



19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 290 444**

51 Int. Cl.:

C08F 8/00 (2006.01)

C09D 201/02 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Número de solicitud europea: **03716009 .0**

86 Fecha de presentación : **12.02.2003**

87 Número de publicación de la solicitud: **1474453**

87 Fecha de publicación de la solicitud: **10.11.2004**

54 Título: **Composiciones de formación de película de soporte acuoso que comprende copolímeros que contienen monómeros de tipo isobutileno.**

30 Prioridad: **15.02.2002 US 76984**
04.02.2003 US 357797

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
16.02.2008

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
16.02.2008

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

72 Inventor/es: **Martin, Roxalana L.;**
Coleridge, Edward R.;
Tucker, Mark A. y
Grolemund, Mary E.

74 Agente: **Ungría López, Javier**

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

DESCRIPCIÓN

Composiciones de formación de película de soporte acuoso que comprende copolímeros que contienen monómeros de tipo isobutileno.

Antecedentes de la invención

1. Campo de la invención

La presente invención se refiere de manera general al uso de copolímeros de monómeros etilénicamente insaturados en composiciones de formación de película de soporte acuoso. Más específicamente, la presente invención se refiere a composiciones de formación de película de soporte acuoso que comprenden copolímeros que contienen monómeros de tipo isobutileno.

2. Descripción de la técnica anterior

Frecuentemente se observa que los monómeros que no se homopolimerizan fácilmente pueden experimentar reacciones de copolimerización rápidas entre sí. La situación más típica se da cuando se mezcla un monómero donador de electrones fuerte con un monómero aceptor de electrones fuerte a partir de lo cual resulta un copolímero alternante regular tras la iniciación de radicales libres. El anhídrido maleico es un ejemplo muy extendido de monómero aceptor de electrones fuerte. El estireno y los éteres vinílicos son ejemplos típicos de monómeros donadores de electrones. Se conocen sistemas, como por ejemplo anhídrido maleico - estireno, que forman complejos de transferencia de carga, que tienen a colocar el monómero en una secuencia alternante antes de la iniciación. La aplicación del iniciador de radicales libres "ata" los monómeros ordenados juntos para formar un copolímero alternante. (Cowie, Alternating Copolymers, Plenum, Nueva York (1985).

En las patentes EE.UU. N° 2.378.629 para Hanford y 4.151.336 para Sackmann y cols. se describe que incluso cuando se copolimeriza un monómero donador de electrones moderadamente, como por ejemplo diisobutileno, con un monómero aceptor de electrones fuerte, como anhídrido maleico, el resultado es un copolímero alternante.

Cuando se copolimeriza un monómero moderadamente donador de electrones, como isobutileno, con un monómero moderadamente aceptor de electrones, como éster acrílico, el resultado es una escasa incorporación del monómero donador de electrones. Por ejemplo, la copolimerización de radicales libres de isobutileno (IB) y monómeros acrílicos ha tenido como resultado copolímeros que contienen como máximo 20-30% de IB y que tienen bajos pesos moleculares, debido a la transferencia de cadena degradativa de IB. En las patentes EE.UU. N° 2.411.599 para Sparks y cols. y 2.531.196 para Brubaker y cols. se describen ejemplos de dichas copolimerizaciones de IB.

Es deseable contar con la capacidad para obtener copolímeros de monómeros acrílicos y monómeros de tipo IB dentro de la técnica. Por ejemplo, muchas patentes expresan el potencial que supone el uso de polímeros con contenido en IB para composiciones de recubrimiento. Como ilustración de ello, en la patente EE.UU. n° 6.114.489 para Vicari y cols. se describe una composición de recubrimiento que incluye un aglutinante de resina acrílica funcional, un co-reactivo capaz de reaccionar con la funcionalidad del aglutinante acrílico; un desgasificador; un agente de nivelación y flujo de poliéster hiper-ramificado. Se sugiere IB como un co-monómero potencial para su uso en el aglutinante acrílico como parte de una larga lista de monómeros. En la patente EE.UU. N° 5.552.487 para Clark y cols., se describen composiciones de recubrimiento en polvo que incluyen un copolímero que tiene una funcionalidad reactiva y un agente de reticulación adecuado capaz de reaccionar con la funcionalidad reactiva del copolímero. El copolímero se obtiene por copolimerización de monómeros funcionales con otros monómeros, siendo el isobutileno uno entre los muchos enumerados como co-monómeros potenciales. Aunque aquí solo se citan como referencia dos de ellas, de las muchas patentes que expresan la posibilidad de utilizar co-monómeros de tipo isobutileno, ninguna muestra o describe un ejemplo práctico de dicho copolímero.

El hecho de encontrar unos ejemplos de copolímeros con contenido en monómero de tipo isobutileno se debe a la naturaleza generalmente no reactiva del isobutileno con monómeros acrílicos o metacrílicos. Las relaciones de reactividad para los monómeros se pueden calcular utilizando los valores Alfrey - Price Q-e (Robert Z. Greenley, Polymer Handbook, 3ª ed. Wiley-Inter-Science, Nueva York, NY, capítulo 6, pp. 452-467 y 489-491 (1991)). En la tabla I se muestran las relaciones de reactividad calculadas de monómeros seleccionados con isobutileno:

$$r_1 = (Q_1/Q_2)\exp \{-e_1(e_1-e_2)\} \quad \text{I}$$

$$r_2 = (Q_2/Q_1)\exp \{-e_2(e_2-e_1)\} \quad \text{II}$$

en las que r_1 y r_2 son las relaciones de reactividad de los monómeros 1 y 2 correspondientes, y Q_1 y Q_2 y e_1 y e_2 son los valores de reactividad y polaridad para los correspondientes monómeros respectivamente (Odián, Principals of Polymerization, 3ª ed. Wiley-Inter-Science, Nueva York, NY, capítulo 6, pp. 452-467 y 489-491 (1991)). En la tabla I se muestran las relaciones de reactividad calculadas de monómeros seleccionados con isobutileno:

TABLA 1

Monómero	r_1 (isobutileno)	r_2
Acrilato de metilo	0,10	13,67
Metacrilato de glicidilo	0,08	34,17
Ácido metacrílico	0,09	39,71

Tal como podrán apreciar los especialistas en la técnica de la química de polímeros, cuando r_1 es cercano a cero y r_2 tiene un valor de 10 o superior, el monómero 2 es reactivo hacia ambos monómeros y el monómero 1 no es reactivo hacia ninguno de los monómeros. Es decir, es extremadamente difícil preparar copolímeros que tienen cantidades significativas de ambos monómeros. No debe sorprender pues que se puedan encontrar algunos ejemplos de composiciones de recubrimiento que incluyen copolímeros con contenido en monómero de tipo isobutileno, ya que los monómeros no suelen copolimerizarse.

Se han dado algunos ejemplos de copolímeros de éster acrílico o acrilonitrilo obtenidos por copolimerización con monómeros como propileno, isobutileno y estireno, en presencia de ácidos de Lewis, como por ejemplo haluros de alquilaluminio, para dar copolímeros alternantes 1:1. Los copolímeros alternantes se obtuvieron cuando la relación de concentración de ácidos de Lewis a ésteres acrílicos era 0,9 y la concentración del IB era superior a la concentración de los ésteres acrílicos (Hirooka y cols., J. Polym. Sci. Polym. Chem., 11, 1281 (1973)). Los haluros de metal varían la reactividad de los monómeros al formar complejo con ellos. El complejo de haluro de metal-monómero donador de electrones - monómero aceptor de electrones conduce a copolímeros alternantes (Mashita y cols., Polymer, vol. 36, N° 15, pp. 2973-2982 (1995)).

Se han obtenido también copolímeros de IB y acrilato de metilo (MA) utilizando sesquicloruro de etil aluminio y peróxido de 2-metil pentanoílo como sistema de iniciación. El copolímero resultante tenía una estructura alternante, con isotacticidad tanto baja (Kuntz y cols., J. Polym. Sci. Polym. Chem. 16, 1747 (1978)) como alta en presencia de EtAlCl_2 (10% molar en relación con MA). (Florjanczyk y cols., Makromol. Chem. 183, 1081 (1982)).

Otro método para obtener copolímeros IB con ésteres acrílicos ha implicado haluro de alquil boro, que según se ha observado era mucho más activo que los haluros de alquil aluminio en la formación de copolímeros alternantes. El copolímero resultante fue un elastómero con una alta resistencia a la tracción y una alta temperatura de descomposición térmica con una buena resistencia al aceite, sobre todo a temperaturas elevadas (Mashita y cols. Polymer, 36, 2983 (1995)).

En la patente EE.UU. N° 5.807.937 para Matyjaszewski y cols., se describe un método para la obtención de copolímeros alternantes de isobutileno y acrilato de metilo utilizando un proceso una polimerización de radicales por transferencia atómica (ATRP). El método requiere el uso de un iniciador de ATRP adecuado, como por ejemplo bromuro de 1-feniletilo, y sales de metal de transición adecuadas, como CuBr , como un ligando, como 2,2'-bipiridilo, para llevar a cabo las etapas de iniciación de complejo redox y de propagación del proceso de polimerización.

Los copolímeros que contienen cantidades relativamente altas ($\geq 30\%$ moles) de IB y ésteres acrílicos se han obtenido únicamente por polimerización de radicales libres cuando se han empleado ácidos de Lewis y sistemas de iniciación de ATRP. El polímero que resulta de dichos procesos requiere una limpieza cara y que requiere tiempo para eliminar los residuos de la sal de metal de transición y/o del ácido de Lewis con el fin de obtener un polímero comercialmente útil.

Las composiciones de recubrimiento, recubrimientos líquidos y en polvo por ejemplo, se emplean en una amplia gama de aplicaciones, entre las que se incluyen por ejemplo, automóviles, electrodomésticos y mercados industriales. Los recubrimientos se utilizan frecuentemente para proporcionar una calidad decorativa y/o protección frente a la corrosión a los sustratos sobre las que se aplican. En correspondencia, típicamente es necesario que los recubrimientos aplicados tengan al menos una superficie sin defectos continua. La industria del automóvil exige unos requisitos particularmente estrictos en lo que se refiere a la uniformidad de los recubrimientos que se utilizan, como ocurre en el caso de las composiciones para capas transparentes para automóvil.

Las composiciones de recubrimiento contienen típicamente un agente de control de flujo (denominado también modificador del flujo) para mejorar el aspecto del recubrimiento curado. Los agentes de control del flujo tienen propiedades superficialmente activas y se cree que mejoran el aspecto de un recubrimiento curado al alterar el flujo y la nivelación del recubrimiento aplicado durante su ciclo de curado. Los agentes de control de flujo que contienen grupos funcionales, como grupos ácido carboxílico y/o grupos hidroxilo, son conocidos y, además de favorecer el aspecto, pueden mejorar la adherencia del recubrimiento al sustrato sobre el que se aplican, y/o mejorar la adherencia o compatibilidad de un recubrimiento que se aplique posteriormente.

