un revestimiento de dicha composición, tras el curado, tiene una resistencia al desconchado mejorada. El método incluye:

- 15      poner en contacto unas primeras fibras orgánicas con un primer medio que comprende un primer componente líquido y un primer componente sólido, en donde el primer componente líquido comprende un primer líquido acuoso, uno o más primeros polímeros líquidos, un primer disolvente orgánico o una mezcla de los mismos;

- 20      agitarse el primer medio y las primeras fibras orgánicas para transformar las primeras fibras orgánicas en una primera micropulpa dispersada en el primer medio;

- 25      poner en contacto el primer medio con unas segundas fibras orgánicas y un segundo medio para formar una mezcla, comprendiendo el segundo medio un segundo componente líquido y un segundo componente sólido, en donde el segundo componente líquido comprende uno o más segundos polímeros líquidos y un segundo líquido acuoso, un segundo disolvente orgánico o una mezcla de los mismos;

agitarse la mezcla para transformar las segundas fibras orgánicas en una segunda micropulpa dispersada en la mezcla;

- 30      separar el primer y segundo componente sólido de la mezcla para formar una suspensión en la que dichas primera y segunda micropulpas son materiales orgánicos fibrosos que incluyen una combinación entremezclada de dos o más de estructuras reticulares, dendríticas, ramificadas, con forma de seta o de fibrilo, y tiene una longitud media volúmica que oscila de 0,01 a 50 micrómetros; y

- 35      añadir la suspensión, o una alícuota de la misma, a un componente aglutinante de la composición de revestimiento pulverizable.

La presente invención también está dirigida a todavía otro método de producción de una composición de revestimiento, en el que un revestimiento de dicha composición, tras el curado, tiene una resistencia al desconchado mejorada. El método incluye:

- 40      poner en contacto unas primeras fibras orgánicas con un primer medio que comprende un primer componente líquido y un primer componente sólido, en donde el primer componente líquido comprende un primer polímero líquido, un primer líquido acuoso, un primer disolvente orgánico o una mezcla de los mismos;

- 45      agitarse el primer medio para transformar las primeras fibras orgánicas en una primera micropulpa dispersada en el primer medio, en donde dicha primera micropulpa es un material orgánico fibroso que incluye una combinación entremezclada de dos o más de estructuras reticulares, dendríticas, ramificadas, con forma de seta o de fibrilo;

- 50      separar el primer componente sólido del primer medio líquido que contacta con la primera micropulpa;

poner en contacto el primer medio con unas segundas fibras orgánicas y un segundo medio para formar una mezcla, comprendiendo el segundo medio un segundo componente líquido y un segundo componente sólido, en donde el segundo componente líquido comprende uno o más segundos polímeros líquidos y un segundo líquido acuoso, un segundo disolvente orgánico o una mezcla de los mismos;

55      agitarse la mezcla para transformar las segundas fibras orgánicas en una segunda micropulpa dispersada en la mezcla, en donde dicha segunda micropulpa es un material orgánico fibroso que incluye una combinación entremezclada de dos o más de estructuras reticulares, dendríticas, ramificadas, con forma de seta o de fibrilo, y tiene una longitud media volúmica que oscila de 0,01 a 50 micrómetros;

- 60      separar el segundo componente sólido de la mezcla para formar una suspensión; y

añadir la suspensión, o una alícuota de la misma, a un componente aglutinante de la composición de revestimiento.

- 65      Si se desea, las primeras fibras orgánicas, el primer componente sólido, el primer disolvente orgánico, y el primer polímero pueden ser respectivamente los mismos que las segundas fibras orgánicas, el segundo componente sólido, el segundo disolvente orgánico, y el segundo polímero. Se contempla además que durante las etapas de contacto descritas anteriormente, el primer o segundo componentes sólidos se pueden añadir después de que la primera o

## ES 2 316 641 T3

segunda fibras orgánicas hayan sido añadidas al primer o segundo componentes, respectivamente. Además, está dentro del alcance de la invención añadir cantidades adicionales de primer o segunda fibras orgánicas en etapas durante las etapas de agitación precedentes para aumentar el nivel de sólidos de la micropulpa en la suspensión. Los solicitantes han descubierto inesperadamente que transformando las fibras orgánicas, en etapas, en presencia de polímeros líquidos,

5 en la micropulpa, la viscosidad en el recipiente de la composición de revestimiento puede ser incrementada, a la vez que la viscosidad bajo cizallamiento puede ser reducida. Así, las composiciones de revestimiento resultantes son sumamente deseables, dado que tales composiciones tienen una deposición reducida de los ingredientes, tales como pigmentos, durante el almacenamiento, a la vez que permiten no obstante una aplicación eficaz de las composiciones.

10 La presente invención también está dirigida a un método de producción de un revestimiento sobre un substrato. La composición de revestimiento de la presente invención puede ser suministrada en la forma de una composición de revestimiento de dos envases o de un envase dependiendo de la química de reticulación. De manera general, se aplica una capa de una composición de revestimiento que tiene un grosor en el intervalo de 15 micrómetros a 75 micrómetros sobre un substrato, tal como una carrocería de automóvil o una carrocería de automóvil que tiene capas prerrevestidas, tal como un imprimador electrorrevestido. La etapa de aplicación anterior incluye pulverización, pulverización electrostática, revestimiento con rodillo, inmersión o aplicación con brocha. La capa después de la aplicación se seca típicamente para reducir el contenido en disolvente de la capa y después se cura a una temperatura que oscila desde la ambiente hasta 204°C. El curado bajo condiciones ambientales se produce en aproximadamente de 30 minutos a 24 horas, generalmente en aproximadamente 30 minutos a 4 horas, para formar un revestimiento sobre el substrato

15 que tiene las propiedades de revestimiento deseadas. Se entiende que el tiempo de curado real puede depender del grosor de la capa aplicada, la temperatura de curado, la humedad y de cualquier ayuda mecánica adicional, tal como ventiladores, que ayuden en hacer fluir aire continuamente sobre el substrato revestido para acelerar la velocidad de curado. La capa seca de la composición, cuando se formula como una composición de revestimiento de dos envases, puede ser curada a temperaturas elevadas que oscilan de 50°C a 160°C en aproximadamente 10 a 60 minutos. La capa

20 seca de la composición, cuando se formula como una composición de revestimiento de un envase, puede ser curada a una temperatura elevada que oscila de 60°C a 200°C, preferiblemente que oscila de 80°C a 160°C, en aproximadamente 10 a 60 minutos. Se entiende que la temperatura de curado real variará dependiendo del catalizador y la cantidad del mismo, el grosor de la capa que está siendo curada y las funcionalidades isocianato bloqueadas del reticulador de melamina, silano y/o epoxi utilizado en la composición de revestimiento. El uso de la etapa de curado precedente es

25 particularmente útil bajo condiciones OEM (Fabricante de Equipos Originales).

La composición de revestimiento puede incluir pigmento, bolas de vidrio huecas, fibras reforzantes o una combinación de las mismas. Los substratos adecuados incluyen una carrocería de automóvil, superficie de carreteras, paredes, madera, superficies de cemento, superficies marinas; revestimiento de bobina; estructuras de exteriores, tales como puentes, torres, tarjetas de circuitos impresos, y estructuras de fibra de vidrio.

35 Los solicitantes han descubierto que incluyendo la micropulpa de la presente invención en las composiciones de revestimiento, una capa de tal composición exhibe propiedades mejoradas de antiescurrimento, resistencia al moteado, control de copos, o una combinación de los mismos.

40 Si se desea, la micropulpa puede ser incorporada en composiciones de revestimiento en polvo, tales como las descritas en las patentes de EE.UU. 5.928.577, 5.472.649 y 3.933.954, que se incorporan en la presente memoria por referencia. Si se desea, se puede incorporar una suspensión acuosa de la micropulpa en suspensiones de polvo descritas en la solicitud de BASF Nº 98/27141, presentada el 18/12/96, que se incorpora en la presente memoria por referencia.

45 Los solicitantes han descubierto inesperadamente que la micropulpa de la presente invención es muy adecuada para el uso como refuerzo y tixotropo en diversos polímeros. Se sabe que se puede usar pulpa disponible en el mercado como refuerzo y tixotropo en diversos polímeros, que incluyen poliéster, epoxi y asfalto. También se usa ampliamente sílice de pirólisis como tixotropo en la mayoría de los polímeros, pero tiene varias deficiencias, tales como, por ejemplo,

50 que la viscosidad resultante de una resina cargada con sílice de pirólisis puede ser reducida de manera permanente por cizallamiento (p.ej., mezcla) o con el tiempo. La pulpa no tiene ninguna de estas deficiencias y es realmente mucho más rentable que la sílice de pirólisis, dado que puede sustituir a la sílice de pirólisis en una relación de sustitución de aproximadamente 10 a 1. Sin embargo, a pesar de las ventajas técnicas y la rentabilidad, la pulpa no ha sustituido a mucha de la sílice de pirólisis usada comercialmente como refuerzo y tixotropo. La razón principal es que la pulpa

55 es demasiado larga y demasiado gruesa, y tiende a no dispersarse muy bien en la mayoría de los polímeros. Debido al relativamente grande tamaño de las fibras y a su grosor, los revestimientos resultantes tienden a tener un acabado texturizado, rugoso. Estos revestimientos son también difíciles de aplicar, ya que las fibras más largas tienden a atascar los filtros y pistolas de pulverización. Estas fibras comerciales son además más propensas a separarse de la resina que la sílice de pirólisis. La micropulpa producida por la presente invención elimina inesperadamente todas las deficiencias

60 anteriormente descritas, observadas con las pulpas comerciales, y es realmente un tixotropo más eficaz. La micropulpa producida por la presente invención elimina inesperadamente todas las deficiencias anteriormente descritas observadas con las pulpas comerciales. Como resultado, la micropulpa de la presente invención se puede usar como refuerzo y tixotropo para polímeros, tal como polímero de poliéster, epoxi, poliuretano y asfalto. Una micropulpa adecuada es producida a partir de pulpa Kevlar® Merge 1 F543 suministrada por DuPont Company, Wilmington, Delaware.

# ES 2 316 641 T3

## Ejemplos

### *Polímero 1*

- 5 Se cargó un reactor con 229,12 partes en peso de xileno y se calentó a reflujo entre 138°C y 142°C. Una premezcla monomérica de 73,64 partes en peso de estireno, 98,19 partes en peso de metacrilato de metilo, 220,93 partes en peso de metacrilato de isobutilo, y 98,19 partes en peso de metacrilato de 2-hidroxietilo se alimentó al reactor simultáneamente a lo largo de tres horas con una premezcla iniciadora compuesta de 11,78 partes en peso de un iniciador de peroxyacetato de t-butilo con 75% en peso de sólidos y 49,10 partes en peso de xileno. Una vez que se completó está alimentación, otra premezcla compuesta de 2,95 partes en peso de iniciador de peroxyacetato de t-butilo con 75% en peso de sólidos y 49,10 partes en peso de metiletilcetona se alimentó al reactor a lo largo de 1 hora y se mantuvo 1 hora a reflujo. Después el polímero acrílico resultante se enfrió y se extrajo.

### *Polímero 2*

- 15 En un reactor, se cargaron 19,553 partes en peso de xileno, 93,582 partes en peso de pentaeritritol y 167,893 partes en peso de ácido benzoico y se calentó a un reflujo de aproximadamente 190°C. El lote se calentó por etapas hasta 215°C y se mantuvo hasta que el número ácido fue un máximo de 33 en el lote total. Después se enfrió el lote por debajo de 80°C. Entonces, se añadieron al reactor 296,205 partes en peso de neopentilglicol, 142,804 partes en peso de ácido isoftálico, 127,294 partes en peso de anhídrido ftálico, 62,780 partes en peso de ácido adípico, y 15,261 partes en peso de xileno, y se calentó a un reflujo de aproximadamente 175°C. Después el lote se calentó hasta 215°C y se recogió agua hasta que se alcanzó un número ácido de 3 a 7. El polímero de poliéster resultante se enfrió hasta 80°C y se redujo su densidad con 113,508 partes en peso de acetato de etilo.