Típicamente, es necesario que las composiciones de recubrimiento proporcionen propiedades óptimas, como por ejemplo el aspecto y/o la resistencia a la corrosión, con un grosor de la película mínimo. Por ejemplo, dentro de la industria del automóvil, típicamente es necesario que las capas superiores transparentes tengan grosores de película curada no superiores a 50 micrómetros (2 mils). Las ventajas asociadas con los recubrimientos aplicados con un grosor de película más bajo incluyen por ejemplo un menor coste de materiales y una ganancia en peso del artículo revestido, lo que es particularmente deseable dentro de la industria aeronáutica. No obstante, cuando se disminuye el cuerpo de la película de una composición de recubrimiento aplicada, el aspecto del recubrimiento curado resultante disminuye típicamente, por ejemplo, tal como lo demuestra unos valores de brillo medidos más bajos.

Además de la aplicación de recubrimientos con cuerpos de película más bajos, la investigación y desarrollo en los últimos años se ha dirigido hacia la reducción del impacto medioambiental de las composiciones de recubrimiento, en particular, las emisiones al aire asociadas de sustancias orgánicas volátiles durante su uso. Por consiguiente, el interés por recubrimientos que tengan un menor contenido en sustancias orgánicas volátiles (VOC), por ejemplo, recubrimientos de soporte acuoso y recubrimientos con alto contenido en sólidos, se ha visto aumentado. En ausencia de disolventes que puedan favorecer el flujo y la nivelación del recubrimiento aplicado, un agente de control del flujo puede constituir un componente crítico en una composición de formación de película de soporte acuoso.

Las composiciones de copolímero que contienen ácidos de Lewis y/o metales de transición entremezclados con el copolímero pueden presentar una serie de inconvenientes cuando se utilizan a nivel comercial, como recubrimientos por ejemplo. En primer lugar, algunos ácidos de Lewis y metales de transición son tóxicos y pueden tener efectos negativos para el medioambiente si se filtran desde el copolímero y pasan al ambiente. En segundo lugar, en las aplicaciones de recubrimiento, los ácidos de Lewis y los metales de transición pueden conducir a una escasa estabilidad cuando se exponen a luz UV o simplemente provocan la decoloración del recubrimiento. En otras aplicaciones, los ácidos de Lewis y los metales de transición pueden reaccionar con otros ingredientes de la formulación con el resultado de unas propiedades no deseadas, como por ejemplo un acortamiento de la vida en almacenamiento para una formulación dada.

Sería pues deseable proporcionar copolímeros que contengan monómeros de tipo isobutileno para su uso como aditivos de control de flujo. No obstante, dichos copolímeros pueden no obtenerse mediante el empleo de ácidos de Lewis y/o metales de transición como catalizadores y, preferiblemente, están sustancialmente libres de ácidos de Lewis y/o metales de transición, con el fin de superar los inconvenientes asociados con el uso de ácidos de Lewis y/o metales de transición en composiciones de recubrimiento.

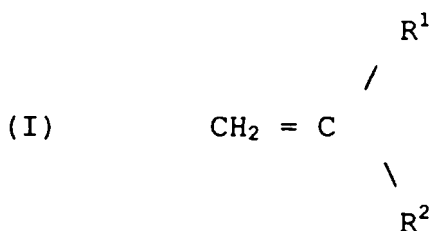
Compendio de la invención

La presente invención se refiere a composiciones de formación de película, acuosas (de soporte acuoso), curables que comprenden:

- a) un aglutinante polimérico que contiene dos o más grupos funcionales reactivos;
- b) un agente de reticulación que tiene al menos dos grupos funcionales que son reactivos con los grupos funcionales reactivos de (a); y
- c) un agente de control de flujo de copolímero que comprende al menos un 30% en moles de radicales que tienen la siguiente estructura alternante



representando DM un radical de un monómero donador y AM, un radical de un monómero aceptor. Al menos un 15% en moles del compolímero comprende al menos un monómero donador que tiene la siguiente estructura (I):



en la que R^1 es un alquilo de C_1 - a C_4 lineal o ramificado, R^2 se selecciona del grupo que consiste en metilo, alquilo de C_1 a C_{20} lineal, cíclico o ramificado, alquenoilo, arilo, alcarilo o aralquilo. En un modo de realización específico, al menos un 15% en moles del copolímero comprende un monómero acrílico como monómero aceptor. El copolímero puede contener al menos un grupo sal o un grupo de formación de sal para favorecer la dispersibilidad en agua. La composición de copolímero está preferiblemente sustancialmente libre de ácidos de Lewis y metales de transición.

Se proporciona asimismo una composición de recubrimiento compuesta de varios componentes que comprende una capa base depositada a partir de una composición de formación de película pigmentada y una capa superior transparente aplicada sobre la capa base. La capa superior se deposita a partir de la composición de formación de película que se ha descrito.

5

Descripción detallada de la invención

A excepción de los ejemplos prácticos, o a no ser que se indique de otra forma, todos los números o expresiones que se refieren a cantidades de ingredientes, condiciones de reacción, etc. utilizados en la memoria descriptiva y en las reivindicaciones han de entenderse como modificadas en todos los casos por el término “aproximadamente”. Se describen varios intervalos numéricos en la presente solicitud de patente. Dado que estos intervalos son continuos, incluyen todos los valores comprendidos entre los valores mínimo y máximo. A no ser que se indique de manera expresa de otra forma, los distintos intervalos numéricos especificados en la presente solicitud son aproximaciones.

La composición de formación de película curable de la presente invención puede consistir en cualquier composición de soporte acuoso útil en las aplicaciones de recubrimiento, en particular, aplicaciones de automóviles, tal como conocen las personas especializadas en la técnica. Entre las resinas de formación de película poliméricas particularmente útiles adecuadas para el aglutinante polimérico (a) se incluyen polímeros acrílicos, poliésteres, incluyendo alquidos y poliuretanos. De manera general, estos polímeros pueden consistir en cualquier polímero de estos tipos obtenidos a través de cualquiera de los métodos conocidos entre las personas especializadas en la técnica, siendo los polímeros dispersables o emulsionables en agua, preferiblemente de solubilidad en agua limitada. Los grupos funcionales del aglutinante polimérico (a) pueden seleccionarse del grupo que consiste en hidroxilo, carbamato, isocianato bloqueado, amina primaria, amina secundaria, amida, urea, uretano, vinilo y mezclas de ellos.

Entre los polímeros acrílicos adecuados se incluyen copolímeros de uno o más ésteres alquílicos de ácido acrílico o ácido metacrílico, opcionalmente, en combinación con uno o más monómeros etilénicamente insaturados polimerizables. Entre los ésteres alquílicos de ácido acrílico o metacrílico adecuados se incluyen ésteres alquílicos alifáticos que contienen de 1 a 30, preferiblemente de 4 a 18 átomos de carbono en el grupo alquilo. Entre los ejemplos no limitativos se incluyen metacrilato de metilo, metacrilato de etilo, metacrilato de butilo, acrilato de etilo, acrilato de butilo y acrilato de 2-etil hexilo. Otros ejemplos adecuados de monómeros etilénicamente insaturados copolimerizables incluyen compuestos vinil aromáticos, como estireno y vinil tolueno; nitrilos como acrilonitrilo y metacrilonitrilo; haluros de vinilo y vinilideno como cloruro de vinilo y fluoro de vinilideno; y ésteres vinílicos como acetato de vinilo.

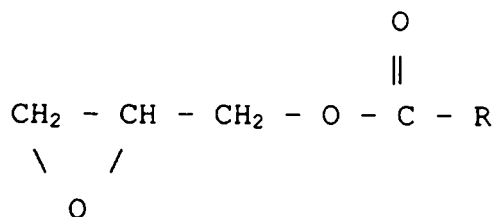
El copolímero acrílico puede incluir grupos funcionales hidroxilo, que se incorporan frecuentemente en el monómero incluyendo uno o más monómeros con función hidroxilo en los reactivos utilizados para producir el copolímero. Entre los monómeros con función hidroxilo se incluyen acrilatos y metacrilatos de hidroxialquilo, que tienen típicamente de 2 a 4 átomos de carbono en el grupo hidroxialquilo, como por ejemplo acrilato de hidroxietilo, acrilato de hidroxipropilo, acrilato de 4-hidroxibutilo, aductos con función hidroxilo de caprolactona y acrilatos de hidroxialquilo y los metacrilatos correspondientes, así como los monómeros con función beta-hidroxilo éster que se describen más adelante. El polímero acrílico también puede prepararse con N-(alcoximetil)acrilamidas y N-(alcoximetil)metacrilamidas.

Los monómeros con función beta-hidroxilo éster pueden prepararse a partir de monómeros con función epoxi etilénicamente insaturados y ácidos carboxílicos que tienen de aproximadamente 13 a aproximadamente 20 átomos de carbono y monómeros con función ácido etilénicamente insaturados y compuestos epoxi que contienen al menos 5 átomos de carbono que no son polimerizables con el monómero con función ácido etilénicamente insaturado.

Entre los monómeros con función epoxi etilénicamente insaturados útiles para preparar los monómeros con función beta-hidroxilo éster se incluyen sin limitarse sólo a ellos acrilato de glicidilo, metacrilato de glicidilo, éter alil glicidílico, éter metalil glicidílico; aductos 1:1 (molar) de monoisocianatos etilénicamente insaturados con monoepóxidos con función hidroxilo como glicidol y ésteres de glicidilo de ácidos policarboxílicos polimerizables, como ácido maleico. Son preferibles acrilato de glicidilo y metacrilato de glicidilo. Entre los ejemplos de ácidos carboxílicos se incluyen, sin limitarse sólo a ellos, ácidos monocarboxílicos saturados como ácido isoesteárico y ácidos carboxílicos insaturados aromáticos.

Entre los monómeros con función ácido etilénicamente insaturados útiles empleados para preparar los monómeros con función beta-hidroxilo éster se incluyen ácidos monocarboxílicos como ácido acrílico, ácido metacrílico, ácido crotonico; ácidos dicarboxílicos como ácido itaconico, ácido maleico y ácido fumárico; y monoésteres de ácidos dicarboxílicos como maleato de monobutilo e itaconato de monobutilo. Típicamente, se hacen reaccionar el monómero con función ácido etilénicamente insaturado y el compuesto epoxi en una relación equivalente 1:1. El compuesto epoxi no contiene una insaturación etilénica que pueda participar en la polimerización iniciada por radicales libres con el monómero con función ácido insaturado. Entre los compuestos epoxi útiles se incluyen óxido de 1,2-penteno, óxido de estireno y ésteres o éteres glicidílicos, que contienen preferiblemente de 8 a 30 átomos de carbono, como por ejemplo éter butil glicidílico, éter octil glicidílico, éter fenil glicidílico o éter para-(terc-butil)fenil glicidílico. Los ésteres glicidílicos preferibles incluyen aquellos que presentan la estructura:

65



en la que R es un radical hidrocarburo que contiene de aproximadamente 4 a aproximadamente 26 átomos de carbono. Preferiblemente, R es un grupo hidrocarburo ramificado que tiene de aproximadamente 8 a aproximadamente 10 átomos de carbono, como neopentanoato, neoheptanoato o neodecanoato. Entre los ésteres glicídicos de ácidos carboxílicos adecuados se incluyen VERSATIC ACID 911 y CARDURA E, que se distribuyen en el comercio por Shell Chemical Co.

Pueden incluirse en el polímero acrílico grupos funcionales carbamato copolimerizando los monómeros acrílicos con un monómero vinílico con función carbamato, como por ejemplo éster alquílico con función carbamato de ácido metacrílico, o haciendo reaccionar un polímero acrílico con función hidroxilo con un material con función carbamato de bajo peso molecular, de manera que se pueda derivar de un alcohol o éter glicólico a través de una reacción de transcarbamoilación. En esta reacción, se hace reaccionar un material con función carbamato de bajo peso molecular derivado de un alcohol o éter glicólico con los grupos hidroxilo del polialcohol acrílico, para producir un polímero acrílico con función carbamato y el alcohol o éter glicólico original. El material con función carbamato de bajo peso molecular derivado de un alcohol o éter glicólico se puede preparar haciendo reaccionar al alcohol o éter glicólico con urea en presencia de un catalizador. Entre los alcoholes adecuados se incluyen alcoholes aromáticos, cicloalifáticos y alifáticos de bajo peso molecular, como metanol, etanol, propanol, butanol, ciclohexanol, 2-etilhexano y 3-metilbutanol. Entre los éteres glicólicos adecuados se incluyen éter metílico de etilen glicol y éter metílico de propilen glicol. Se utilizan sobre todo éter metílico de propilen glicol y metanol. Otros monómeros con función carbamato adecuados son los que se describen en la patente EE.UU. N° 5.098.947, que se incorpora en el presente documento como referencia. Otros monómeros con función carbamato útiles se describen en la patente EE.UU. N° 5.098.947.

La funcionalidad amida se puede introducir en el polímero acrílico utilizando monómeros funcionales adecuados en la preparación del polímero, o convirtiendo otros grupos funcionales a grupos amido empleando técnicas conocidas entre las personas especializadas en la técnica. De igual manera, se pueden incorporar otros grupos funcionales según se desee empleando monómeros funcionales adecuados, si están disponibles o de reacciones de conversión, según sea necesario.

Los polímeros acrílicos pueden prepararse a través de técnicas de polimerización en emulsión acuosa y utilizarse directamente en la preparación de composiciones de recubrimiento acuosas, o se pueden preparar a través de técnicas de polimerización en solución orgánica con grupos capaces de formar sal como, por ejemplo, grupos ácido o amina. Tras la neutralización de estos grupos con una base o un ácido, se pueden dispersar los polímeros en medio acuoso. Generalmente, se puede utilizar cualquier método de producción de dichos polímeros que sea conocido entre las personas especializadas en la técnica utilizando las cantidades de los monómeros reconocidos en la técnica.

Además de los polímeros acrílicos, la resina de formación de película polimérica adecuada para el aglutinante polimérico (a) en la composición de recubrimiento puede consistir en una resina alquídica o un poliéster. Dichos polímeros se pueden preparar según un modo adecuado por condensación de alcoholes polihidroxílicos y ácidos policarboxílicos. Entre los alcoholes polihidroxílicos adecuados se incluyen sin limitarse sólo a ellos etilen glicol, propilen glicol, butilen glicol, 1,6-hexilen glicol, neopentil glicol, dietilen glicol, glicerol, trimetilol propano y pentaeritritol. Entre los ácidos policarboxílicos adecuados se incluyen, sin limitarse sólo a ellos, ácido succínico, ácido adípico, ácido azelaico, ácido sebácico, ácido maleico, ácido fumárico, ácido ftálico, ácido tetrahidroftálico, ácido hexahidroftálico y ácido trimelítico. Además de los ácidos policarboxílicos que se han mencionado, se pueden utilizar equivalentes funcionales de los ácidos, como por ejemplo anhídridos, cuando existan, o ésteres de alquilo inferior de los ácidos como, por ejemplo, ésteres de metilo. Cuando se desee producir resinas alquídicas de secado al aire, se pueden utilizar ácidos grasos oleosos de secado adecuados entre los que se incluyen por ejemplo los derivados de aceite de linaza, aceite de soja, tal oil, aceite de ricino deshidratado o aceite tung.

Se pueden incorporar grupos con función carbamato en el poliéster formando primero un carbamato de hidroalquilo que puede hacerse reaccionar con los poliácidos y polialcoholes utilizados en la formación del poliéster. Se condensa el carbamato de hidroalquilo con la funcionalidad ácido en el poliéster, para producir funcionalidad carbamato terminal. También se pueden incorporar grupos con función carbamato en el poliéster haciendo reaccionar los grupos hidroxilo terminales en el poliéster con un material con función carbamato de bajo peso molecular a través de un proceso de transcarbamoilación similar al que se ha descrito anteriormente en conexión con la incorporación de grupos carbamato en los polímeros acrílicos, o por reacción de ácido isocianico con un poliéster con función hidroxilo.

Se pueden incorporar asimismo en el poliéster o resina alquídica otros grupos funcionales como isocianato bloqueado, amina primaria, amina secundaria, amida, urea y uretano, según se desee, utilizando reactivos funcionales

adecuados, si están disponibles, o por reacciones de conversión según sea necesario, para producir los grupos funcionales deseados. Dichas técnicas son conocidas entre las personas especializadas en la técnica.

Se pueden utilizar también poliuretanos como aglutinante polimérico (a) en la composición de formación de película de la presente invención. Entre los poliuretanos que se pueden utilizar se incluyen polialcoholes poliméricos que se preparan generalmente haciendo reaccionar los poliéster polialcoholes o polialcoholes acrílicos, como los que se han mencionado anteriormente, con un poliisocianato, de manera que la relación equivalente OH/NCO sea superior a 1:1 de manera que estén presentes en el producto grupos hidroxilo libres. El poliisocianato orgánico que se utiliza para preparar el polialcohol de poliuretano puede consistir en un poliisocianato alifático o aromático o una mezcla de los dos. Son preferibles los diisocianatos, si bien se pueden utilizar poliisocianatos superiores en lugar de los diisocianatos o en combinación con ellos. Entre los ejemplos de diisocianatos aromáticos adecuados se incluyen diisocianato de 4,4'-difenilmetano y diisocianato de tolueno. Entre los ejemplos de diisocianatos alifáticos adecuados se incluyen diisocianatos alifáticos de cadena lineal, como diisocianato de 1,6-hexametileno. Asimismo, se pueden emplear diisocianatos cicloalifáticos. Entre los ejemplos se incluyen diisocianato de isoforona y 4,4'-metilen-bis-(diisocianato de ciclohexilo). Entre los ejemplos de poliisocianatos superiores adecuados se incluyen triisocianato de 1,2,4-benceno e isocianato de polimetileno polifenilo. En lo que se refiere a los poliésteres, se pueden preparar los poliuretanos con los grupos carboxílicos sin reaccionar que, tras la neutralización con base como por ejemplo aminas, permite la dispersión en medio acuoso.

Se pueden incorporar grupos con función carbamato terminales y/o pendientes en el poliuretano haciendo reaccionar un poliisocianato con un polialcohol polimérico que contiene los grupos carbamato terminales/pendientes. Alternativamente, se pueden incorporar grupos con función carbamato en el poliuretano haciendo reaccionar un poliisocianato con un polialcohol y un carbamato de hidroxialquilo o ácido isocianico como reactivos separados. Se pueden incorporar también los grupos con función carbamato en el poliuretano haciendo reaccionar un poliuretano con función hidroxilo con un material con función carbamato de bajo peso molecular a través de un proceso de transcarbamoilación similar al descrito anteriormente en conexión con la incorporación de grupos carbamato en el polímero acrílico. Adicionalmente, se puede hacer reaccionar un poliuretano con función isocianato con un carbamato de hidroxialquilo para producir un poliuretano con función carbamato.

Se pueden incorporar otros grupos funcionales como isocianato bloqueado, amina primaria, amina secundaria, amida y urea en el poliuretano, según se desee, utilizando reactivos funcionales adecuados, si están disponibles o por reacciones de conversión, según sea necesario, para producir los grupos funcionales deseados. Dichas técnicas son conocidas entre las personas especializadas en la técnica.

La composición de recubrimiento de soporte acuoso de la presente invención puede ser catiónica, aniónica o no iónica, si bien típicamente es aniónica. En la patente EE.UU. N° 4.403.003, se describen composiciones de recubrimiento de soporte acuoso adecuadas, pudiéndose utilizar las composiciones resinosas poliméricas utilizadas en la preparación de estas composiciones como aglutinante polimérico (a) en la práctica de la invención. Asimismo, se pueden utilizar los poliuretanos de soporte acuoso como los preparados con arreglo a la patente EE.UU. N° 4.147.679 como aglutinante polimérico (a) en la composición de recubrimiento de la presente invención. Asimismo, es posible preparar una dispersión acuosa de una mezcla de materiales acrílicos y de poliéster y/o poliuretano en forma de micropartículas a través de una técnica de alta tensión utilizando una homogenizadora. Dicha técnica se utiliza preferiblemente para preparar la composición de recubrimiento de la presente invención y se describe en la patente EE.UU. N° 5.071.904.

En esta técnica, el aglutinante polimérico (a) es un látex que comprende micropartículas poliméricas preparadas por formación de una mezcla en medio acuoso. La mezcla contiene un monómero etilénicamente insaturado o una mezcla de monómeros etilénicamente insaturados con más de un 30 por ciento en peso de un polímero sustancialmente hidrófobo. El porcentaje en peso se basa en el peso total del (los) monómero(s) etilénicamente insaturados y el polímero hidrófobo. Es sobre todo preferible que el polímero hidrófobo esté esencialmente libre de unidades de vinilo o acrílico que se repiten en la cadena principal del polímero y que tenga un peso molecular de media en número superior a aproximadamente 300, tal como se determina por cromatografía de permeación de gel utilizando un patrón de poliestireno. El polímero hidrófobo es preferiblemente un poliéster o poliuretano. El (los) monómero(s) y el polímero hidrófobo se fragmentan en micropartículas a través de técnicas de alta tensión utilizando una homogeneizadora seguida de la polimerización de monómero(s) etilénicamente insaturados para formar micropartículas poliméricas que se dispersan establemente en el medio acuoso. Estas micropartículas pueden reticularse internamente para formar microgeles.