### *Polímero 3*

- 25 En un reactor, se cargaron 116,411 partes en peso de metacrilato de metilo, 115,952 partes en peso de metacrilato de n-butilo y 72,477 partes en peso de tolueno. El lote se calentó a ebullición a 113°C (235°F) y se llevó a reflujo durante 20 minutos, después se detuvo el calor. Entonces, se añadieron 7,498 partes en peso de 2-mercptoetanol al reactor, seguido de 7,500 partes en peso de tolueno. En un tanque de alimentación (Alimentación 1), se cargaron y mezclaron 85,200 partes en peso de metacrilato de metilo y 85,629 partes en peso de metacrilato de n-butilo. En otro tanque de alimentación (Alimentación 2), se cargaron 1,152 partes en peso de 2,2'-azobisisobutironitrilo y 60,294 partes en peso de tolueno. Se añadieron estas dos alimentaciones al reactor simultáneamente, con la Alimentación 1 alimentada a lo largo de 320 minutos a una velocidad de 0,534 partes/min. Se añadió calor según era necesario para mantener el reflujo. Se añadió una parte (19,90%) de la Alimentación 2 durante 200 minutos, 71,60% durante los siguientes 140 minutos, y el restante 8,5% de una vez después de una alimentación continua de 340 minutos. El tanque de Alimentación 1 se aclaró inmediatamente con 4,000 partes de tolueno, y el aclarado se alimentó al reactor. Después el tanque de Alimentación 2 se aclaró con 3,000 partes de tolueno, y el aclarado se alimentó al reactor, y después se mantuvo a reflujo durante 10 minutos. Entonces, se añadieron al reactor 207,414 partes en peso de tolueno, se llevaron a ebullición y reflujo, y se co-destiló tolueno/agua hasta que el contenido de agua fue 250 ppm. Se añadió al reactor el isocianato Desmodur® N75 BA/X, suministrado por Bayer Corporation, Pittsburgh, Pennsylvania (63,784 partes en peso) tan rápidamente como fue posible, seguido de 5,000 partes en peso de tolueno. Se añadió una premezcla de 1,000 partes en peso de tolueno y 0,088 partes en peso de dilaurato de dibutilestaño, seguido de 1,000 partes en peso de tolueno. El lote se llevó a reflujo durante 30 minutos a 117°C (243°F) y se enfrió hasta 102°C (216°F). Después, se añadieron 3,251 partes en peso de amoniaco al lote a lo largo de 1,5 horas, manteniendo la presión en el reactor entre 68 KPa (10 psig) y 103 KPa (15 psig) y una temperatura del lote de 102°C (216°F). Después de un periodo de tratamiento con amoniaco de 1,5 horas, se llevó el lote a reflujo durante 1 hora, después se enfrió hasta 49°C (120°F) y se filtró para producir el polímero.

### *Suspensión 1*

- 50 En un bote, 147,99 gramos del Polímero 1 a 59,6% en peso de sólidos, 293,01 gramos de metilamilcetona y 9,00 gramos de pulpa Kevlar® 1 F543 (suministrada por DuPont Company, Wilmington, Delaware), que había sido secada durante 1 hora a 100°C, se añadieron juntos y se agitaron a mano, dando como resultado una premezcla de Kevlar® al 2,00% en peso de sólidos (peso total de sólidos de 21,60%). La premezcla se mezcló adicionalmente a alta velocidad (750 rpm) en un Dispersador de Alta Velocidad (HSD) durante 5 minutos hasta que la premezcla tenía una consistencia suelta, pero aún grumosa. Se preparó una moledora Union Process "01, (suministrado por Union Process, Akron, Ohio) que contenía un componente sólido que consistía en 1816 gramos de medios de bolas de acero de 0,32 cm (1/8 de pulgada). Con el agua de refrigeración para la camisa de la moledora conectada, se vertieron aproximadamente 350 gramos de la premezcla en la moledora y la velocidad de eje se ajustó a 350 rpm. Se agitó la mezcla para molerla durante 72 horas y después se coló a través de un tamiz de malla para retener las bolas de acero. La finura de la suspensión resultante fue menor que o igual a 27,9 micrómetros (1,1 mils).

### *Suspensión 2*

- 65 En un bote, 145,42 gramos del Polímero 1 a 59,6% en peso de sólidos, 287,93 gramos de metilamilcetona y 16,65 gramos de pulpa Kevlar® 1 F543 (suministrada por DuPont Company, Wilmington, Delaware), que había sido secada durante 1 hora a 100°C, se añadieron juntos y se agitaron a mano, dando como resultado una premezcla de

## ES 2 316 641 T3

Kevlar® al 3,70% en peso de sólidos (peso total de sólidos de 22,96%). La premezcla se mezcló adicionalmente a alta velocidad (750 rpm) en un Dispersador de Alta Velocidad (HSD) durante 5 minutos hasta que la premezcla tenía una consistencia suelta, pero aún grumosa. Se preparó una moledora Union Process "01 que contenía un componente sólido que consistía en 1816 gramos de medios de bolas de acero de 0,32 cm (1/8 de pulgada). Con el agua de refrigeración para la camisa de la moledora conectada, se vertieron aproximadamente 350 gramos de la premezcla en la moledora y la velocidad de eje se ajustó a 350 rpm. Se agitó la mezcla para molerla durante 72 horas y después se coló a través de un tamiz de malla para retener las bolas de acero. La finura de la suspensión resultante fue mayor que 101,6 micrómetros (4,0 mils).

### 10 *Suspensión 3*

En un bote, 7087,50 gramos de metilamilcetona y 412,50 gramos de pulpa Kevlar® 1 F543, que había sido secada durante 1 hora a 100°C, se mezclaron juntos en un mezclador por aire, dando como resultado una premezcla de Kevlar® al 5,50% en peso de sólidos. La premezcla se mezcló adicionalmente a alta velocidad (750 rpm) en un Dispersador de Alta Velocidad (HSD) durante 5 minutos. Se preparó una moledora Union Process 1S que contenía un componente sólido que consistía en 27240 gramos de medios de bolas de acero de 0,32 cm (1/8 de pulgada). Con el agua de refrigeración para la camisa de la moledora conectada, se vertieron aproximadamente 3000 gramos de la premezcla en la moledora y la velocidad de eje se ajustó a 350 rpm. Se agitó la mezcla para molerla durante 72 horas y después se coló a través de un tamiz de malla para retener las bolas de acero en el molino. La lectura 20 de finura de la suspensión resultante fue menor que o igual a 25,4 micrómetros (1,0 mils). El porcentaje en peso de sólidos fue medido por triplicado en la suspensión añadiendo entre 3,10 y 3,16 gramos de la suspensión a un plato de aluminio y diluyendo después con metilamilcetona. Los platos de aluminio con muestra/disolvente fueron girados suavemente para recubrir de manera uniforme el fondo del plato de aluminio. Después estas muestras se calentaron a temperatura elevada (110°C ± 10°C) durante 60 minutos para expulsar los volátiles. Los pesos de los especímenes 25 finales resultantes fueron promediados y el porcentaje en peso de sólidos calculado. El % medio en peso de sólidos final de la suspensión fue 6,60%. El % en peso de sólidos se reajustó al % en peso de sólidos teórico de 5,50% con metilamilcetona.

### 30 *Suspensión 4*

En un bote, 1090,17 gramos del Polímero 1 a 59,6% en peso de sólidos, 1019,38 gramos de metilamilcetona, y 1205,45 gramos de la Suspensión 3 se mezclaron a velocidad media en un mezclador por aire para dar una mezcla de Kevlar® al 2,00% en peso de sólidos (peso total de sólidos de 21,60%). La mitad de la mezcla se puso aparte. Se preparó una moledora Union Process "01 que contenía un componente sólido de 1816 gramos de medios de bolas de acero de 0,32 cm (1/8 de pulgada). Con el agua de refrigeración para la camisa de la moledora conectada, se vertieron aproximadamente 350 gramos de la premezcla en la moledora y la velocidad de eje se ajustó a 350 rpm. Se agitó la mezcla para molerla durante 72 horas y después se coló a través de un tamiz de malla para retener las bolas de acero. La finura de la suspensión resultante fue 0 micrómetros.

### 40 *Suspensión 5*

En un bote, 1078,37 gramos del Polímero 1 a 59,6% en peso de sólidos, 13,72 gramos de metilamilcetona, y 2244,91 gramos de la Suspensión 3 se mezclaron a velocidad media en un mezclador por aire para dar una mezcla de Kevlar® al 3,70% en peso de sólidos (peso total de sólidos de 22,96%). La mitad de la mezcla se puso aparte. Se preparó una moledora Union Process "01 que contenía un componente sólido de 1816 gramos de medios de bolas de acero de 0,32 cm (1/8 de pulgada). Con el agua de refrigeración para la camisa de la moledora conectada, se vertieron aproximadamente 350 gramos de la premezcla en la moledora y la velocidad de eje se ajustó a 350 rpm. Se agitó la mezcla para molerla durante 72 horas y después se coló a través de un tamiz de malla para retener las bolas de acero. La finura de la suspensión resultante fue 0 micrómetros.

### 50 *Suspensión 6*

En un bote, 6352,71 gramos del Polímero 2 a 85,00% en peso de sólidos, 7340,57 gramos de metilamilcetona, 516,73 gramos del Polímero 3 a 55,00% en peso de sólidos, y 290,00 gramos de pulpa Kevlar® 1 F543, que había sido secada durante 1 hora a 100°C, se mezclaron entre sí a velocidad media con un mezclador por aire, dando como resultado una premezcla de Kevlar® al 2,00% en peso de sólidos. La premezcla se mezcló adicionalmente a alta velocidad (750 rpm) en un HSD durante 5 minutos hasta que la premezcla tuvo una consistencia suelta, pero aún grumosa. Se preparó una moledora Union Process 10S que contenía un componente sólido de 163,3 kg (360 lbs) de medios de bolas de acero de 0,32 cm (1/8 de pulgada). Con el agua de refrigeración para la camisa de la moledora conectada, se vertió la premezcla en la moledora y la velocidad de eje se ajustó a 185 rpm. Se agitó la mezcla para molerla durante 72 horas y después se coló a través de un tamiz de malla para retener las bolas de acero en el molino. En una extracción de 254 micrómetros (10 mils) sobre vidrio de la suspensión resultante, hubo una textura rugosa, pero uniforme.

### 65 *Suspensión 7*

En un bote, 2835,00 gramos de Reductor 8685S Imron 5000® y 165,00 gramos de pulpa Kevlar® 1 F543, que había sido secada durante 1 hora a 100°C, se añadieron juntos y se agitaron a mano, dando como resultado una premezcla de

# ES 2 316 641 T3

Kevlar® al 5,50% en peso de sólidos. La premezcla se mezcló adicionalmente a alta velocidad (750 rpm) en un HSD durante 5 minutos. Se preparó una moledora Union Process 1S que contenía 27240 gramos de un componente sólido de medios de bolas de acero de 0,32 cm (1/8 de pulgada). Con el agua de refrigeración para la camisa de la moledora conectada, se vertió la premezcla en la moledora y la velocidad de eje se ajustó a 350 rpm. Se agitó la mezcla para molerla durante 72 horas y después se coló a través de un tamiz de malla para retener las bolas de acero en el molino.

5 En una extracción de 254 micrómetros (10 mils) sobre vidrio de la suspensión resultante, hubo una textura rugosa, pero uniforme. El porcentaje en peso de sólidos se midió por triplicado en la dispersión mediante el procedimiento descrito en la Suspensión 3 anteriormente. El porcentaje en peso medio final de sólidos fue 6,88, que se reajustó al % en peso de sólidos teórico de 5,50% con Reductor 8685S Imron 5000®.

10

## Suspensión 8

En un bote, 425,25 gramos de metilamilcetona y 24,75 gramos de pulpa Celanese Vectran® HS Pulp EFT1063-178 suministrada por Engineering Fibers Technology, Shelton, Connecticut, que había sido secada durante 2 horas a 100°C, se añadieron juntas y se agitaron a mano, dando como resultado una premezcla de Vectran® al 5,50% en peso de sólidos. La premezcla se mezcló adicionalmente a alta velocidad (750 rpm) en un HSD durante 5 minutos. Se preparó una moledora Union Process "01 que contenía un componente sólido de 1816 gramos de medios de bolas de acero de 0,32 cm (1/8 de pulgada). Con el agua de refrigeración para la camisa de la moledora conectada, se vertieron aproximadamente 350 gramos de la premezcla en la moledora y la velocidad de eje se ajustó a 500 rpm. Se agitó la mezcla para molerla durante 96 horas y después se coló a través de un tamiz de malla para retener las bolas de acero. La finura de la suspensión resultante fue menor que o igual a 78,7 micrómetros (3,1 mils). El porcentaje en peso de sólidos se midió por triplicado en la suspensión mediante el procedimiento descrito en la Suspensión 3 anteriormente. El porcentaje en peso medio final de sólidos fue 6,62, que se reajustó al % en peso de sólidos teórico de 5,50% con metilamilcetona.

20

## Suspensión 9

En un bote de 1,13 litros (un cuarto de galón), 425,25 gramos de metilamilcetona y 24,75 gramos de pulpa Sterling Acrylic Pulp CFF (suministrada por Sterling Fibers Inc., Pace, Florida), que había sido secada durante 1 hora a 100°C se añadieron juntas y se agitaron a mano, dando como resultado una premezcla de Sterling al 5,50% en peso de sólidos. La premezcla se mezcló adicionalmente a alta velocidad (750 rpm) en un HSD durante 5 minutos. Se preparó una moledora Union Process "01 que contenía un componente sólido de 1816 gramos de medios de bolas de acero de 0,32 cm (1/8 de pulgada). Con el agua de refrigeración para la camisa de la moledora conectada, se vertieron aproximadamente 350 gramos de la premezcla en la moledora y la velocidad de eje se ajustó a 500 rpm. Se agitó la mezcla para molerla durante 96 horas y después se coló a través de un tamiz de malla para retener las bolas de acero. La finura de la suspensión resultante fue menor que o igual a 76,2 micrómetros (3,0 mils). El porcentaje en peso de sólidos se midió por triplicado en la suspensión mediante el procedimiento descrito en la Suspensión 3 anteriormente. El porcentaje en peso medio final de sólidos fue 6,23, que se reajustó al % en peso de sólidos teórico de 5,50% con metilamilcetona.