El aglutinante polimérico (a) está presente generalmente en la composición de formación de película en cantidades comprendidas entre aproximadamente 55 y 99 por ciento en peso, típicamente entre aproximadamente 55 y 90 por ciento en peso, siendo más frecuente entre aproximadamente 55 y aproximadamente 85 por ciento en peso en función del peso total de los sólidos de resina de la composición de formación de película.

Tal como se ha mencionado anteriormente, la composición de formación de película de soporte acuoso de la presente invención incluye además (b) un agente de reticulación que tiene al menos dos grupos funcionales que son reactivos con los grupos funcionales del aglutinante polimérico a(a). Entre los agentes de reticulación adecuados se incluyen aminoplastos, poliisocianatos, poliácidos, anhídridos y mezclas de ellos. Las resinas de aminoplasto adecuadas se basan en los productos de adición de formaldehído con una sustancia que lleva un grupo amino- o amida. Los productos de condensación obtenidos de la reacción de alcoholes y formaldehído con melamina, urea o benzoguanamina son los

más comunes y preferibles aquí. Si bien el aldehído empleado es con la mayor frecuencia formaldehído, se pueden obtener otros productos de condensación similares a partir de otros aldehídos, como acetaldehído, crotonaldehído, acroleína, benzaldehído, furfural, glioxal y similares.

Se pueden utilizar también los productos de condensación de otras aminas y amidas, como por ejemplo, condensados de aldehído de triazinas, diazinas, triazoles, guanadinas, guanaminas y derivados sustituidos con alquilo y arilo de dichos compuestos, incluyendo ureas sustituidas con alquilo y arilo y melaminas sustituidas con alquilo y arilo. Entre los ejemplos no limitativos de dichos compuestos se incluyen N,N'-dimetil urea, benzourea, diciandiamida, formaguanamina, acetoguanamina, glucolurilo, amelina, 3,5-diaminotriazol, triaminopirimidina, 2-mercapto-4,6-diaminopirimidina y carbamoíl triacinas de la fórmula $C_3N_3(NHCOXR)_3$ en la que X es nitrógeno, oxígeno o carbono, y R es un grupo alquilo inferior que tiene de uno a doce átomos de carbono o mezclas de grupos alquilo inferior, como metilo, etilo, propilo, butilo, n-octilo y 2-etilhexilo. Dichos compuestos y su preparación se describen en detalle en la patente EE.UU. N° 5.084.541, que se incorpora en el presente documento como referencia.

Las resinas de aminoplasto contienen preferiblemente metilol o grupos alquilol similares y, en la mayoría de los casos, al menos una porción de estos grupos alquilol están eterificados por reacción con un alcohol. Se puede emplear cualquier alcohol monohidroxílico para este propósito, incluyendo metanol, etanol, propanol, butanol, pentanol, hexanol, heptanol, así como un alcohol bencílico y otros alcoholes aromáticos, alcoholes cíclicos como ciclohexanol, monoéteres de glicoles y alcoholes sustituidos con halógeno y otros alcoholes sustituidos como 3-cloropropanol y butoxietanol. Las resinas de aminoplasto preferibles están parcialmente alquiladas con metanol o butanol.

Los agentes de reticulación de poliisocianato se pueden preparar a partir de diversos materiales con contenido en isocianato. Con la mayor frecuencia, el poliisocianato es un poliisocianato bloqueado. Entre los ejemplos de poliisocianatos adecuados se incluyen trímeros preparados a partir de los siguientes diisocianatos; diisocianato de tolueno, 4,4'-metilen-bis(isocianato de ciclohexilo), diisocianato de isoforona, una mezcla isomérica de diisocianato de 2,2,4,4'-trimetil hexametileno, diisocianato de 1,6-hexametileno, diisocianato de tetrametil xilileno, y diisocianato de 4,4'-difenilmetileno. Por otra parte, se pueden utilizar los prepolímeros de poliisocianato bloqueado de varios polialcoholes como, por ejemplo, poliéster polialcoholes. Entre los ejemplos de agentes de bloqueado adecuados se incluyen los materiales que desbloquearían a temperaturas elevadas, como por ejemplo alcoholes alifáticos inferiores incluyendo metanol, oximas, como metil etil cetoxima, lactamas como caprolactama y pirazoles como 3,5-dimetil pirazol.

Entre los ejemplos de ácidos policarboxílicos que son adecuados para su uso como agente de reticulación en la composición de formación de película curable acuosa de la presente invención se incluyen los descritos en la patente EE.UU. n° 4.681.811, en la columna 6, línea 45 a columna 9, línea 54. Entre los polianhídridos adecuados se incluyen los descritos en la patente EE.UU. N° 4.798.746, en la columna 10, líneas 16-50, y en la patente EE.UU. N° 4.732.790, en la columna 3 líneas 41-57.

Generalmente, el agente de reticulación (b) está presente en una cantidad comprendida entre aproximadamente 1 y aproximadamente 45 por ciento en peso basado en el peso total de los sólidos de resina de la composición de formación de película, típicamente de aproximadamente 10 a aproximadamente 45 por ciento en peso y, más frecuentemente de aproximadamente 15 a aproximadamente 45 por ciento en peso.

En un modo de realización de la invención, la composición de formación de película de la invención comprende al menos una dispersión acuosa termoestable que contiene micropartículas poliméricas como componente (a) que tiene una funcionalidad adaptada para reaccionar con un agente de reticulación. En particular, los componentes (a) y (b) son sustancialmente hidrófobos y se preparan como una dispersión acuosa que comprende micropartículas poliméricas, preparadas por mezclado de los componentes (a) y (b) en combinación en condiciones de alta cizalla antes o de manera simultánea a la incorporación del agente de control de flujo (c). La composición de formación de película es capaz de formar una película generalmente continua a temperatura ambiente.

Tal como se utiliza aquí, el término "dispersión" significa que las micropartículas son capaces de distribuirse en todo el agua como partículas finamente divididas, como por ejemplo en un látex. Consultar Condensed Chemical Dictionary de Hawley (12ª ed, 1993) en la página 435, que se incorpora en el presente documento como referencia. La uniformidad de la dispersión se puede aumentar por adición de agentes de humectación, dispersión o emulsificación (agentes tensioactivos), que se explicarán más adelante.

Las micropartículas poliméricas se preparan mezclando en condiciones de alta cizalla (a) al menos un aglutinante polimérico sustancialmente hidrofobo que tiene grupos funcionales reactivos, como por ejemplo grupos con función ácido; y (b) al menos un agente de reticulación hidrófobo que contiene grupos funcionales reactivos con los grupos funcionales del aglutinante polimérico (a). Tal como se utiliza aquí, la expresión "con función ácido" significa que el aglutinante polimérico (a) contiene grupos que pueden dar hasta un protón a una base en una reacción química; una sustancia que es capaz de reaccionar con una base para formar una sal; o un compuesto que produce iones hidronio, H_3O^+ , en solución acuosa. Consultar el Hawley en la página 15 y K. Whitten y cols., General Chemistry, (1981) en la página 192.

El término "sustancialmente hidrófobo" tal como se utiliza aquí significa que el material así descrito es esencialmente no compatible con agua, o no tiene afinidad para agua, y/o no es capaz de disolverse en agua empleando los medios de mezclado convencionales. Es decir, tras el mezclado de la muestra del material con un componente orgánico

y agua, una mayoría del material se encuentra en la fase orgánica y se observa una fase acuosa separada. Consultar el Condensed Chemical Dictionary de Hawley (12ª ed. 1993) en la página 618.

Típicamente, el índice de acidez del aglutinante polimérico hidrófobo (a) es por debajo de 50, frecuentemente el índice de acidez es por debajo de 25, más frecuentemente oscila entre 10 y 20. La cantidad de funcionalidad ácido en una resina se puede medir según el índice de acidez. Tal como se utiliza aquí y en las reivindicaciones, "índice de acidez" se refiere al número de miligramos de KOH por gramo (mg KOH/g) del sólido requerido para neutralizar la funcionalidad ácido de la resina. Para que el polímero hidrófobo sea sustancialmente hidrófobo, el polímero hidrófobo no debe contener suficiente funcionalidad ácida o iónica como para dar cabida a que formen dispersiones estables en el agua utilizando las técnicas de dispersión convencionales. Asimismo, debe entenderse que en el caso de que el índice de acidez del polímero hidrófobo sea aproximadamente 0, se puede utilizar un agente tensioactivo adecuado para dispersar de manera estable el polímero en medios acuosos aplicando técnicas de alta tensión. Los agentes tensioactivos aniónicos, catiónicos y no iónicos son adecuados para su uso en las dispersiones acuosas de la presente invención, prefiriéndose los agentes tensioactivos aniónicos. Entre los ejemplos no limitativos de agentes tensioactivos aniónicos adecuados se incluyen sal dimetiletanolamina de ácido dodecilbencenosulfónico, dioctilsulfosuccinato sódico, sales de sulfato de nonilfenol etoxiladas y dodecilbenceno sulfonato sódico. También se pueden utilizar agentes tensioactivos poliméricos. Los agentes tensioactivos que se han descrito están presentes típicamente en la dispersión en una cantidad inferior a 2 por ciento en peso, preferiblemente inferior a 1 por ciento en peso, en función del peso total de los sólidos de resina presentes en la dispersión.

Los polímeros hidrófobos que tienen índices de acidez bajos se pueden considerar como dispersables en agua si contienen otros componentes hidrófilos como, por ejemplo, grupos hidroxilo o grupos poli(óxido de etileno), en una cantidad suficiente como para llevar a efecto la dispersabilidad del polímero en medios acuosos. No obstante, debe entenderse que para los propósitos de la presente invención, dichos polímeros no se consideran como sustancialmente hidrófobos si son dispersables en agua, independientemente de su índice de acidez.

El aglutinante polimérico sustancialmente hidrófobo (a) puede consistir en un polímero acrílico preparado utilizando los monómeros que se han descrito.

En un modo de realización en particular, se forma previamente el aglutinante polimérico (a) y después se combina con el agente de reticulación hidrófobo (b) que se explica con mayor detalle a continuación, y se añade al medio acuoso para formar una mezcla de pre-emulsión. Generalmente, se añade un agente neutralizante a la mezcla de agente de reticulación/polímero antes de combinarla con el medio acuoso para facilitar la dispersión. Alternativamente, se forma el aglutinante polimérico (a) por polimerización iniciada por radicales libres en presencia del agente de reticulación hidrófobo (b). Debe entenderse que cuando se prepara el aglutinante polimérico (a) en presencia del agente de reticulación hidrófobo (b), el producto de reacción final se considera como de igual composición, características y propiedades físicas que si se formara previamente en las condiciones de polimerización de radicales libres convencionales.