30

## Suspensión 10

En un bote, 425,25 gramos de metilamilcetona y 24,75 gramos de flóculo de Nylon (nylon N6,6 de 1,5 dpf, 50/1000 suministrado por DuPont Company, Wilmington, Delaware), que había sido secado durante 1 hora a 100°C, se añadieron juntas y se agitaron a mano, dando como resultado una premezcla de Nylon al 5,50% en peso de sólidos. La premezcla se mezcló adicionalmente a alta velocidad (750 rpm) en un HSD durante 5 minutos. Se preparó una moledora Union Process "01 que contenía un componente sólido de 1816 gramos de medios de bolas de acero de 0,32 cm (1/8 de pulgada). Con el agua de refrigeración para la camisa de la moledora conectada, se vertieron aproximadamente 350 gramos de la premezcla en la moledora y la velocidad de eje se ajustó a 500 rpm. Se agitó la mezcla para molerla durante 96 horas y después se coló a través de un tamiz de malla para retener las bolas de acero. La finura de la suspensión resultante fue 53,3 (2,1 mils) a 55,9 micrómetros (2,2 mils). El porcentaje en peso de sólidos se midió por triplicado en la suspensión mediante el procedimiento descrito en la Suspensión 3 anteriormente. El porcentaje en peso medio final de sólidos fue 5,93, que se reajustó al % en peso de sólidos teórico de 5,50% con metilamilcetona.

40

## Suspensión 11

En un bote, 147,99 gramos del Polímero 1, 293,01 gramos de metilamilcetona, y 9,00 gramos de pulpa Celanese Vectran® HS Pulp EFT1063-178 suministrada por Engineering Fibers Technology, Shelton, Connecticut, que había sido secada durante 2 horas a 100°C, se añadieron juntas y se agitaron a mano, dando como resultado una premezcla de Vectran® al 2,00% en peso de sólidos (peso total de sólidos de 21,60%). La premezcla se mezcló adicionalmente a alta velocidad (750 rpm) en un HSD durante 5 minutos hasta que la premezcla tuvo una consistencia suelta, pero aún grumosa. Se preparó una moledora Union Process "01 que contenía un componente sólido de 1816 gramos de medios de bolas de acero de 0,32 cm (1/8 de pulgada). Con el agua de refrigeración para la camisa de la moledora conectada, se vertieron aproximadamente 350 gramos de la premezcla en la moledora y la velocidad de eje se ajustó a 500 rpm. Se agitó la mezcla para molerla durante 96 horas y después se coló a través de un tamiz de malla para retener las bolas de acero. La finura de la suspensión resultante fue menor que o igual a 20,3 micrómetros (0,8 mils). El porcentaje en peso de sólidos se midió por triplicado en la suspensión mediante el procedimiento descrito en la Suspensión 3

## ES 2 316 641 T3

anteriormente. El porcentaje en peso medio final de sólidos fue 23,62, que se reajustó al % en peso de sólidos teórico de 21,60% con metilamilcetona.

### *Suspensión 12*

En un bote, 147,99 gramos del Polímero 1, 293,01 gramos de metiletilcetona, y 9,00 gramos de pulpa Sterling Acrylic Pulp CFF (suministrada por Sterling Fibers Inc, Pace, Florida), que había sido secada durante 1 hora a 100°C se añadieron juntos y se agitaron a mano, dando como resultado una premezcla de Sterling al 2,00% en peso de sólidos (peso total de sólidos de 21,60%). La premezcla se mezcló adicionalmente a alta velocidad (750 rpm) en un HSD durante 5 minutos hasta que la premezcla tuvo una consistencia suelta, pero aún grumosa. Se preparó una moledora Union Process "01 que contenía un componente sólido de 1816 gramos de medios de bolas de acero de 0,32 cm (1/8 de pulgada). Con el agua de refrigeración para la camisa de la moledora conectada, se vertieron aproximadamente 350 gramos de la premezcla en la moledora y la velocidad de eje se ajustó a 500 rpm. Se agitó la mezcla para molerla durante 96 horas y después se coló a través de un tamiz de malla para retener las bolas de acero. La finura de la suspensión resultante fue 0 micrómetros. El porcentaje en peso de sólidos se midió por triplicado en la suspensión mediante el procedimiento descrito en la Suspensión 3 anteriormente. El porcentaje en peso medio final de sólidos fue 23,62, que se reajustó al % en peso de sólidos teórico de 21,60% con metilamilcetona.

### *Suspensión 13*

En un bote, 147,99 gramos del Polímero 1, 293,01 gramos de metilamilcetona, y 9,00 gramos de flóculo de Nylon (nylon N6,6 de 1,5 dpf, 50/1000 suministrado por DuPont Company, Wilmington, Delaware), que había sido secado durante 1 hora a 100°C, se añadieron juntos y se agitaron a mano, dando como resultado una premezcla de Nylon al 2,00% en peso de sólidos (peso total de sólidos de 21,60%). La premezcla se mezcló adicionalmente a alta velocidad (750 rpm) en un HSD durante 5 minutos hasta que la premezcla tuvo una consistencia suelta, pero aún grumosa. Se preparó una moledora Union Process "01 que contenía un componente sólido de 1816 gramos de medios de bolas de acero de 0,32 cm (1/8 de pulgada). Con el agua de refrigeración para la camisa de la moledora conectada, se vertieron aproximadamente 350 gramos de la premezcla en la moledora y la velocidad de eje se ajustó a 500 rpm. Se agitó la mezcla para molerla durante 96 horas y después se coló a través de un tamiz de malla para retener las bolas de acero. La finura de la suspensión resultante fue menor que o igual a 71,1 micrómetros (2,8 mils). El porcentaje en peso de sólidos se midió por triplicado en la suspensión mediante el procedimiento descrito en la Suspensión 3 anteriormente. El porcentaje en peso medio final de sólidos fue 23,66, que se reajustó al % en peso de sólidos teórico de 21,60% con metilamilcetona.

### *Suspensión 14*

En un bote, 166,25 gramos de n-butanol, 166,25 gramos de metil-i-butilcetona y 17,50 gramos de pulpa Kevlar® 1 F543, que había sido secada durante 1 hora a 100°C, se mezclaron entre sí. Se preparó una moledora Union Process "01 que contenía un componente sólido que consistía en 1816 gramos de medios de bolas de acero de 3,175 cm (1/8 de pulgada). Con el agua de refrigeración para la camisa de la moledora conectada, se vertieron aproximadamente 300 gramos de la premezcla en la moledora y la velocidad de eje se ajustó a 350 rpm. Se agitó la mezcla para molerla durante 24 horas y después se coló a través de un tamiz de malla para retener las bolas de acero. El porcentaje en peso de sólidos se midió por triplicado en la suspensión mediante el procedimiento descrito en la Suspensión 3 anteriormente. El porcentaje en peso medio final de sólidos fue 5%.

### *Suspensión 15*

En un bote, 2792,57 gramos del Polímero 1 a 59,6% en peso de sólidos, 5869,27 gramos de metilamilcetona, y 138,16 gramos de pulpa Kevlar® 1 F543 (suministrada por DuPont Company, Wilmington, Delaware), que había sido secada durante 1 hora a 100°C, se añadieron juntos y se mezclaron en un mezclador por aire, dando como resultado una premezcla de Kevlar® al 1,57% en peso de sólidos (peso total de sólidos de 20,48%). La premezcla se mezcló adicionalmente a alta velocidad (750 rpm) en un Dispersador de Alta Velocidad (HSD) durante 5 minutos hasta que la premezcla tenía una consistencia suelta, pero aún grumosa. Se preparó una moledora Union Process 10S que contenía un componente sólido que consistía en 163,3 kg (360 lbs) de medios de bolas de acero de 0,32 cm (1/8 de pulgada). Con el agua de refrigeración para la camisa de la moledora conectada, se vertió la premezcla en la moledora y la velocidad de eje se ajustó a 185 rpm. Se agitó la mezcla para molerla durante 24 horas y después se coló a través de un tamiz de malla para retener las bolas de acero en el molino. La finura de la suspensión resultante fue menor que o igual a 10,2 micrómetros (0,4 mils).

### *Componente Aglutinante A*

El componente aglutinante se preparó mezclando entre sí, con un mezclador por aire, 95,53 gramos de acetato de etilo, 85,06 gramos de acetato de éter monobutílico de etilenglicol, 33,39 gramos de sebacato de bis(1,2,2,6,6-pentametil-4-piperidinilo) (Tinuvin® 292 suministrado por Ciba Specialty Chemicals), 0,22 gramos de una disolución al 50,01% de ésteres poliméricos fluoroalifáticos (Fluorad® FC-430 suministrado por 3M Corporation), 16,76 gramos de una disolución al 2,00% de dilaurato de dibutilestaño, y 1621,04 gramos del Polímero 2 a 85,00% en peso de sólidos.

# ES 2 316 641 T3

## *Componente Aglutinante B*

El componente aglutinante se preparó mezclando entre sí, con un mezclador por aire, 1665,34 gramos de acetato de éter monobutilico de etilenglicol, 228,79 gramos de sebacato de (1,2,2,6,6-pentametil-4-piperidinilo) (Tinuvin® 292 suministrado por Ciba Specialty Chemicals), 228,79 gramos de 2(2'-hidroxi-3,5'-diter-amilfenil)benzotriazol (Tinuvin® 328 suministrado por Ciba Specialty Chemicals), 2,42 gramos de una disolución al 50,01% de ésteres poliméricos fluoroalifáticos (Fluorad® FC-430 suministrado por 3M Corporation), 163,32 gramos de una disolución al 2,00% de dilaurato de dibutilestaño, 14539,42 gramos del Polímero 2 a 85,00% en peso de sólidos, y 1771,92 gramos de acetato de etilo.

## *Componente Aglutinante C*

El componente aglutinante se preparó mezclando entre sí, con un mezclador por aire, 2109,53 gramos de la Suspensión 6, 158,79 gramos de acetato de éter monobutilico de etilenglicol, 94,17 gramos de sebacato de (1,2,2,6,6-pentametil-4-piperidinilo) (Tinuvin® 292 suministrado por Ciba Specialty Chemicals), 94,17 gramos de 2(2'-hidroxi-3,5'-diter-amilfenil)benzotriazol (Tinuvin® 328 suministrado por Ciba Specialty Chemicals), 1,00 gramos de una disolución al 50,01% de ésteres poliméricos fluoroalifáticos (Fluorad® FC-430 suministrado por 3M Corporation), 67,22 gramos de una disolución al 2,00% de dilaurato de dibutilestaño, 4962,16 gramos del Polímero 2 a 85,00% en peso de sólidos, y 168,97 gramos de acetato de etilo.

## *Formulación de la capa base*

Se añadieron los siguientes ingredientes, bajo agitación moderada, en el siguiente orden. Todas las cantidades son en gramos:

Ingredientes	Cantidad	Proveedor
Resina acrílica ramificada*	122,72	
Resina de melamina Cymel® 1168	153,45	Cytec Industries
Nacure® XP-221	10,43	King Industries
Resina de poliéster**	99,30	
Catalizador Metacure® T-1	18,57	Air Products
Paquete de aditivos comercial estándar, que incluye reología, estabilizadores, aditivos para la fluidez y pigmentación***	463,33	
Total	777,78	

Sólidos teóricos del aglutinante: 50,7%

Sólidos no volátiles teóricos: 63,3%

\* Basado en el Ejemplo 3 en las columnas 13 y 14 de la patente de EE.UU. 5244959.

\*\* Basado en el Ejemplo 4 en la columna 6 de la patente de EE.UU. 4442269.

\*\*\* La pigmentación principal para esta pintura fue Perrindo Maroon R-6436 (Bayer Corporation), Russet

459Z/MND y Super Copper 359Z/MND (ambos de Engelhard Minerals and Chemicals) en una relación de pigmento de 1,24/1,37/1,00 y una relación pigmento/aglutinante de 0,27.

# ES 2 316 641 T3

## Rendimiento de Imprimadores

### Ejemplo 1

#### 5 (Control)

Se preparó un imprimador mezclando entre sí 600 gramos de 615S Variprime® Self-etching Primer con 400 gramos de 616S Converter, ambos suministrados por DuPont Company, Wilmington, Delaware.

#### 10 Ejemplo 2

El imprimador del Ejemplo 1 se mezcló con 17,50 gramos de la Suspensión 3 para producir el Ejemplo 2.

### Ejemplo 3

#### 15 (Control)

Se preparó un imprimador de dos envases mezclando entre sí 954,40 gramos de 4004S Ultra Productive Primer-Filler 2K (Gray), 85,31 gramos de 1085S ChromaSystem® Mid-Temp Reducer, y 143,40 gramos de 4075S Ultra Productive Mid Temp Activator, todos suministrados por DuPont Company, Wilmington, Delaware.

#### 20 Ejemplo 4

Se preparó un imprimador de dos envases mezclando entre sí 954,40 grams de 4004S Ultra Productive 2K Primer-Filler (Gray), 90,27 gramos de la Suspensión 3, y 143,40 gramos de 4075S Ultra Productive Mid Temp Activator.

## Preparación de paneles de ensayo

Se preparó una capa base ChromaBase® Basecoat color code B8713K Alternate y se redujo 1 a 1 en volumen con 7175S Mid Temp ChromaSystem® Basemake®. Se lijaron dos juegos de paneles de acero laminados en frío (juegos 1 y 2) con papel de lija Norton 80-D y se limpiaron dos veces con DuPont 3900S First Klean™. El juego Panel 1 (Control) se revistió con el Ejemplo 1 seguido del Ejemplo 3 (Controles). El juego Panel 2 se revistió con el Ejemplo 2 seguido del Ejemplo 4. La capa base ChromaBase® Basecoat descrita anteriormente se aplicó después a los paneles, seguido de ChromaClear® Multi-V-7500S (todas las capas se aplicaron según las instrucciones en el Manual Técnico de ChromaSystem™). Los paneles fueron cocidos a 60°C (140°F) durante 30 minutos y después se secaron al aire durante 7 días a 25°C y 50% de humedad relativa. Todos los componentes descritos anteriormente fueron suministrados por DuPont Company, Wilmington, Delaware.