Los métodos adecuados para la homo- y copolimerización de monómeros etilénicamente insaturados y/o otros monómeros polimerizables por adición y polímeros pre-formados son muy conocidos entre las personas especializadas en la técnica de los polímeros y no se considera necesaria una mayor explicación a la vista de la presente descripción. Por ejemplo, se puede llevar a cabo la polimerización de los monómeros etilénicamente insaturados en una solución de disolvente orgánico o acuosa en masa como xileno, metil isobutil cetona y acetato de n-butilo, en emulsión, o en una dispersión acuosa. Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology, vol. 1 (1963) en la página 305. La polimerización se puede llevar a efecto por medio de un sistema iniciador adecuado, que incluye típicamente los iniciadores de radicales libres, como por ejemplo peróxido de benzoilo o azobisisobutironitrilo. Se puede controlar el peso molecular seleccionando el disolvente o el medio de polimerización, la concentración de iniciador o monómero, la temperatura y el uso de agentes de transferencia de cadena. Si se requiere mayor información, dichos métodos de polimerización se describen en Kirk-Othmer, vol. 1 en las páginas 203-205, 259-297 y 305-307.

El peso molecular de media en número del aglutinante polimérico hidrófobo pre-formado (a) puede oscilar entre aproximadamente 500 y aproximadamente 100.000, preferiblemente entre aproximadamente 1.000 y aproximadamente 10.000. A no ser que se indique de otra forma, los pesos moleculares, tal como se utilizan aquí y en las reivindicaciones, se expresan como pesos moleculares de media en número según se determina por cromatografía de permeación de gel utilizando poliestireno como patrón.

La temperatura de transición vítrea (T_g) del aglutinante polimérico hidrófobo (a) es típicamente inferior a 100°C, a menudo inferior a 50°C, más frecuentemente inferior a 35°C, incluso más frecuentemente inferior a 30°C, siendo sobre todo frecuente inferior a 25°C. La T_g del aglutinante polimérico hidrófobo (a) es típicamente al menos -50°C, frecuentemente al menos -25°C, más frecuentemente al menos -20°C, más frecuentemente incluso al menos -10°C, siendo sobre todo frecuente al menos 0°C. La T_g del aglutinante polimérico hidrófobo (a) puede oscilar entre cualquier combinación de estos valores incluyendo los valores citados.

Las micropartículas también comprenden al menos un agente de reticulación hidrófobo (b) que contiene grupos funcionales reactivos con los grupos funcionales del aglutinante polimérico hidrófobo (a). La selección de los agentes de reticulación hidrófobos adecuados para su uso en las dispersiones termoestables de la presente invención depende de los grupos funcionales reactivos asociados con el componente (a).

ES 2 290 444 T3

Entre los agentes de reticulación hidrófobos adecuados se incluyen los antes descritos. Si se desea, se pueden utilizar mezclas de agentes de reticulación hidrófobos.

5 Tal como se ha mencionado antes, la dispersión de las micropartículas poliméricas se prepara mezclando los componentes (a) y (b) que se han descrito en condiciones de alta cizalla. Tal como se utiliza aquí, la expresión “condiciones de alta cizalla” pretende incluir no solamente las técnicas de alta tensión, como por ejemplo técnicas de atrapamiento líquido-líquido que se describen con más detalle más adelante, sino también cizalla a alta velocidad con medios mecánicos. Debe entenderse que, si se desea, se puede utilizar cualquier modo de aplicación de tensión a la mezcla de pre-emulsificación siempre y cuando se aplique una tensión suficiente para conseguir la distribución del tamaño de partícula necesario.

10 Generalmente, se prepara la dispersión del siguiente modo. Se mezclan el aglutinante polimérico hidrófobo (a) y el agente de reticulación hidrófobo (b) y, si se desea, otros ingredientes como agentes neutralizantes, agentes tensioactivos externos, catalizadores, aditivos de flujo y similares, con agua, con agitación, para formar una mezcla de pre-emulsión aceite en agua semi-estable. Se puede añadir el componente (c) a la pre-emulsión en este punto. Si bien se puede estabilizar la mezcla de pre-emulsión utilizando agentes tensioactivos externos, para los fines de la presente invención no se prefiere. A continuación, se somete la mezcla de pre-emulsión a una tensión suficiente como para llevar a efecto la formación de micropartículas poliméricas de un tamaño de partícula uniformemente fino; a continuación, se eliminan los disolventes orgánicos residuales azeotrópicamente por destilación a presión reducida, a baja temperatura (es decir, menos de 40°C) para producir una dispersión estable, sin disolvente, sustancialmente orgánica de las micropartículas poliméricas.

20 Para la presente solicitud, el aglutinante polimérico sustancialmente hidrófobo (a) (o los monómeros etilénicamente insaturados utilizados para preparar el aglutinante polimérico (a)) junto con el agente de reticulación hidrófobo (b) se denominan componente orgánico. El componente orgánico comprende generalmente también otras especies orgánicas.

30 Las dispersiones de este modo de realización de la presente invención se preparan típicamente como emulsiones aceite en agua. Es decir, el medio acuoso proporciona la fase continua en la que se suspenden las micropartículas poliméricas como fase orgánica.

El medio acuoso consiste generalmente exclusivamente en agua. No obstante, para ciertos sistemas de polímero, puede ser deseable incluir también una cantidad menor de un disolvente orgánico inerte que pueda favorecer la reducción de la viscosidad del polímero que se va a dispersar. Típicamente, la cantidad de disolvente orgánico presente en la dispersión acuosa de la presente invención es inferior a un 20 por ciento en peso, normalmente inferior a 5 por ciento en peso, siendo sobre todo frecuente inferior a 2 por ciento en peso en función del peso total de la dispersión. Por ejemplo, si la fase orgánica tiene una viscosidad de Brookfield superior a 1000 centipoises a 25°C o una viscosidad W Gardner-Holdt, se puede utilizar algún disolvente. Entre los ejemplos de disolventes adecuados que se pueden incorporar en el componente orgánico se incluyen xilileno, metil isobutil cetona y acetato de n-butilo.

40 Tal como se ha mencionado anteriormente, preferiblemente, se somete la mezcla a una tensión apropiada mediante el uso de un emulsionador MICROFLUIDIZER® que está distribuido en el comercio por Microfluidics Corporation in Newton, Massachusetts. El emulsionador de atrapamiento a alta presión MICROFLUIDIZER® se describe en detalle en la patente EE.UU. N° 4.533.254. El aparato consiste en una bomba de alta presión (hasta aproximadamente $1,4 \times 10^5$ kPa (20.000 psi)) y una cámara de interacción en la que tiene lugar la emulsificación. La bomba fuerza la mezcla de reactivos hacia el medio acuoso en la cámara donde se divide en al menos dos corrientes que pasan a una velocidad muy alta a través de al menos dos ranuras y se aplastan para formar partículas pequeñas. Por lo general, la mezcla de pre-emulsión pasa a través del emulsionador a una presión comprendida entre aproximadamente $3,5 \times 10^4$ y aproximadamente 1×10^5 kPa (5.000 y 15.000 psi). Los múltiples pasos pueden tener como resultado tamaños de partícula medios más reducidos y un intervalo más estrecho para la distribución del tamaño de partícula. Cuando se utiliza el emulsionador MICROFLUIDIZER® que se ha mencionado, se aplica la tensión por atrapamiento líquido-líquido según se ha descrito. Tal como se ha mencionado anteriormente, se pueden emplear otros modos de aplicación de tensión a la mezcla en pre-emulsificación siempre y cuando se aplique una tensión suficiente para conseguir la distribución del tamaño de partícula necesaria. Por ejemplo, una manera alternativa de aplicar tensión sería el uso de energía ultrasónica.

55 La tensión se describe como fuerza por unidad de superficie. Si bien los mecanismos exactos según los cuales funciona el emulsionador MICROFLUIDIZER® en la mezcla de pre-emulsificación para formar partículas no se comprende del todo, se lanza la teoría de que se ejerce la tensión de más de una manera. Se cree que una de las maneras en las que se ejerce la tensión es por cizalla; es decir, la fuerza es tal que se mueve una capa o plano paralelo a un plano en paralelo adyacente. La tensión también se puede ejercer desde todos los lados como una tensión de compresión en volumen. En este caso, la tensión se podría ejercer sin ninguna cizalla. Una manera más de producir tensión intensa es por cavitación. La cavitación tiene lugar cuando la presión dentro del líquido se reduce lo suficiente como para causar vaporización. La formación y aplastamiento de las burbujas de vapor tiene lugar de forma violenta al cabo de un breve período de tiempo y produce tensión intensa. Si bien no se pretende establecer ninguna teoría en particular, se cree que tanto la cizalla como la cavitación contribuyen a producir la tensión que forma partículas de la mezcla en pre-emulsificación.

Tal como se ha explicado anteriormente, el aglutinante polimérico sustancialmente hidrófobo (a) puede prepararse alternativamente en presencia del agente de reticulación hidrófobo (b). Si se emplea este método, se combinan típicamente los monómeros etilénicamente insaturados polimerizables utilizados para preparar el aglutinante polimérico hidrófobo (a) y el agente de reticulación hidrófobo (b) con un agente tensioactivo y se mezclan con un medio acuoso para formar una mezcla de pre-emulsión. El agente de control de flujo (c) puede estar presente o no en la pre-emulsión. La mezcla de pre-emulsión se somete después a condiciones de alta tensión tal como se ha descrito para formar micropartículas. Las especies polimerizables dentro de cada partícula se polimerizan a continuación en condiciones suficientes como para producir micropartículas poliméricas que se dispersan establemente en el medio acuoso.

Típicamente, está presente un agente tensioactivo o dispersante para estabilizar la dispersión. Normalmente el agente tensioactivo está presente cuando se mezcla el componente orgánico antes citado en el medio acuoso antes de la formación de las micropartículas. Alternativamente, se puede introducir el agente tensioactivo en el medio inmediatamente después de que se hayan formado las micropartículas. No obstante, el agente tensioactivo puede constituir una importante parte del proceso de formación de partícula y a menudo necesario para conseguir la estabilidad de dispersión necesaria. El agente tensioactivo se puede utilizar también para prevenir que las partículas emulsionadas formen aglomerados.

Los agentes tensioactivos aniónicos, catiónicos y no iónicos como los que se han descrito anteriormente son adecuados para su uso en las dispersiones acuosas de la presente invención, prefiriéndose los agentes tensioactivos aniónicos. También son útiles para su uso aquí otros materiales conocidos entre las personas especializadas en la técnica. Generalmente, se utilizan agentes tensioactivos tanto aniónicos como no iónicos en combinación y la cantidad del tensioactivo oscila entre aproximadamente 1 por ciento y aproximadamente 10 por ciento, preferiblemente menos de 2 por ciento, basándose el porcentaje en el total de sólidos.

Para llevar a cabo la polimerización de los monómeros etilénicamente insaturados en presencia del agente de reticulación hidrófobo, normalmente está presente un iniciador de radicales libres. Se pueden utilizar tanto iniciadores hidrosolubles como óleo solubles. Entre los ejemplos de iniciadores hidrosolubles se incluyen peroxidisulfato de amonio, peroxidisulfato potásico y peróxido de hidrógeno. Entre los iniciadores óleosolubles se incluyen hidroperóxido de t-butilo, peróxido de dilauro y 2,2'-azobis(isobutironitrilo). Generalmente, la reacción se lleva a cabo a una temperatura comprendida entre 20°C y 80°C. La polimerización se puede llevar a cabo en un proceso continuo o discontinuo. La duración de tiempo necesaria para llevar a cabo la polimerización puede oscilar entre 10 minutos y 6 horas. Los procesos a través de los cuales se pueden formar las micropartículas poliméricas se describen en detalle en la patente EE.UU. N° 5.071.904.

Una vez que se han formado las micropartículas, y se ha completado el proceso de polimerización, el producto resultante es una dispersión estable de micropartículas poliméricas en un medio acuoso que puede contener algún disolvente orgánico. Típicamente, se elimina el disolvente orgánico por destilación a presión reducida, a una temperatura inferior a 40°C. El producto final es una dispersión estable, sustancialmente libre de disolvente orgánico, comprendiendo cada micropartícula tanto el aglutinante polimérico sustancialmente hidrófobo (a) como el agente tensioactivo sustancialmente hidrófobo (2). "Dispersado establemente" significa que las micropartículas poliméricas no se depositan ni se coagulan ni flocculan al estar en reposo. Tal como se ha señalado anteriormente, un aspecto muy importante de las dispersiones de micropartículas poliméricas es que el tamaño de partícula es uniformemente reducido. Generalmente, las micropartículas tienen un diámetro medio de aproximadamente 0,01 micrómetros a aproximadamente 10 micrómetros. Preferiblemente, el diámetro medio de las partículas después de la polimerización oscila entre aproximadamente 0,05 micrómetros y aproximadamente 0,5 micrómetros. El tamaño de partícula puede medirse con un analizador del tamaño de partícula, como por ejemplo un instrumento Coulter N4 distribuido en el comercio por Coulter.

La composición de formación de película de la presente invención comprende una dispersión acuosa de micropartículas poliméricas, la composición de formación de película puede comprender además uno o más agentes de reticulación hidrófilos que se adaptan para reaccionar con los grupos funcionales de las micropartículas poliméricas para proporcionar un curado adicional de la composición de formación de película. Entre los ejemplos no limitativos de agentes de reticulación adecuados se incluyen poliisocianatos bloqueados y resinas de aminoplasto, tal como se han descrito de manera general anteriormente, que están hidrofílicamente modificadas o adaptadas de otra forma para ser solubles en agua o dispersables en agua. El agente de reticulación hidrófilo o la mezcla de agentes de reticulación utilizados en la composición de formación de película depende de la funcionalidad asociada con las micropartículas poliméricas. Con mayor frecuencia, las micropartículas poliméricas son hidroxilo y/o carbamato funcionales y el agente de reticulación hidrófilo, cuando se emplea, es un aminoplasto o polisocianato bloqueado modificado hidrofílicamente.

Un poliisocianato bloqueado hidrofílicamente adecuado para su uso como agente de reticulación hidrófilo es un isocianurato hidrofílicamente modificado bloqueado con 3,5-dimetil pirazol de diisocianato de 1,6-hexametileno que se distribuye en el comercio como BI 7986 de Baxenden Chemicals Ltd. en Lancashire, Inglaterra. Entre los ejemplos de resinas de aminoplasto adecuadas se incluyen las que contienen metilol o grupos alquilol similares, habiéndose eterificado una porción de ellos por reacción con un alcohol inferior, preferiblemente metanol, para proporcionar una resina de aminoplasto soluble/dispersable en agua, como por ejemplo, la resina de aminoplasto metilada parcialmente CYMEL-385, que se distribuye en el comercio por Cytec Industries, Inc. Los agentes de reticulación hidrófilos preferibles incluyen poliisocianatos bloqueados hidrofílicamente modificados.

ES 2 290 444 T3

Cuando se emplea, el agente de reticulación hidrófilo está presente típicamente en la composición de formación de película en una cantidad de hasta al menos 10 por ciento en peso, frecuentemente entre al menos 10 y al menos 20 por ciento en peso, siendo más frecuente entre al menos 20 y al menos 30 por ciento en peso en función del peso total de sólidos de resina en la composición de formación de película. El agente de reticulación hidrófilo también está presente típicamente en la composición de formación de película en una cantidad comprendida entre menos de 70 y menos de 60 por ciento en peso, con frecuencia entre menos de 60 y menos de 50 por ciento en peso, siendo más frecuente entre menos de 50 y menos de 40 por ciento en peso, en función del peso total de los sólidos de resina de la composición de formación de película. El agente de reticulación hidrófilo puede estar presente en la composición de formación de película en una cantidad comprendida entre cualquier combinación de estos valores incluyendo los intervalos citados.

Las composiciones de formación de película acuosas curables de la presente invención comprenden además un agente de control de flujo de copolímero (c).

Tal como se utiliza aquí, se pretende que el término "copolímero" incluya un copolímero de síntesis así como residuos de iniciadores, catalizadores y otros elementos que participen en la síntesis del copolímero, pero que no se incorporen en él covalentemente. Típicamente, se mezclan o se combinan dichos residuos y otros elementos considerados como parte de la composición de copolímero con el copolímero de manera que tienden a permanecer con el copolímero cuando se transfiere de un recipiente a otro o de un medio de disolvente o dispersión a otro.

Tal como se utiliza aquí, la expresión "sustancialmente libre" sirve para indicar que está presente un material como impureza accidental. Es decir, el material no se añade de forma intencionada a la composición indicada, pero puede estar presente a niveles menores o que no conllevan consecuencias ya que es arrastrado como impureza como parte de un componente de la composición pretendido.

Los términos "monómero donador" y "monómero aceptor" se utilizan a lo largo de la presente solicitud. En lo que respecta a la presente invención, el término "monómero donador" se refiere a monómeros que tienen un grupo etilénicamente insaturado polimerizable que tiene una densidad de electrones relativamente alta en el enlace etilénico doble, y el término "monómero aceptor" se refiere a monómeros que tienen un grupo etilénicamente insaturado polimerizable que tiene una densidad de electrones relativamente baja en el enlace etilénico doble. Este concepto ha sido cuantificado hasta cierto punto por el esquema Q-e de Alfrey-Price (Robert Z. Greenley, Polymer Handbook, 4ª edición, Brandrup, Immergut and Gulke, editores, Wiley & Sons, Nueva York, N.Y. pp. 309-319 (1999)). Todos los valores e aquí citados son los que aparecen en el Manual de Polímeros a no ser que se indique de otra forma.

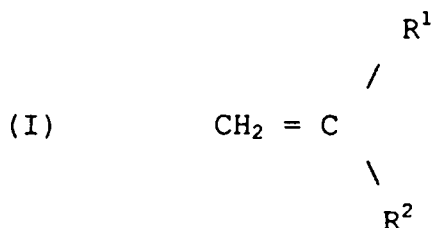
En el esquema Q-e, Q refleja la reactividad de un monómero y e representa la polaridad de un monómero, que indica la densidad de electrones de un grupo etilénicamente insaturado polimerizable de monómero. Un valor positivo para e indica que el monómero tiene una densidad de electrones relativamente baja y es un monómero aceptor, como es el caso de anhídrido maleico, que tiene un valor e de 3,69. Un valor bajo o negativo para e indica que un monómero tiene una densidad de electrones relativamente alta y que es un monómero donador, como es el caso de éter vinil etílico, que tiene un valor e de -1,80.

Tal como se utiliza aquí, "monómero aceptor fuerte" incluye los monómeros con un valor e superior a 2,0. El término "monómero aceptor suave" se refiere a los monómeros que tienen un valor e superior a 0,5 hasta los monómeros que tienen un valor e de 2,0 inclusive. En contraposición, el término "monómero donador fuerte" incluye los monómeros que tienen un valor e inferior a -1,5, y el término "monómero donador suave" incluye los monómeros con un valor e de menos de 0,5 hasta los que tienen un valor e -1,5.

En el copolímero del componente (c) al menos un 30% en moles, en muchos casos al menos 40% en moles, típicamente al menos 50% en moles, en algunos casos al menos 60% en moles y en otros casos al menos 75% moles de radicales del polímero se derivan de secuencias alternantes de pares monómero donador - monómero aceptor, que tienen unidades de radical de monómero alternantes de estructura:



en la que DM representa un radical de un monómero donador y AM representa un radical de un monómero aceptor. El copolímero puede ser un copolímero alternante al 100% de DM y AM. De manera más particular, al menos un 15% en moles del copolímero comprende un monómero donador que tiene la siguiente estructura (I):



en la que R^1 es un alquilo de C_1 a C_4 lineal o ramificado, R^2 es uno o más entre metilo, alquilo de C_1 a C_{20} lineal, cíclico o ramificado, alquenilo, arilo, alcarilo o aralquilo. Asimismo, en un modo de realización en particular, al menos un 15% en moles del copolímero incluye un monómero acrílico como monómero aceptor.

- 5 El copolímero lleva incorporado una porción sustancial de radicales alternos de un monómero donador suave tal como queda descrito por la estructura I y un monómero aceptor suave, que es un monómero acrílico. En la tabla 2 se muestra una lista no limitativa de valores e publicados para los monómeros que se pueden incluir como monómeros descritos por la estructura I.

10

TABLA 2

Valores e Alfrey-Price para monómeros seleccionados

15	Monómero	valor e
	Monómeros de estructura I	
	Isobutileno	-1,20 ¹
20	Diisobutileno	0,49 ²
	Monómeros acrílicos	
	Ácido acrílico	0,88 ¹
25	Acrilamida	0,54 ¹
	Acrilonitrilo	1,23 ¹
	Acrilato de metilo	0,64 ¹
30	Acrilato de etilo	0,55 ¹
	Acrilato de butilo	0,85 ¹
35	Acrilato de bencilo	1,13 ¹
	Acrilato de glicidilo	1,28 ¹
	¹ Polymer Handbook, 4ª edición (1999)	
40	² Rzaev y cols., Eur. Polym. J. vol. 24, N° 7 pp. 981-985 (1998)	

- 45 En un modo de realización en particular, el componente de copolímero (c) está sustancialmente libre de radicales de monómero maleato y radicales de monómero fumarato, que tienen típicamente valores e superiores a 2,0. Estos tipos de monómeros multifuncionales proporcionan demasiados grupos funcionales para el copolímero. Esto puede crear problemas, por ejemplo, en recubrimientos en los que la composición termoestable puede tener una vida en almacenamiento corta debido a la naturaleza abiertamente funcional del copolímero.