## Ensayo con gravelómetro

Se ensayó la resistencia al desconchado de los paneles revestidos bajo ASTM-D-3170-87 usando un ángulo de panel de 55 grados con paneles y piedras mantenidos en el congelador durante un mínimo de 2 horas antes del desconchado. Un juego de Paneles 1 y 2 fue ensayado con 0,55 dm<sup>3</sup> y 1,65 dm<sup>3</sup> de piedras después de un cocido de 30 minutos a 60°C (140°F), después secado al aire durante 7 días adicionales (Después del Secado al Aire). El segundo juego de Paneles 1 y 2 fue ensayado con 0,55 dm<sup>3</sup> y 1,65 dm<sup>3</sup> de piedras después de un cocido de 30 minutos a 60°C (140°F), después secado al aire durante 7 días adicionales, seguido de 96 horas adicionales en una cabina de humedad (ASTM-D-2247-99) a 100% de humedad relativa. Los resultados se muestran en la Tabla 1 a continuación:

50

TABLA 1

55

Imprimadores	Después del Secado al Aire		Después de la Exposición a la Humedad	
	0,55 dm <sup>3</sup>	1,65 dm <sup>3</sup>	0,55 dm <sup>3</sup>	1,65 dm <sup>3</sup>
Panel 1 (Control)	6	5-	5+	5+
Panel 2	7	6	7	7

60

65

# ES 2 316 641 T3

La Tabla 1 muestra claramente que la presencia de la suspensión de la presente invención en imprimadores mejora la resistencia al desconchado de los revestimientos resultantes.

## *Rendimiento de capas transparentes*

5

### Ejemplo 5

(Control)

10 Se preparó una composición de revestimiento transparente mezclando entre sí 714,0 gramos de V-7500S ChromaClear® V-Series Multi-Use con 194,5 gramos de V-7575S Panel Activator-Reducer.

### Ejemplo 6

15 La composición del Ejemplo 5 se mezcló con 47,1 gramos de la Suspensión 3 para producir el Ejemplo 6.

## *Preparación de paneles de ensayo*

20 Se preparó una capa base ChromaBase® Basecoat color code B8713F Alternate y se redujo 1 a 1 en volumen con 7175S Mid Temp ChromaSystem® Basemaker®. Se lijaron paneles de acero laminado en frío con papel de lija Norton 80-D y se limpiaron dos veces con DuPont 3900S First Klean™. Después estos paneles se revistieron con imprimador 615S Variprime® Self-etching Primer e Imprimador-Carga 4004S Ultra Productive 2K Primer-Filler (Gray) y después se revistieron con la capa base ChromaPremier® Basecoat descrita anteriormente, seguido de un revestimiento superior con las capas transparentes de los Ejemplos 5 y 6 (todas las capas se aplicaron según las instrucciones en el Manual Técnico ChromaSystem™). Después los paneles fueron cocidos a 60°C (140°F) durante 30 minutos y después se secaron al aire durante 7 días adicionales a 25°C y 50% de humedad relativa. Todos los componentes descritos anteriormente fueron suministrados por DuPont Company, Wilmington, Delaware.

## *Ensayo con gravelómetro*

30

Se ensayó la resistencia al desconchado de los ejemplos usando el ensayo de gravelómetro descrito anteriormente. Los resultados se muestran en la Tabla 2 a continuación:

35

TABLA 2

40

Capas transparentes	Después del Secado al Aire (0,55 dm <sup>3</sup> /1,65 dm <sup>3</sup> )	Después de la Exposición a la Humedad (0,55 dm <sup>3</sup> /1,65 dm <sup>3</sup> )
Ejemplo 5 (Control)	3/2	0/0
Ejemplo 6	4/4	4/4

50

La Tabla 2 muestra claramente que la presencia de la suspensión de la presente invención en composiciones de revestimiento transparentes mejora drásticamente la resistencia al desconchado de los revestimientos resultantes.

55 *Brillo y Distinción De Imagen (DDI)*

Los paneles revestidos con capas transparentes de los Ejemplos 5 y 6 también se ensayaron en cuanto a su brillo (usando un medidor de brillo BYK-Gardner) y su DDI (usando un medidor Dorigon II). Los resultados se muestran en la Tabla 3 a continuación:

60

65

# ES 2 316 641 T3

TABLA 3

Capas transparentes	Brillo a 20°	Brillo a 60°	DDI
Ejemplo 5 (Control)	87,1	92,9	97,6
Ejemplo 6	88,2	93,2	98,2

La Tabla 3 muestra claramente que la presencia de la suspensión de la presente invención en composiciones de revestimiento transparentes no afecta apreciablemente al brillo y DDI, mientras que mejora drásticamente la resistencia al desconchado de los revestimientos resultantes.

#### *Dureza del revestimiento*

Paneles de acero electrorrevestidos, no pulidos, suministrados por ACT (se frotaron los paneles con una bayeta 3M ScotchBrite muy fina y se limpiaron con DuPont 3001 S Final Klean™ usando toallitas de papel), se revistieron con capas transparentes, según las instrucciones en el Manual Técnico de ChromaSystem™ para V-7500S ChromaClear® V-Series Multi-Use, con los Ejemplos 5 y 6, y se ensayó su dureza usando el ensayo de microdureza Fischerscope H100 (la dureza Knoop que es ensayada por el ciclo usado es similar a ASTM D 1474 y el método de ensayo del laboratorio Ford BI 112-02. El ensayo Fischerscope H 100 se usa rutinariamente para determinar la dureza Universal según VDE/VDI guideline 2616). Los resultados se muestran en la Tabla 4 a continuación:

TABLA 4

Capas transparentes	Dureza (corregida en N/mm <sup>2</sup> )	% de Recuperación Elástica Relativa
Ejemplo 5 (Control)	65	22,76
Ejemplo 6	118	35,50

La Tabla 4 muestra claramente que la presencia de la suspensión de la presente invención en composiciones de revestimiento transparentes no sólo mejora la dureza del revestimiento sino que también indica una recuperación elástica mejorada.

#### *Resistencia al rayado de los revestimientos*

Paneles de acero electrorrevestidos, no pulidos, suministrados por ACT (se frotaron los paneles con una bayeta 3M ScotchBrite muy fina y se limpiaron con DuPont 3001 S Final Klean™ usando toallitas de papel), se revistieron con capas transparentes, según las instrucciones en el Manual Técnico de ChromaSystem™ para V-7500S ChromaClear® V-Series Multi-Use, con los Ejemplos 5 y 6, y se ensayó su resistencia al rayado en el Nano-Scratch Tester (CSEM Nano-Scratch Tester® de CSEM Instruments SA, Suiza). Las fuerzas pre-barrido y post-barrido aplicadas fueron 0,1 mili-Newtons (mN). La velocidad de rayado fue 3 mm/min, y la tasa de carga fue 40 mN/min. La punta del indentador fue de tipo Diamond Rockwell con un radio de 2 µm. La resistencia plástica fue evaluada a una fuerza normal aplicada de 5 mN. Los resultados se muestran en la Tabla 5 a continuación:

# ES 2 316 641 T3

TABLA 5

Capas transparentes	Resistencia a la Fractura (mN)	Resistencia Plástica (mN/ $\mu$ m)
Ejemplo 5 (Control)	10,70	7,030
Ejemplo 6	10,41	10,495

La Tabla 5 muestra claramente que la presencia de la suspensión de la presente invención en composiciones de revestimiento transparentes mejora la resistencia plástica, haciendo así al revestimiento susceptible de recuperarse después de una deformación.

20 *Ensayo de la apariencia del revestimiento*

Ejemplo 7

25 (Control)

Se preparó un tinte metálico verde de material compuesto mezclando 9486,72 gramos de tinte 506H Green High Strength L/F M/M Tint, 966,84 gramos de tinte 513H Magenta High Strength L/F M/M Tint, 2191,50 gramos de tinte 522H Extra Coarse Aluminum M/M Tint y 2918,09 gramos de tinte 504H Blue High Strength L/F M/M Tint y combinándolos en un mezclador por aire. La pintura del Ejemplo 7 se preparó mezclando entre sí, en un mezclador por aire, 128,56 gramos de Componente Aglutinante A, 1285,26 gramos de Componente Aglutinante B, 933,39 gramos del tinte metálico verde de material compuesto descrito anteriormente, y 152,79 gramos de reductor 8685S Imron® 5000 Reducer. Para la pulverización, se mezclaron 371,60 gramos del Ejemplo 7 con 128,40 gramos de activador 193S Imron® 5000 Activator y se pulverizaron por aire según las instrucciones en el Manual Técnico de DuPont OEM/Fleet Finishes sobre paneles de ensayo (paneles de aluminio frotados con una bayeta 3M ScotchBrite muy fina y limpiados dos veces con DuPont 3900S First Klean™). Los artículos aquí enumerados fueron suministrados por DuPont Company, Wilmington, Delaware.

Ejemplo 8

40 La pintura del Ejemplo 8 se preparó mezclando entre sí en un mezclador por aire, 1414,05 gramos de Componente Aglutinante C, 924,64 gramos del tinte metálico verde de material compuesto descrito anteriormente en el Ejemplo 7, y 161,31 gramos de reductor 8685S Imron® 5000 Reducer. Para la pulverización, se mezclaron 370,44 gramos del Ejemplo 8 con 129,57 gramos de activador 193S Imron® 5000 Activator y se pulverizaron por aire según las instrucciones en el Manual Técnico de DuPont OEM/Fleet Finishes sobre paneles de ensayo (paneles de aluminio frotados con una bayeta 3M ScotchBrite muy fina y limpiados dos veces con DuPont 3900S First Klean™). Los artículos aquí enumerados fueron suministrados por DuPont Company, Wilmington, Delaware.

45 *Resistencia al moteado*

50 Los paneles de ensayo de los Ejemplos 7 y 8 se analizaron en cuanto a su resistencia al moteado en una escala calificadora de 0 a 3 (0 = No se observó moteado, 1 = Se observó un ligero moteado, 2 = Se observó un moteado moderado, 3 = Se observó un moteado severo). Los resultados se muestran en la Tabla 6 a continuación:

TABLA 6

Pinturas	Calificación del moteado
Ejemplo 7 (Control)	3
Ejemplo 8	1

## ES 2 316 641 T3

La Tabla 6 muestra claramente que la presencia de la suspensión de la presente invención en pinturas mejora drásticamente la resistencia al moteado de los revestimientos resultantes.

### *Apariencia, Cambio de tono según el ángulo de incidencia de la luz (“Flop”), Brillo y DDI del revestimiento*

5

Los paneles de ensayo de los Ejemplos 7 y 8 se analizaron en cuanto a sus valores de luminosidad a tres ángulos diferentes usando el colorímetro Metallic Absolute Colorimeter suministrado por DuPont Company, Wilmington, Delaware. Los resultados se muestran en la Tabla 7 a continuación:

10

TABLA 7

15

Pinturas	L casi especular	L plano	L alto
Ejemplo 7 (Control)	25,70	19,16	13,75
Ejemplo 8	46,49	25,53	13,62

20

25

Los paneles de ensayo de los Ejemplos 7 y 8 se analizaron en cuanto a sus lecturas de cambio de tono según el ángulo de incidencia de la luz (“flop”) usando el colorímetro Metallic Absolute Colorimeter fabricado por DuPont Company, Wilmington, Delaware. Los resultados se muestran en la Tabla 8 a continuación (cuanto mayor es la lectura del flop, mejor es el flop de la pintura metálica):

30

TABLA 8

35

Pinturas	Flop
Ejemplo 7 (Control)	3,32
Ejemplo 8	7,96

40

45

Los paneles de ensayo de los Ejemplos 7 y 8 se analizaron en cuanto a su brillo usando un medidor de brillo BYK-Gardner y en cuanto a su DDI usando un medidor Dorigon II. Los resultados se muestran en la Tabla 9 a continuación (cuanto mayores son las lecturas, mejor es el brillo y la DDI de la pintura metálica):

50

TABLA 9

55

Pinturas	Brillo a 20°	Brillo a 60°	DDI
Ejemplo 7 (Control)	67,7	89,7	65,9
Ejemplo 8	75,6	93,1	78,7

60

Los paneles de ensayo de los Ejemplos 7 y 8 se analizaron en cuanto al grado de ondulación observado en los revestimientos, usando un medidor BYK-Gardner Wave Scan. Los resultados se muestran en la Tabla 10 a continuación (cuanto más bajas son las lecturas, mejor es la superficie lisa y apariencia de la pintura):

65

# ES 2 316 641 T3

TABLA 10

Pinturas	Onda larga	Onda corta
Ejemplo 7 (Control)	10,3	28,1
Ejemplo 8	13,2	23,5

Como se ve en las Tablas 6 a 10, las lecturas de color demuestran instrumentalmente la mejora en el control del copo metálico de la pintura de fase única que contiene la suspensión de la presente invención. El brillo y la DDI no se vieron comprometidos por la adición de la suspensión. Además, las lecturas de onda corta del WaveScan permanecieron bajas para la pintura de fase única que contiene la suspensión, lo que indica una buena superficie lisa y apariencia.

*Resistencia a la abrasión del revestimiento*

Ejemplo 9

(Control)

Se preparó una pintura blanca de fase única combinando, en un mezclador por aire, 114,71 gramos de aglutinante 573H Imron® 5000 Binder, 54,60 gramos de aglutinante metálico 574H Imron® 5000 Metallic Binder, 0,16 gramos de tinte 506H Green High Strength L/F M/M Tint, 1,66 gramos de tinte 515H Yellow Oxide High Strength L/F M/M Tint, 4,38 gramos de tinte 501 H Black High Strength (LS) L/F M/M Tint, y 624,48 gramos de tinte 516H White High Solids L/F M/M Tint, estando los componentes disponibles en DuPont Company, Wilmington, Delaware. Se preparó una pintura del Ejemplo 9 (Control) activada mezclando y agitando 223,64 gramos de la pintura blanca de fase única descrita anteriormente, 17,38 gramos de reductor 8685S Imron® 5000 Reducer, y 58,98 gramos de activador 193S Imron® 5000 Activator y después se pulverizó por aire, según las instrucciones en el Manual Técnico DuPont OEM/Fleet Finishes Technical Manual, sobre paneles de ensayo Taber Abrasion (Specimen Plates, Taber Catalog No. S-16, Testing Machines, Inc., 400 Bay View Ave., Amityville, NY).

Ejemplo 10

Se preparó una pintura del Ejemplo 10 activada mezclando y agitando 222,88 gramos de la pintura blanca de fase única descrita en el Ejemplo 9 anterior, 18,34 gramos de la Suspensión 7, y 58,78 gramos de activador 193S Imron® 5000 Activator, y se pulverizó por aire, según las instrucciones en el Manual Técnico DuPont OEM/Fleet Finishes Technical Manual, sobre paneles de ensayo Taber Abrasion (Specimen Plates, Taber Catalog No. S-16, Testing Machines, Inc., 400 Bay View Ave., Amityville, NY).

Los paneles de ensayo revestidos con las pinturas de los Ejemplos 9 y 10 fueron sometidos al Ensayo de Resistencia a la Abrasión Tabor según el Manual de Instrucciones Tabor Model 503 Abraser Instruction Manual. Cuanto menor sea la pérdida de peso, mayor será la resistencia a la abrasión. El tanto por ciento de pérdida de peso a diversos ciclos, usando un peso de ensayo de 500 gramos con una rueda CS-10 Calibrase Wheel (Taber Catalog No. Calibrase Wheel CS-10, Testing Machines, Inc., 400 Bay View Ave., Amityville, NY), se muestra en la Tabla 11 a continuación:

50

(Tabla pasa a página siguiente)

55

60

65

## ES 2 316 641 T3

TABLA 11

Ciclos Tabor	% de pérdida de peso	
	Ejemplo 9 (Control)	Ejemplo 10
500	0,03	0,03
1000	0,07	0,05
1500	0,10	0,08
2000	0,13	0,10
2500	0,16	0,13
3000	0,19	0,16
3500	0,20	0,18
4000	0,25	0,21

La Tabla 11 muestra claramente que la presencia de la suspensión de la presente invención en pinturas mejora la resistencia a la abrasión de los revestimientos resultantes.

## Ejemplo 11

Se mezclaron los siguientes ingredientes bajo agitación moderada. Después de añadir todos los ingredientes, se agitó la pintura durante 2 horas adicionales.

Ingredientes	Pintura A (Comparativa) sin micropulpa	Pintura B, 0,54% de micropulpa
Formulación de la capa base	260,0	260,0
Suspensión 14	0,0	31,1
n-butanol	15,5	0,0

## ES 2 316 641 T3

Ingredientes	Pintura A (Comparativa) sin micropulpa	Pintura B, 0,54% de micropulpa
Metil-i-butanolcetona	15,5	0,0
Total	291,0	291,1

Sólidos no volátiles teóricos= 55,75 %

Se aplicaron capas de las pinturas A y B a un panel de acero laminado en frío revestido previamente con un imprimador de superficies estándar de melamina/poliéster compatible, suspendido en disolvente, de color rojo claro. Cada capa de pintura se aplicó a un panel de ensayo por aplicación a mano atomizada por aire convencional a una película construida de 28 micrómetros a 33 micrómetros (1,1 mil a 1,3 mil) de capa base, se calentó rápidamente durante 6 minutos, después se revistió con una capa transparente de un esmalte de un solo componente, disponible en el comercio (disponible en DuPont-Herberts Automotive Systems como Gen IV™ clear coat). Después los paneles revestidos con capa transparente fueron cocidos durante 30 minutos a 141°C (285°F) en un horno eléctrico para formar el primer revestimiento de capa base.

Los paneles de ensayo preparados en la etapa anterior fueron revestidos una vez más con las pinturas A y B. Las nuevas capas de pintura fueron aplicadas a una capa base de 25 micrómetros a 33 micrómetros (1,0 mil a 1,3 mil) por la misma aplicación a mano convencional atomizada por aire. Los paneles se calentaron rápidamente durante 6 minutos y de nuevo fueron revestidos de capa transparente con un esmalte de un solo componente, disponible en el comercio (disponible en DuPont-Herberts Automotive Systems como Gen IV™ clear coat). Los paneles fueron cocidos durante 30 minutos a 141°C (285°F) en un horno eléctrico.

Los paneles revestidos se ensayaron en cuanto a la resistencia al desconchado según el método estándar bosquejado en la especificación de la Society of Automotive Engineers, SAE J400. El ensayo se realizó a temperatura ambiente con dos paneles de gravilla estándar y a un ángulo de panel de 45 grados a la horizontal. Los resultados de resistencia al desconchado fueron analizados contando el número de desconchados que fueron A) mayores que 2 mm, y B) lo suficientemente profundos para haber retirado ambas capas de capa base y mostrar la capa de imprimador de superficie rojo claro.

Los paneles revestidos también se ensayaron en cuanto a apariencia usando un análisis por Sistema de Medida de la Calidad (SMC) disponible en Autospec, Inc. Ann Arbor, Michigan. Los números de apariencia presentados a continuación son la Clasificación de Apariencia Combinada, que combinada medidas de Brillo, Distinción De Imagen (DDI) y textura de Piel de Naranja. Los resultados se muestran en la Tabla 12 a continuación:

TABLA 12

Pintura	Número de desconchados desagradables	Apariencia Combinada
Pintura Comparativa A (sin micropulpa)	10	46,4*
Pintura B (0,54% de micropulpa)	0	50,9*

\* Para este método de aplicación de la pintura, estos números se consideran iguales.

A partir de la Tabla 12, es claramente evidente que la presencia de la micropulpa de la presente invención en una pintura OEM suspendida en disolvente mejora su resistencia al desconchado sin pérdida de apariencia.

# ES 2 316 641 T3

## Análisis reológico de las suspensiones

Los datos reológicos se recogieron en las Suspensiones 1, 3, 4, Ejemplo 7 (Control Inactivado) y Ejemplo 8 (Inactivado) usando un espectrofotómetro de fluidos Rheometric Scientific ARES (Rheometric Scientific, Piscataway, New Jersey). Se usaron varias geometrías de medida diferentes (couette, placas paralelas de 25 mm, o placas paralelas de 50 mm), dependiendo de las características de la muestra. Los datos de viscosidad de cizallamiento estacionario frente a velocidad de cizallamiento fueron recogidos en un modo de flujo en equilibrio estándar. La caracterización de la tixotropía del cizallamiento oscilatorio se realizó exponiendo la muestra a un cizallamiento estacionario durante 60 segundos a una velocidad de cizallamiento de  $100 \text{ s}^{-1}$ , y después, tras el cese del cizallamiento estacionario, empezando inmediatamente un experimento de cizallamiento oscilatorio. El segmento de cizallamiento oscilatorio de la medida de tixotropía se realizó a 10 rads/s usando deformaciones que estuvieron en la región viscoelástica lineal para la muestra particular bajo estudio. Los datos de barrido de frecuencia oscilatoria se recogieron entre 0,1 y 100 rads/s usando deformaciones que estuvieron en la región viscoelástica lineal para la muestra particular bajo estudio.

A partir de la Figura 5, se puede ver que la Suspensión 3 de la presente invención tiene una viscosidad bastante alta y estacionaria.

A partir de la Figura 6, se puede ver que la viscosidad de la Suspensión 3 de la presente invención, cuando está bajo cizallamiento, cae rápidamente. Como resultado, las composiciones de revestimiento que contienen las suspensiones de la presente invención serían fácilmente pulverizables mediante técnicas de aplicación convencionales, tales como pulverización a presión a través de una tobera de pulverización.

En la Figura 7 hay un gráfico comparativo del tiempo frente a la viscosidad compleja de C de la mezcla de la Suspensión 4 (antes de la reagitación de la mezcla), la viscosidad compleja de B de la Suspensión 4 (después de la reagitación de la mezcla) y la viscosidad compleja de A de la Suspensión 1 (fibra orgánicas agitadas en un componente líquido que contiene el polímero). A partir de la Figura 7, se puede ver que cuando las fibras orgánicas son agitadas en disolvente solo y después mezcladas con un polímero para formar una mezcla (Curva C) la viscosidad compleja de la mezcla no es tan alta como cuando la mezcla es reagitada (Curva B). La Figura 7 también muestra que la Suspensión 4, que fue reagitada, Curva B, se aproxima a la reología de la Suspensión 1, Curva A, preparada agitando las fibras orgánicas en un componente líquido que contiene polímero. Las composiciones de revestimiento que contienen suspensiones apropiadamente preparadas de la presente invención ayudarían a impedir la deposición de pigmentos debido a una alta viscosidad en recipiente y comunican mejor resistencia al escorrimento, resistencia al moteado, y control de copos después de la aplicación de la pintura.

A partir de la Figura 8, se puede ver fácilmente que la reagitación mejora la viscosidad bajo cizallamiento de la Suspensión 4 comparado con la mezcla de la Suspensión 4 antes de su reagitación (Curva C). La Suspensión 1, Curva A, es una suspensión en la que las fibras orgánicas fueron agitadas en un componente líquido que contiene polímero.

A partir de la Figura 9, se puede ver fácilmente que la presencia de la micropulpa de la presente invención en una pintura del Ejemplo 8 (Curva A) muestra un aumento significativo en la viscosidad compleja cuando se compara con la misma pintura del Ejemplo 7 (Control) que no contiene la micropulpa. También se observó una mejora en la viscosidad bajo cizallamiento para el Ejemplo 8 sobre el Ejemplo 7 (Control).

A partir de la Figura 10, se puede ver que aumentar la temperatura de la Suspensión 15 también aumenta su viscosidad, lo cual es muy ventajoso cuando una capa de la suspensión que contiene la composición de revestimiento se cura a temperaturas elevadas, tales como temperaturas de cocido. Por regla general, las temperaturas elevadas tienden a disminuir las viscosidades de las composiciones de revestimiento. Como resultado, tales composiciones tienden a tener menor resistencia al escorrimento y control de copos metálicos. Por contraste, el inesperado aumento en la viscosidad de la pintura a temperaturas elevadas observado en la composición de la presente invención habría mejorado la resistencia al escorrimento y control de copos metálicos sobre las composiciones de revestimiento convencionales.

## Ejemplo 12

Se añadieron fibras orgánicas (pulpa Kevlar® suministrada por DuPont Company, Wilmington, Delaware) a un componente líquido (Aropol® 559999, polímero de poliéster insaturado suministrado por Ashland Chemical) a un nivel de sólidos de 1% en peso de las fibras orgánicas para formar una premezcla de 9,092 litros (dos galones), que después se agitó en un molino SM 1.5 Super con configuración de disco A4P, suministrado por Premier Mill Corp. El componente sólido usado fue óxido de circonio estabilizado con cerio, medios de 1,0 mm con 80% en volumen de carga. El molino funcionó con una velocidad de disco de 701-731,5 metros por minuto (2300-2400 pies por minuto). La mezcla fue molida a un rendimiento de 20,82-21,95 litros por hora (5,5-5,8 galones por hora). Se recogieron muestras después de un primer, segundo, tercero y quinto pasos de la mezcla a través del molino, y después se continuó en el modo de recirculación con aproximadamente 2,273 litros (medio galón) de la mezcla permaneciendo aún en el molino. Las muestras se recogieron después de 10 minutos, 20 minutos y 60 minutos de recirculación. El análisis de las muestras recogidas indicó que después de cada paso, la textura y apariencia de la suspensión mejoró. En algún punto, justo antes de detenerse el proceso de molienda, ya no hubo ninguna textura ni apariencia de fibra, sin embargo la reología fue enormemente mejorada. La siguiente Tabla 13 proporciona los datos:

## ES 2 316 641 T3

TABLA 13

	Viscosidad (cp a 0,1 s <sup>-1</sup> )	Viscosidad (cp a 100 s <sup>-1</sup> )
polímero de poliéster	370*	390
Premezcla	1,7E6	6,4E3
Suspensión después de 3 pasos	1,1E6	5,2E3
Suspensión después de 5 pasos mas recirculación de 1 hora	2,2E6	9,8E3

\* El valor fue extrapolado del gráfico dado que los autores de la invención solo pudieron medir hasta una velocidad de cizallamiento de 0,27 s-1 para el polímero.