- 50 Por otra parte, el componente de copolímero presente (c) está típicamente sustancialmente libre de metales de transición y ácidos de Lewis que, tal como se ha señalado ya, se han utilizado en la técnica anterior para producir copolímeros atenuantes de monómeros donadores suaves y monómeros aceptores suaves. La presente invención no utiliza adjuntos de metal de transición o ácido de Lewis para preparar el copolímero (c) y, por lo tanto, no han de ser eliminados tras la polimerización, y las composiciones de copolímero resultantes no adolecerán de los inconvenientes inherentes a los que contienen metales de transición o ácidos de Lewis.

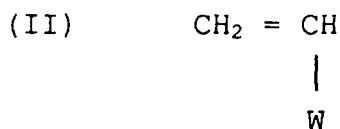
- Se puede utilizar cualquier monómero donador adecuado para preparar el copolímero (c) utilizado en la composición de formación de película de la presente invención. Los monómeros donadores adecuados que se pueden utilizar incluyen monómeros donadores fuertes y, más frecuentemente monómeros donadores suaves. Los copolímeros presentes incluirán un monómero donador suave descrito por la estructura I, como isobutileno, diisobutileno, dipenteno e isoprenol, y puede incluir adicionalmente otros monómeros donadores suaves adecuados. El monómero donador de estructura I puede tener grupos funcionales. Por ejemplo, el grupo R^2 del monómero donador de estructura I puede incluir uno o más grupos funcionales como hidroxí, epoxí, ácido carboxílico, éter, carbamato y amida.

- 65 El monómero donador suave de estructura I está presente en la composición de copolímero a un nivel de al menos 15% en moles, en algunos casos al menos 25% en moles, típicamente, al menos 30% en moles y, en algunos casos, al menos 35% en moles. El monómero donador suave de estructura I está presente en la composición de copolímero

en un nivel de hasta 50% en moles, en algunos casos hasta 47,5% en moles, típicamente hasta 45% en moles y en algunos casos hasta 40% en moles. El nivel de monómero donador suave de estructura I utilizado se determina según las propiedades que se vayan a incorporar en la composición de copolímero. Los radicales del monómero donador suave de estructura I pueden estar presentes en la composición de copolímero en cualquier intervalo de los valores citados incluyendo los citados.

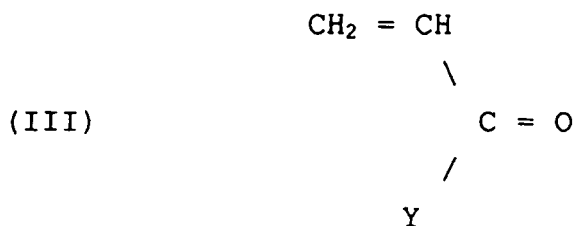
Entre otros monómeros donadores adecuados que se pueden utilizar en el copolímero del componente (c) se incluyen, sin limitarse sólo a ellos etileno, buteno, estireno, estirenos sustituidos, metil estireno, éteres vinílicos, ésteres vinílicos, vinil piridinas, divinil benceno, vinil naftaleno y divinil naftaleno. Entre los ésteres vinílicos se incluyen ésteres vinílicos de ácidos carboxílicos, entre los que se incluyen sin limitarse sólo a ellos acetato de vinilo, butirato de vinilo, 3,4-dimetoxibenzoato de vinilo y benzoato de vinilo. El uso de otros monómeros donadores es opcional, cuando están presentes otros monómeros donadores, están presentes a un nivel de al menos 0,01% en moles de la composición de copolímero, frecuentemente al menos 0,1% en moles, típicamente al menos 1% en moles y, en algunos casos, al menos 2% en moles. Los otros monómeros donadores pueden estar presentes en hasta un 25% en moles, en algunos casos hasta 20% en moles, típicamente hasta 10% en moles y, en algunos casos hasta 5% en moles. El nivel de los otros monómeros donadores utilizados se determina según las propiedades que se incorporan en la composición de copolímero. Los radicales de los otros monómeros donadores pueden estar presentes en la composición de copolímero en cualquier intervalo de los valores citados, incluyendo los citados.

El copolímero (c) incluye monómeros aceptores como parte de las unidades monómero donador - monómero aceptor alternantes a lo largo de la cadena de copolímero. Se puede utilizar cualquier monómero aceptor adecuado. Debe entenderse que los monómeros aceptores tal como se utilizan en la preparación del copolímero no han de construirse como ácidos de Lewis, cuyo uso como catalizadores no es deseable en la presente invención, tal como se ha explicado antes. Entre los monómeros aceptores adecuados se incluyen monómeros aceptores fuertes y monómeros aceptores suaves. Una clase no limitativa de monómeros aceptores adecuados son los descritos por la estructura (II):



en la que W se selecciona del grupo que consiste en -CN, -X y -C(=O)-Y, seleccionándose Y del grupo que consiste en -NR³₂, -O-R⁵-O-C(=O)-NR³₂ y -OR⁴, R³ se selecciona del grupo que consiste en H, alquilo de C₁-C₂₀ lineal o ramificado y alquilol de C₁-C₂₀ lineal o ramificado, R⁴ se selecciona del grupo que consiste en H, poli(óxido de etileno), poli(óxido de propileno), alquilo de C₁-C₂₀ lineal o ramificado, alquilol, arilo, alcarilo y aralquilo, fluoroalquilo de C₁-C₂₀ lineal o ramificado, fluoroarilo y fluoroaralquilo, un radical polisilioxano, R⁵ es un grupo de unión alquilo de C₁-C₂₀ lineal o ramificado divalente, y X es un haluro.

Una clase de monómeros aceptores suaves que se incluye en la composición de copolímero son monómeros aceptores acrílicos. Entre los monómeros aceptores acrílicos adecuados se incluyen los que presentan la estructura (III):



en la que Y se selecciona del grupo que consiste en -NR³₂, -O-R⁵-O-C(=O)-NR³₂ y -OR⁴, R³ se selecciona del grupo que consiste en H, alquilo de C₁-C₂₀ lineal o ramificado y alquilol de C₁-C₂₀ lineal o ramificado, R⁴ se selecciona del grupo que consiste en H, poli(óxido de etileno), poli(óxido de propileno), alquilo de C₁-C₂₀ lineal o ramificado, alquilol, arilo y aralquilo, fluoroalquilo de C₁-C₂₀ lineal o ramificado, fluoroarilo y fluoroaralquilo, un radical polisilioxano, R⁵ es un grupo de unión alquilo de C₁-C₂₀ lineal o ramificado divalente. Un tipo particularmente útil de monómeros aceptores acrílicos es el constituido por los descritos por la estructura III en la que Y incluye al menos un grupo funcional seleccionado entre hidroxilo, amida, oxazolona, aceto acetato, isocianato bloqueado, carbamato y amina. Los grupos Y pueden convertirse a los grupos sal seleccionados entre sal de ácido carboxílico, sal de amina, amonio cuaternizado, fosfonio cuaternizado y sulfonio ternario.

Entre los ejemplos de monómeros aceptores adecuados que se pueden utilizar en el componente (c) de la presente invención se incluyen, sin limitarse sólo a ellos, acrilato de hidroxietilo, acrilato de hidroxipropilo, acrilato de 4-hidroxibutilo, ácido acrílico, acrilato de metilo, acrilato de etilo, acrilato de butilo, acrilato de isobutilo, acrilato de isobornilo, acrilato de glicidilo, acrilato de dimetilaminoetilo, acrilamida, acrilato de perfluorometil etilo, acrilato de perfluoro etilo, acrilato de perfluoro butil etilo, acrilato de trifluorometil bencilo, perfluoro alquil etilo, polidimetil-

siloxano terminado en acriloxialquilo, tris(trimetilsiloxi silano) de acriloxialquilo, óxido de polietileno terminado en trimetilsiloxi de acriloxialquilo, clorotrifluoro etileno, acrilato de glicidilo, acrilato de 2-etilhexilo y n-butoxi metil acrilamida.

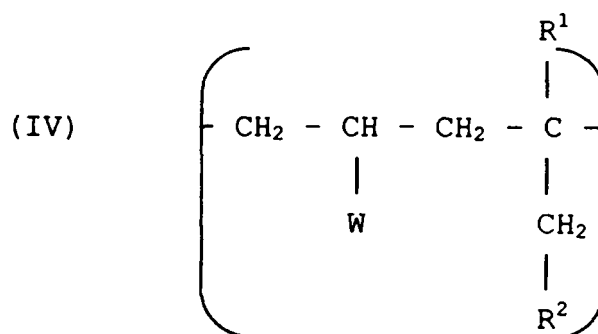
Los monómeros aceptores acrílicos de estructura III están presentes típicamente en la composición de copolímero en un nivel de al menos 15% en moles, en algunos casos al menos 25% en moles, frecuentemente al menos 30% en moles y, en algunos casos, al menos 35% en moles. Los monómeros aceptores acrílicos de estructura III están presentes en la composición de copolímero en un nivel de hasta 50% en moles, en algunos casos hasta 47,5% en moles, frecuentemente hasta 45% en moles y en algunos casos hasta 40% en moles. El nivel de monómeros aceptores acrílicos de estructura III utilizados se determina según las propiedades que se vayan a incorporar en la composición de copolímero. Los radicales de los monómeros aceptores acrílicos de estructura III pueden estar presentes en la composición de copolímero en cualquier intervalo de los valores citados incluyendo los valores citados.

Otros monómeros aceptores suaves adecuados que se pueden utilizar en el componente (c) de la presente invención incluyen, sin limitarse sólo a ellos, acrilonitrilo, metacrilonitrilo, haluros de vinilo, ácido crotonico, sulfonatos de vinil alquilo y acroleína. Los haluros de vinilo incluyen, sin limitarse sólo a ellos cloruro de vinilo y fluoruro de vinilideno. El uso de otros monómeros aceptores suaves es opcional, cuando están presentes otros monómeros aceptores suaves, están presentes a un nivel de al menos 0,01% en moles de la composición de copolímero, frecuentemente al menos 0,1% en moles, típicamente al menos 1% en moles y, en algunos casos, al menos 2% en moles. Los otros monómeros aceptores pueden estar presentes en hasta un 35% en moles, en algunos casos hasta 25% en moles, típicamente hasta un 15% en moles y, en algunos casos, hasta 10% en moles. El nivel de otros monómeros aceptores utilizados se determina según las propiedades que se vayan a incorporar en la composición de copolímero. Los radicales de otros monómeros aceptores pueden estar presentes en la composición de copolímero en cualquier intervalo de los valores citados, incluyendo los valores citados.