Como se muestra en la Tabla 13, el polímero fue Newtoniano, con una viscosidad de aproximadamente 380 cp. La premezcla de 1% de pulpa Kevlar® con el polímero se hizo pseudoplástica, con una viscosidad de 1.700.000 cp a una velocidad de cizallamiento baja y 6.400 cp a una velocidad de cizallamiento alta. Según se formó la micropulpa (3 pasos), la viscosidad cayó en un 35%. Pero, según fue acortada la micropulpa, la viscosidad empezó a aumentar de nuevo por el 5º paso con recirculación de 10 min. Cuando el proceso de agitación terminó, la viscosidad de la suspensión resultante fue aproximadamente 30% más alta con la micropulpa que con una cantidad igual de pulpa de partida.

## Ejemplo 13

Se añadieron por separado fibras orgánicas (pulpa Kevlar®, Merge 1 F543; flóculo Kevlar® Merge 6F561 de 1,5 mm; y fibrillos Nomex® Merge F25W suministrados por DuPont Company, Wilmington, Delaware) a agua a un nivel de sólidos de 1,3% para todos los elementos. Estas premezclas fueron agitadas después en un molino de medios Premier de 1,5 litros suministrado por Premier Mill, Inc. El componente sólido usado fue circonia estabilizada con Ce, de 7-1,2 mm, con 80% en volumen de carga. El molino funcionó con una velocidad de la punta agitadora de 914,4 metros por minuto (3000 fpm). Las mezclas fueron molidas a un rendimiento de 2,5 l/min. Las muestras fueron puestas en recirculación durante aproximadamente 500 minutos, con muestras tomadas periódicamente en todo el funcionamiento. Se hicieron mediciones de la longitud de la fibra usando un Malvern Mastersizer 2000 laser diffraction, suministrado por Malvern Instruments, Ltd. de Reino Unido, y se hicieron mediciones del área superficial BET con nitrógeno de punto único usando un medidor Strohlein Area Meter (suministrado por Strohlein, de Suiza). La Tabla 14 enumera los resultados:

50

(Tabla pasa a página siguiente)

55

60

65

## ES 2 316 641 T3

TABLA 14

Fibra	Tiempo de molienda en minutos	Longitud* en micrómetros	Área superficial en m <sup>2</sup> /g
Pulpa Kevlar (1,3%) Merge 1 F543	Inicio	612	9.0
	15	81	23.3
	115	81	26.8
	497	8.5	37.6
Fibridos Nomex (1,3%) (refinados**, Merge F25W)	Inicio	319	-
	25	94	-
	100	28	-
	490	8.3	-
Flóculo Kevlar (1,3%) (1,5 mm Merge 6F561)	15	71	-
	90	23	-
	330	10	80.0

\*Longitud media volúmica

\*\*Los fibridos usados en esta prueba estaban ya reducidos en tamaño por refinado

**REIVINDICACIONES**

1. Un procedimiento para producir micropulpa, que comprende las etapas de:

5 poner en contacto fibras orgánicas con un medio que comprende un componente líquido y un componente sólido; y

10 agitar dicho medio y dichas fibras orgánicas durante un tiempo suficiente para transformar dichas fibras orgánicas en dicha micropulpa dispersada en dicho medio, en donde dicha micropulpa

- es un material orgánico fibroso que incluye una combinación entremezclada de dos o más de estructuras reticuladas, dendríticas, ramificadas, con forma de seta o fibrilos, y

15 - tiene una longitud media volúmica que oscila de 0,01 micrómetros a 50 micrómetros.

2. El procedimiento de la reivindicación 1, en el que dicha micropulpa comprende un material orgánico fibroso que tiene un área superficial media que oscila de 25 a 500 metros cuadrados por gramo.

20 3. El procedimiento de una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el que dichas fibras orgánicas son transformadas incrementalmente en dicha micropulpa durante dicha etapa de agitación.

25 4. El procedimiento de una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el que dicha etapa de agitación tiene lugar en una moledora o en un molino.

5. El procedimiento de una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el que dicho componente sólido comprende esferoides, diagonales, partículas de forma irregular o una combinación de los mismos, que están hechos de resina plástica, vidrio, alúmina, óxido de circonio, silicato de circonio, óxido de circonio estabilizado con cerio, circonia-sílice fusionadas, acero, acero inoxidable, arena, carburo de tungsteno, nitruro de silicio, carburo de silicio, ágata, mullita, pedernal, sílice vitrificada, nitrato de borano, cerámicos, acero al cromo, acero al carbono, acero inoxidable colado, o una combinación de los mismos.

30 6. El procedimiento de una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el que dicho componente líquido comprende un líquido acuoso, uno o más polímeros líquidos, uno o más disolventes, o una combinación de los mismos.

35 7. El procedimiento de una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el que dicha etapa de contacto comprende:

mezclar dichas fibras orgánicas con dicho componente líquido de dicho medio para formar una premezcla;

40 añadir dicha premezcla a dicho componente sólido.

8. El procedimiento de una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el que dichas fibras orgánicas comprenden fibra continua, fibra no continua, pulpa o fibrilos.

45 9. El procedimiento de una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el que dichas fibras orgánicas están hechas de poliamidas alifáticas, poliésteres, poliacrilonitrilos, polí(alcoholes vinílicos), poliolefinas, polí(cloruros de vinilo), polí(cloruros de vinilideno), poliuretanos, polifluorocarbonos, fenólicos, polibenzimidazoles, polifenilentriazoles, polí(sulfuros de fenileno), polioxadiazoles, poliimidas, poliamidas aromáticas, o una mezcla de los mismos.

50 10. El procedimiento de la reivindicación 9, en el que dicha poliamida aromática es (p-fenilentereftalamida), poli(m-fenilenisoftalamida), o una mezcla de las mismas.

55 11. El procedimiento de una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, que comprende además separar dicho componente sólido de dicho componente líquido que contiene dicha micropulpa para formar una suspensión.

12. El procedimiento de una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, que comprende además separar y secar dicha micropulpa de dicho componente líquido.

60 13. Un procedimiento para producir micropulpa, que comprende las etapas de:

poner en contacto fibras orgánicas con un primer medio que comprende un primer componente líquido que comprende un disolvente y un componente sólido;

65 agitar dicho primer medio y dichas fibras orgánicas durante un tiempo suficiente para transformar las primeras fibras orgánicas en una primera micropulpa dispersada en dicho primer medio, en donde dicha primera micropulpa es un material orgánico fibroso que incluye una combinación entremezclada de dos o más de estructuras reticulares, dendríticas, ramificadas, con forma de seta o fibrilos;

# ES 2 316 641 T3

poner en contacto dicho primer medio con un segundo componente líquido que comprende un polímero, dicho disolvente, y dicho componente sólido para formar una mezcla; y

5 agitar dicha mezcla para transformar dicha primera micropulpa en una segunda micropulpa dispersada en dicho segundo medio, en donde dicha segunda micropulpa es

- un material orgánico fibroso que incluye una combinación entremezclada de dos o más de estructuras reticuladas, dendríticas, ramificadas, con forma de seta o fibrilos, y
- 10 - tiene una longitud media volúmica que oscila de 0,01 micrómetros a 50 micrómetros.

14. El procedimiento de la reivindicación 13, que comprende además retirar dicho componente sólido de dicho segundo medio.

15 15. Micropulpa, que es un material orgánico fibroso que incluye una combinación entremezclada de dos o más de estructuras reticuladas, dendríticas, ramificadas, con forma de seta o fibrilos, y que tiene una longitud media volúmica que oscila de 0,01 micrómetros a 50 micrómetros.

20 16. Micropulpa según la reivindicación 15, que tiene un área superficial media que oscila de 25 a 500 metros cuadrados por gramo.

25 17. La micropulpa de la reivindicación 15 ó 16, en la que dicho material orgánico fibroso es una poliamida alifática, poliéster, poliacrilonitrilo, poli(alcohol vinílico), poliolefina, poli(cloruro de vinilo), poli(cloruro de vinilideno), poliuretano, polifluorocarbono, fenólico, polibenzimidazol, polifenilentriazol, poli(sulfuro de fenileno), polioxadiazol, poliimida, poliamida aromática, o una mezcla de los mismos.

18. La micropulpa de la reivindicación 17, en la que la poliamida aromática es poli(para-fenilentereftalamida).

30 19. Una suspensión que comprende un componente líquido y la micropulpa de una cualquiera de las reivindicaciones 15 a 18.

20. La suspensión de la reivindicación 19, en la que dicho componente líquido comprende un líquido acuoso, uno o más polímeros líquidos, uno o más disolventes, o una combinación de los mismos.

35 21. Un procedimiento para producir una suspensión, que comprende las etapas de:

poner en contacto unas primeras fibras orgánicas con un primer medio que comprende un primer componente líquido y un primer componente sólido, en donde el primer componente líquido comprende un primer líquido acuoso, uno o más primeros polímeros líquidos, un primer disolvente orgánico o una mezcla de los mismos;

40 agitar el primer medio y las primeras fibras orgánicas durante un tiempo suficiente para transformar las primeras fibras orgánicas en una primera micropulpa dispersada en el primer medio;

45 poner en contacto el primer medio con unas segundas fibras orgánicas y un segundo medio para formar una mezcla, comprendiendo el segundo medio un segundo componente líquido y un segundo componente sólido, en donde el segundo componente líquido comprende uno o más segundos polímeros líquidos y un segundo líquido acuoso, un segundo disolvente orgánico o una mezcla de los mismos;

50 agitar la mezcla para transformar las segundas fibras orgánicas en una segunda micropulpa dispersada en la mezcla; y

separar el primer y el segundo componentes sólidos de la mezcla para formar una suspensión,

55 en donde dichas primera y segunda micropulpas

- son materiales orgánicos fibrosos que incluyen una combinación entremezclada de dos o más de estructuras reticuladas, dendríticas, ramificadas, con forma de seta o fibrilos, y
- 60 - tienen una longitud media volúmica que oscila de 0,01 micrómetros a 50 micrómetros.

22. El procedimiento de la reivindicación 1, en el que dichas primeras fibras orgánicas, dicho primer componente sólido, dicho primer disolvente orgánico y dicho primer polímero son los mismos que dichas segundas fibras orgánicas, dicho segundo componente sólido, dicho segundo disolvente orgánico y dicho segundo polímero.

65 23. Composición de revestimiento, que incluye un componente aglutinante en el que la micropulpa de una cualquiera de las reivindicaciones 15 a 18 está dispersada.

## ES 2 316 641 T3

24. Composición de revestimiento según la reivindicación 23, **caracterizada** porque comprende un componente aglutinante reticulable y un componente reticulador almacenados en recipientes separados y mezclados antes del uso para formar una mezcla en recipiente.

5        25. Composición de revestimiento según las reivindicaciones 23 ó 24, **caracterizada** porque comprende además, en el intervalo de 0,1 por ciento a 50 por ciento, en base al peso total de los sólidos de la composición, de una resina modificadora.

10      26. Uso de una micropulpa de una cualquiera de las reivindicaciones 15 a 18 para mejorar la resistencia al desprendimiento de revestimientos, preferiblemente en aplicaciones automotrices OEM o de reacabado automotriz, para mejorar el comportamiento pseudoplástico de las composiciones de revestimiento, para mejorar las propiedades de lijado en aplicaciones de reacabado de automóviles, o como un refuerzo y tixotropo en polímeros.

15

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65

ES 2 316 641 T3

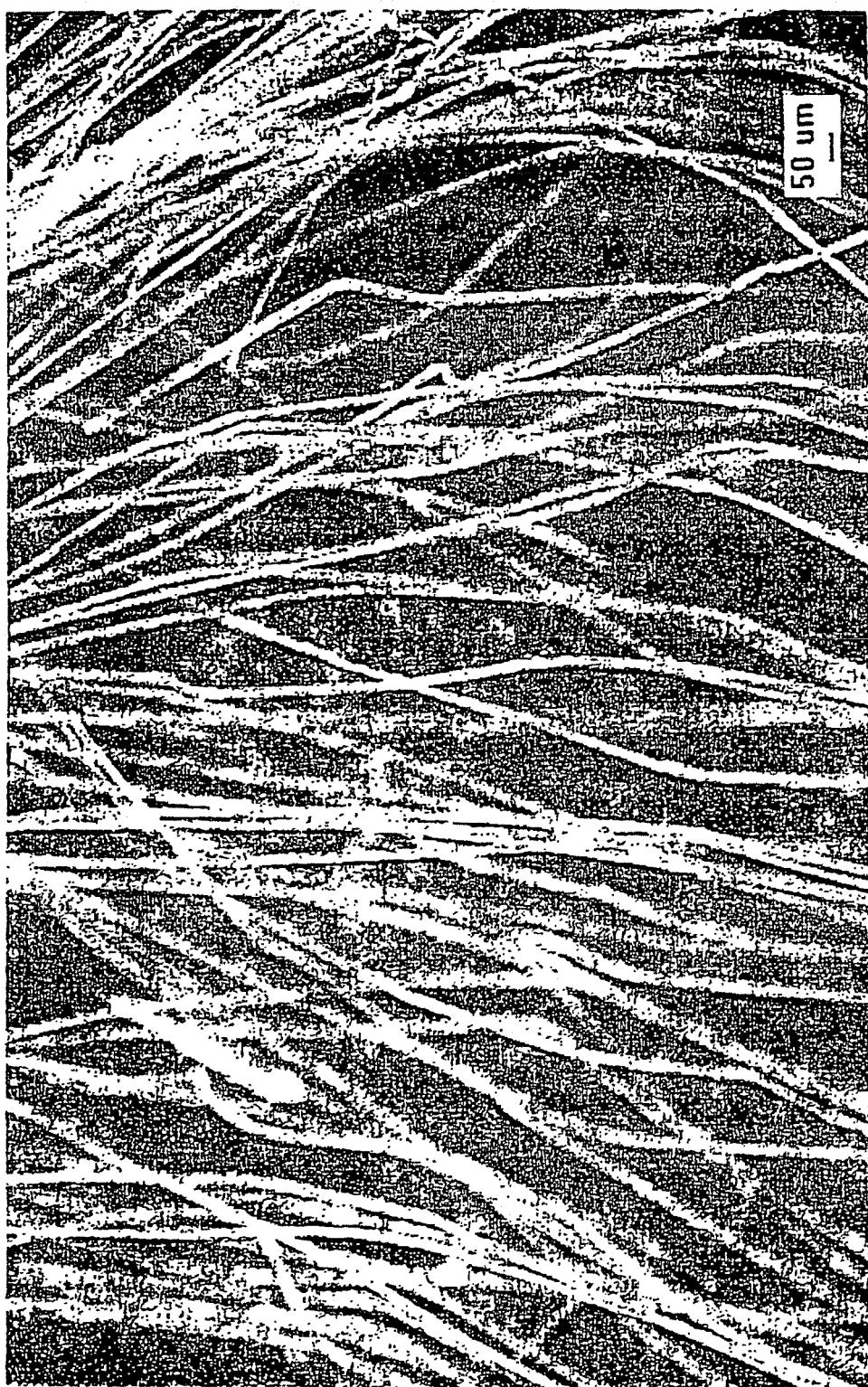


FIG. 1

ES 2 316 641 T3

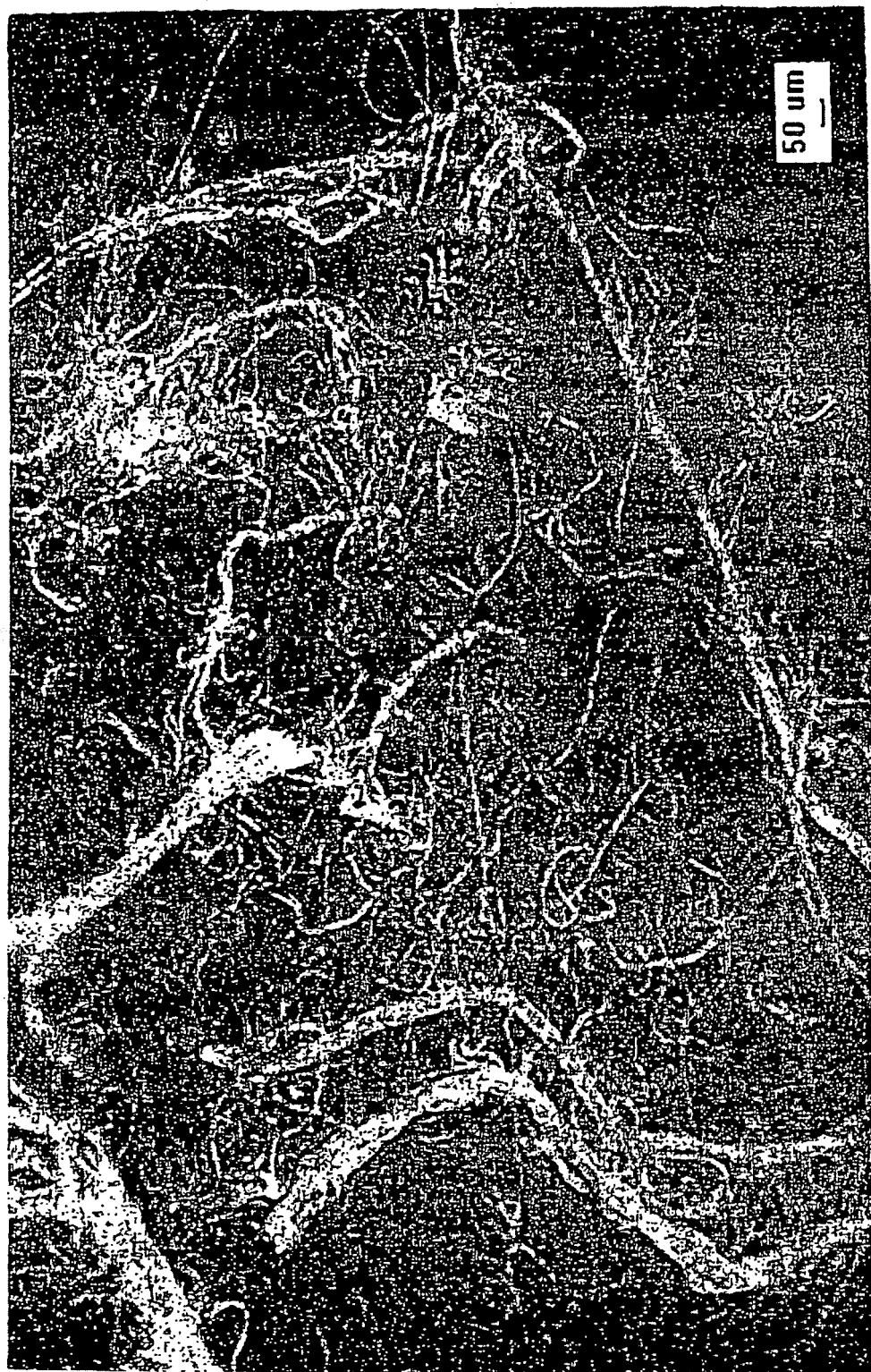


FIG. 2



FIG. 3

ES 2 316 641 T3



FIG. 4

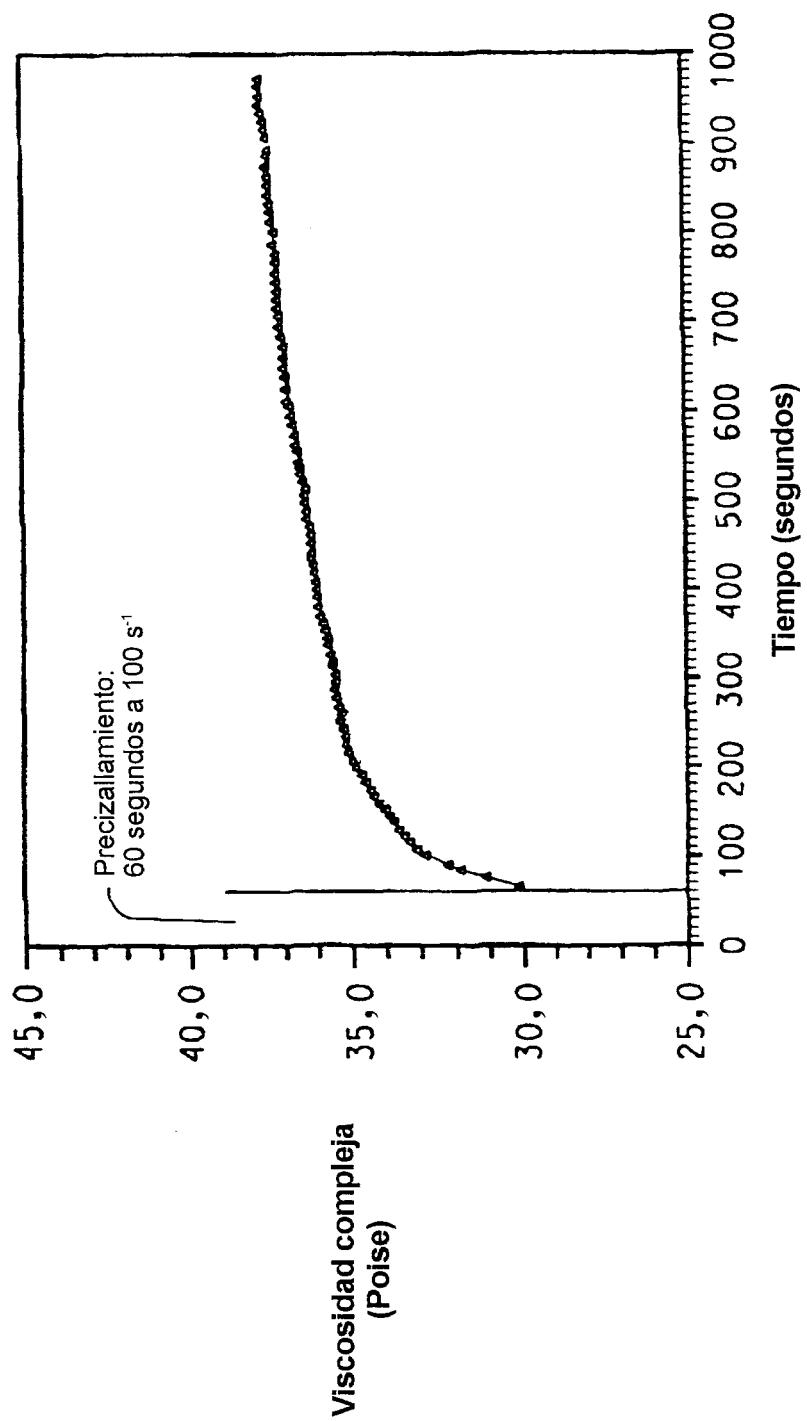


FIG. 5

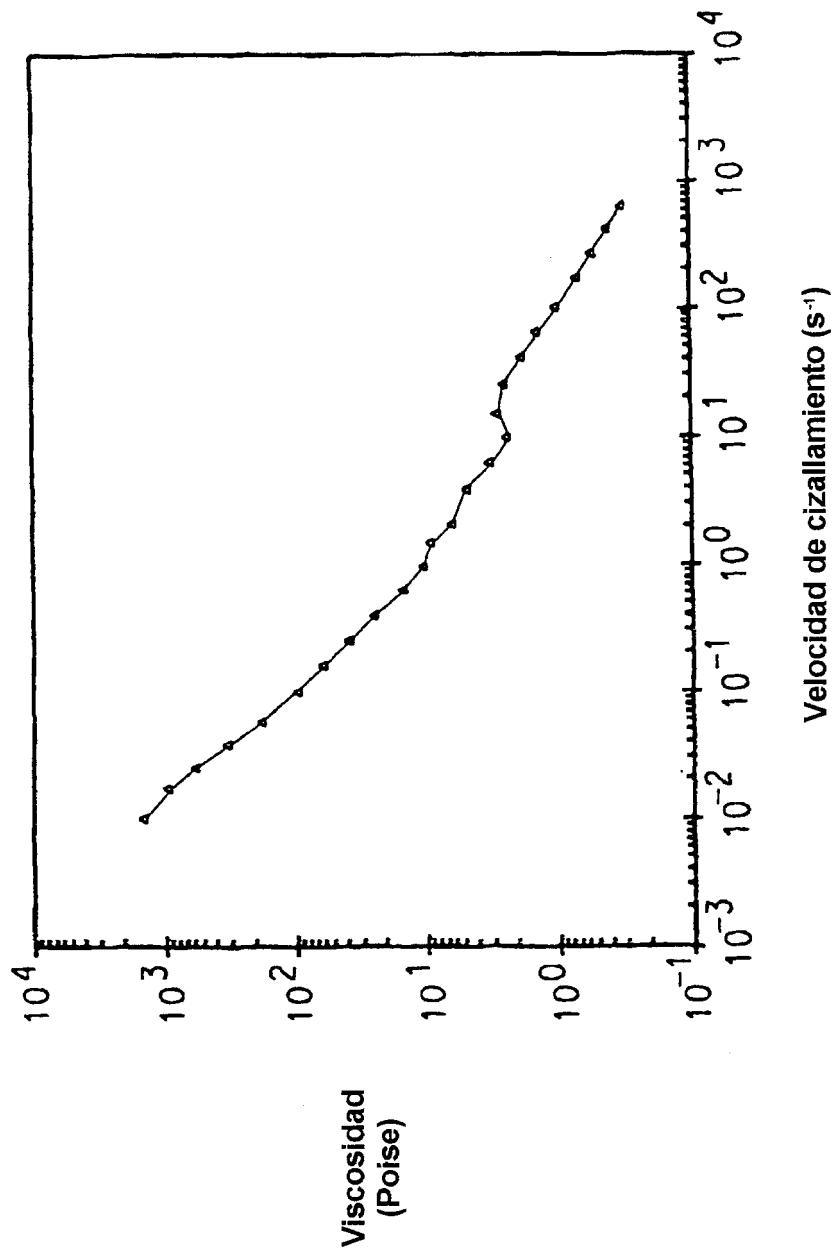


FIG. 6

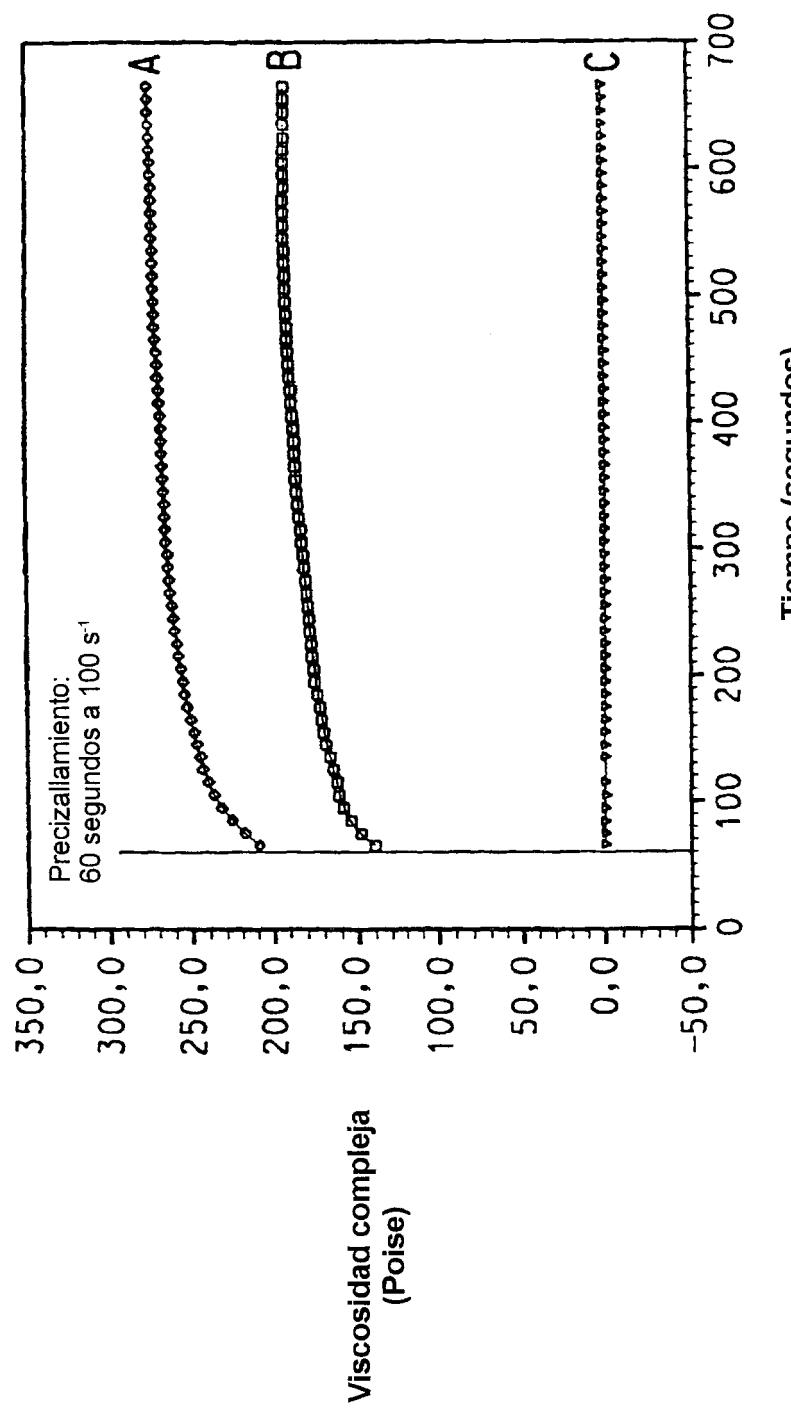


FIG. 7

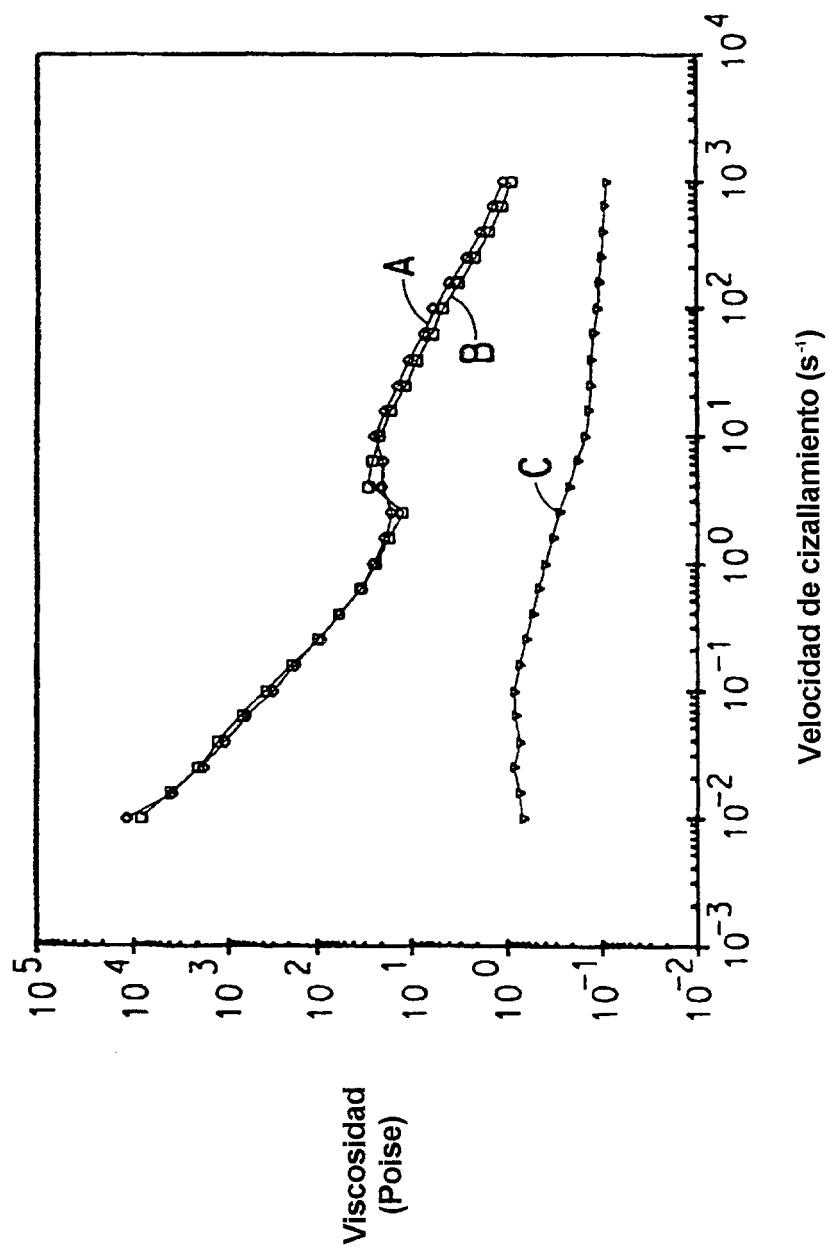


FIG. 8

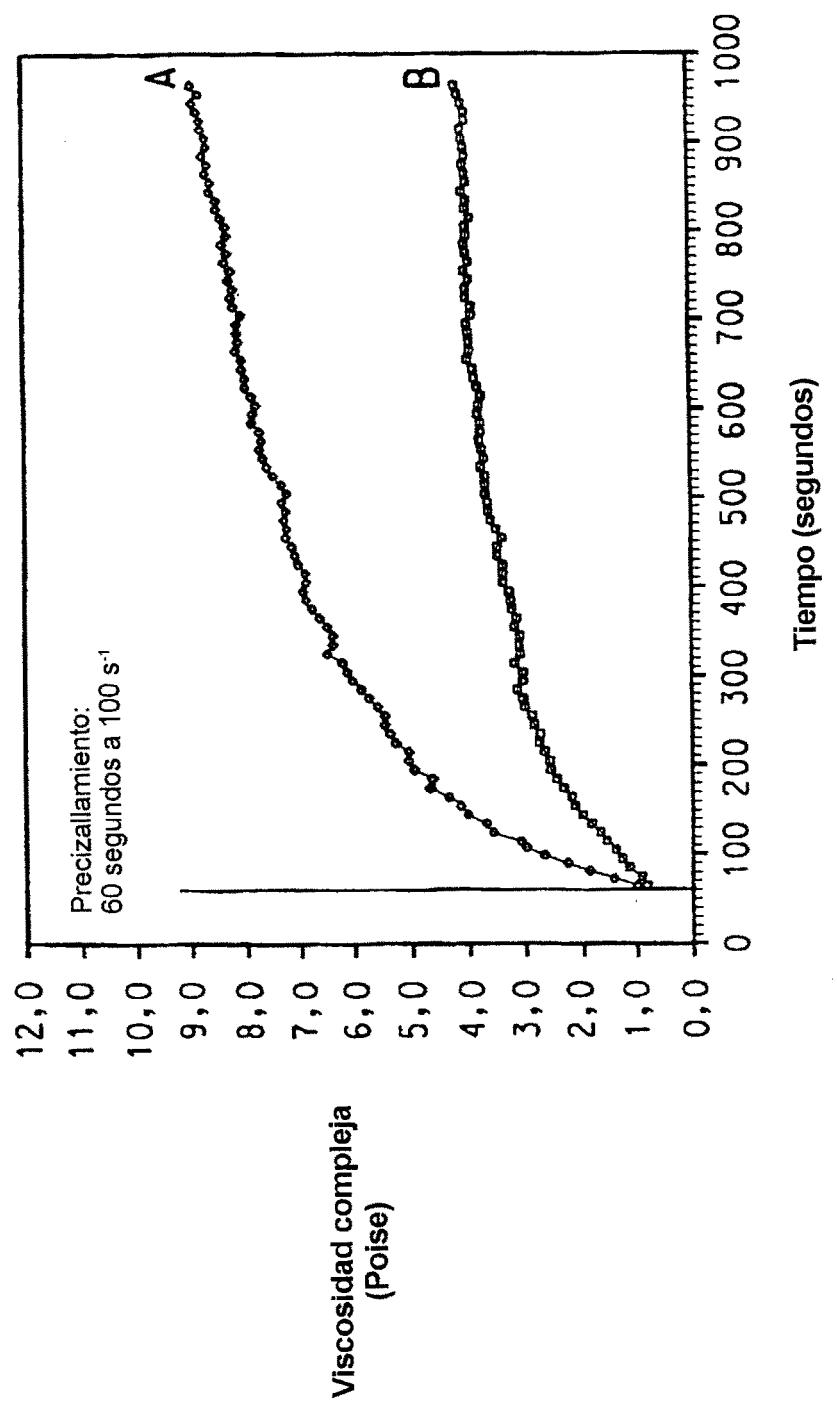


FIG. 9

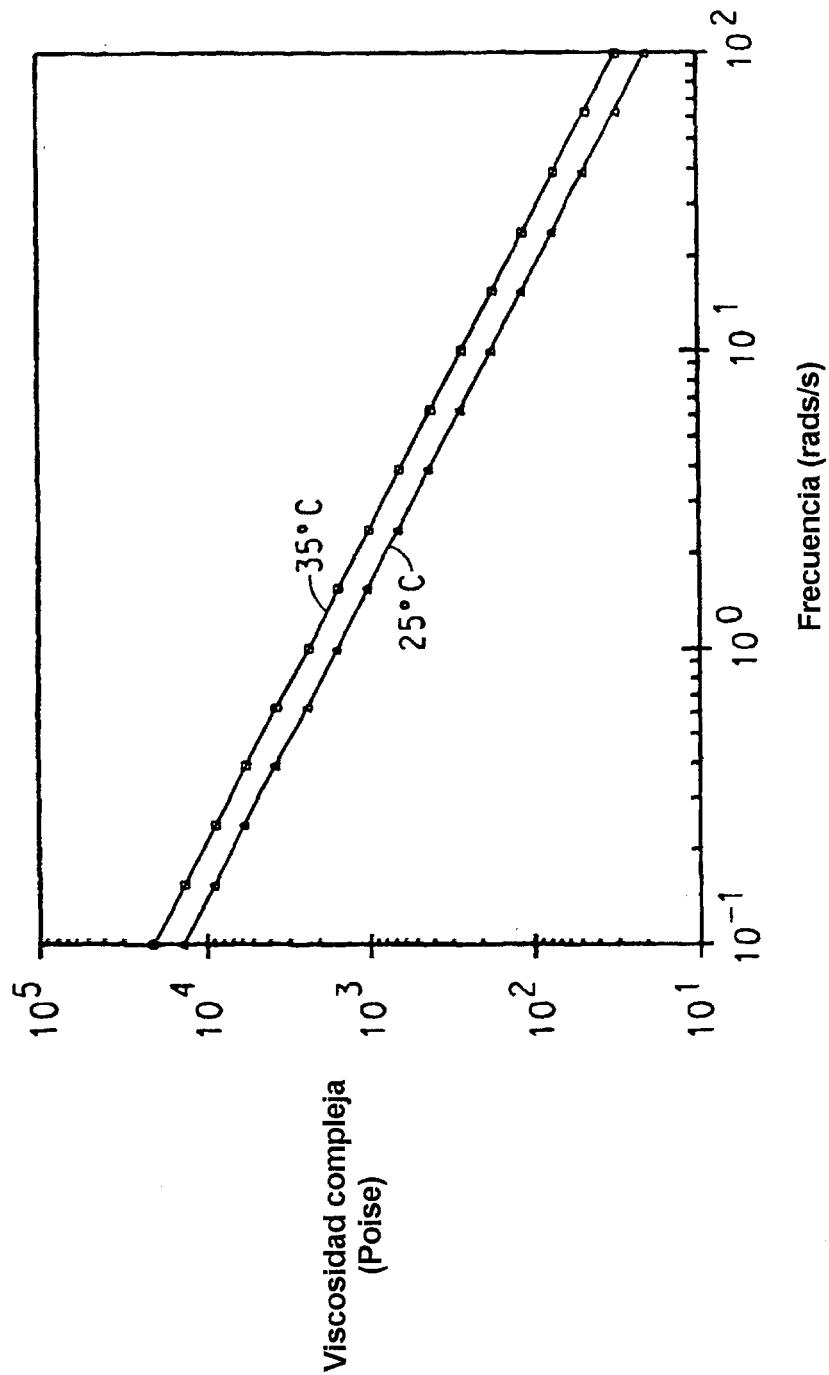


FIG. 10