El copolímero (c) tiene un peso molecular de al menos 250, en muchos casos al menos 500, típicamente al menos 1000, y en algunos casos al menos 2000. El copolímero puede tener un peso molecular de hasta 1.000.000, en muchos casos hasta 500.000, típicamente hasta 100.000 y en algunos casos hasta 50.000. Determinadas aplicaciones requerirán que el peso molecular del copolímero presente no exceda 25.000, en algunos casos, que no exceda 20.000 y, en determinados casos que no exceda 16.000. El peso molecular del copolímero se selecciona en función de las propiedades que se vayan a incorporar en la composición de copolímero. El peso molecular del copolímero puede variar en cualquier intervalo de los valores citados, incluyendo los valores citados.

El índice de polidispersidad (PDI) del copolímero no siempre es crítico. El índice de polidispersidad del copolímero es normalmente menos de 4, en muchos casos menos de 3,5, típicamente menos de 3,0; y en algunos casos menos de 2,5. Tal como se utiliza aquí y en las reivindicaciones, el "índice de polidispersidad" se determina a partir de la siguiente ecuación: (Peso molecular de peso medio (Pm)/peso molecular de media en número (Mn)). Un polímero monodisperso tiene un PDI de 1,0. Por otra parte, tal como se utilizan aquí, Mn y PM se determinan por cromatografía de permeación de gel utilizando patrones de poliestireno.

En un modo de realización de la composición de copolímero de la presente invención, las secuencias alternantes de los pares monómero donador - monómero aceptor son radicales que tienen la estructura alternante IV:



en la que R^1 , R^2 y W se definen como en el caso anterior. Un modo de realización particularmente preferible es aquel en el que los radicales de monómero que contienen el grupo W se derivan de uno o más monómeros acrílicos y los radicales de monómero que contienen los grupos R^1 y R^2 se derivan de diisobutileno y/o isobutileno. Las composiciones de copolímero utilizadas en la composición de formación de película de la presente invención pueden incluir otros monómeros etilénicamente insaturados polimerizables.

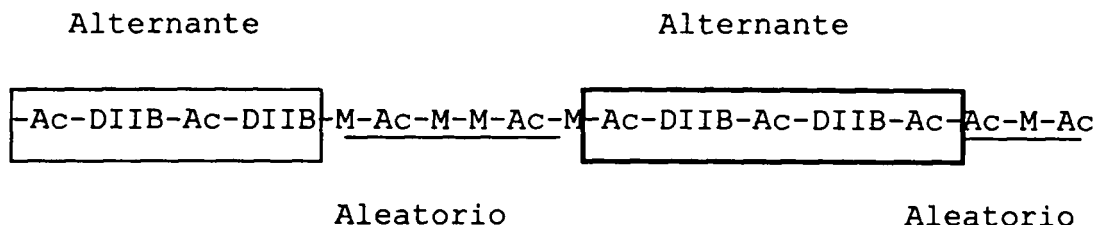
La composición de copolímero puede llevar incorporados todos los radicales de monómero en una arquitectura alternante. Un ejemplo no limitativo de un segmento de copolímero que tiene arquitectura alternante al 100% de diisobutileno (DIIB) y un monómero acrílico (Ac) es el que se muestra con la estructura V:



(V)

No obstante, en la mayoría de los casos, el copolímero contendrá segmentos alternantes y segmentos aleatorios tal como se muestra mediante la estructura VI. un copolímero de DIIB, Ac y otros monómeros, M:

(VI)



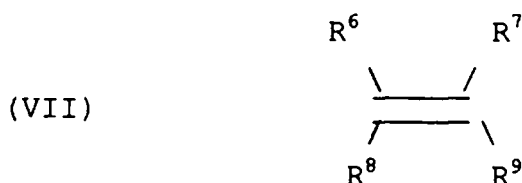
La estructura VI presenta un modo de realización en el que el copolímero puede incluir segmentos alternantes tal como se muestra en las cajas y segmentos aleatorios tal como se muestra en los segmentos subrayados.

Los segmentos aleatorios del copolímero pueden contener radicales de monómero donador o aceptor que no se han incorporado en la composición de copolímero a través de una arquitectura alternante. Los segmentos aleatorios de la composición de copolímero pueden incluir además radicales de otros monómeros etilénicamente insaturados. Tal como se ha citado anteriormente, se pretende que todas las referencias a segmentos de polímero derivados de secuencias alternantes de pares de monómero donador - monómero aceptor incluyan segmentos de radicales de monómero como los que se muestran en las cajas de la estructura VI.

Los otros monómeros etilénicamente insaturados incluyen cualquier monómero adecuado no categorizado tradicionalmente, por ser un monómero aceptor o un monómero donador.

Los otros monómeros etilénicamente insaturados, radical M de estructura VI, se derivan de al menos un monómero polimerizable por radicales etilénicamente insaturado. Tal como se utiliza aquí y en las reivindicaciones, se pretende que “monómero polimerizable por radicales etilénicamente insaturado” y los términos similares incluya monómeros de vinilo, monómeros alifáticos, olefinas y otros monómeros etilénicamente insaturados que se pueden polimerizar por radicales y que no están clasificados como monómeros donadores o monómeros aceptores.

Las clases de monómeros de vinilo de los que se puede derivar M incluyen, sin limitarse sólo a ellos, radicales de monómero derivados de monómeros de fórmula general VII:



en la que R⁶, R⁷, y R⁹ se seleccionan independientemente del grupo que consiste en H, CF₃, alquilo lineal o ramificado de 1 a 20 átomos de carbono, arilo, alqueno lineal o ramificado insaturado o alquino de 2 a 10 átomos de carbono, alqueno lineal o ramificado insaturado de 2 a 6 átomos de carbono sustituido con un halógeno, cicloalquilo de C₃-C₈, heterociclo y fenilo; R⁸ se selecciona del grupo que consiste en H, alquilo de C₁-C₆, y COOR¹⁵, seleccionándose R¹⁵ del grupo que consiste en H, un metal alcalino, un grupo alquilo de C₁-C₆, glicidilo y arilo.

Entre los ejemplos específicos de metacrilatos de alquilo que tienen de 1 a 20 átomos de carbono en el grupo alquilo del que se puede derivar el radical M se incluyen, sin limitarse a ellos, metacrilato de metilo, metacrilato de etilo, metacrilato de n-propilo, metacrilato de isopropilo, metacrilato de butilo, metacrilato de isobutilo, metacrilato de terc-butilo, metacrilato de 2-etilhexilo, metacrilato de laurilo, metacrilato de isobornilo, metacrilato de ciclohexilo, metacrilato de 3,3,5-trimetilciclohexilo así como metacrilatos funcionales como metacrilatos de hidroxialquilo, metacrilatos con función oxirano, y metacrilatos con función ácido carboxílico.

Los radicales M también se pueden seleccionar entre monómeros que tienen más de un grupo metacrilato, como por ejemplo anhídrido metacrílico y bis(metacrilato) de dietilen glicol.

Tal como se utiliza aquí y en las reivindicaciones, se entiende por “monómero(s) acrílico(s)” monómeros que contienen funcionalidad alílica sustituidos o sin sustituir, es decir, uno o más radicales representados por la siguiente fórmula general VIII.



en la que R^{10} es hidrógeno, halógeno, o un grupo alquilo de C_1 - C_4 . Más comúnmente R^{10} es hidrógeno o metilo y en consecuencia la fórmula general VII representa el radical (met)alilo sin sustituir, que abarca tanto radicales alilo como metalilo. Entre los ejemplos de monómeros alílicos se incluyen, sin limitarse sólo a ellos, alcohol (met)alílico; éteres (met)alílicos, como éter metil (met)alílico, ésteres alílicos de ácidos carboxílicos, como acetato de (met)alilo, butirato de (met)alilo, 3,4-dimetoxi-benzoato de (met)alilo y benzoato de (met)alilo.

La composición de copolímero utilizada como componente (c) en la composición de formación de película de la presente invención se prepara a través de un método que incluye las etapas de (a) proporcionar una composición de monómero donador que comprende uno o más monómeros donadores de estructura (I) y (b) añadiendo una composición de monómero etilénicamente insaturado que comprende uno o más monómeros aceptores. En un modo de realización de la presente invención, la composición de monómero etilénicamente insaturado incluye monómeros de estructura III. La composición de monómero etilénicamente insaturado se añade a la composición de monómero donador en presencia de un iniciador de polimerización de radicales libres en un recipiente de reacción adecuado. Las soluciones de monómero y la composición de copolímero resultante están preferiblemente sustancialmente libres de monómeros de tipo maleato, monómeros de tipo fumarato, ácidos de Lewis y metales de transición.

En un modo de realización de la presente invención, el monómero de estructura I está presente en un exceso molar en función de la cantidad de monómero aceptor acrílico. Se puede utilizar cualquier cantidad en exceso de monómero de estructura I en la presente invención con el fin de estimular la formación de la arquitectura alternante deseada. La cantidad en exceso de monómero de estructura I puede ser al menos 10% en moles, en algunos casos hasta 25% en moles, típicamente hasta 50% en moles y, en algunos casos, hasta 100% en moles, en función de la cantidad de monómero aceptor acrílico. Cuando el exceso molar del monómero de estructura I es demasiado alto, el proceso no puede ser económico a escala comercial.

En otro modo de realización más de la presente invención, el monómero aceptor acrílico está presente en el copolímero en una cantidad de al menos 15% en moles, en algunos casos 17,5% en moles, típicamente al menos 20% en moles y, en algunos casos 25% en moles del total de la composición combinada de monómero donador y la composición de monómero etilénicamente insaturado. El monómero aceptor acrílico puede estar presente además en una cantidad de hasta 50% en peso, en algunos casos hasta 47,5% en moles, típicamente hasta 45% en moles y, en algunos casos hasta 40% en moles del total de la composición combinada de monómero donador y la composición de monómero etilénicamente insaturado. El nivel de monómeros aceptores acrílicos utilizado se determina según las propiedades que se vayan a incorporar en la composición de copolímero. Los monómeros aceptores acrílicos pueden estar presentes en la composición de monómero en el intervalo de los valores citados, incluyendo los valores citados.

La composición de monómero etilénicamente insaturado del método de la presente invención puede incluir otros monómeros como los descritos, así como otros monómeros designados por M y que se han descrito anteriormente. El uso de otros monómeros aceptores suaves es opcional en el método de la presente invención. Cuando están presentes otros monómeros aceptores suaves, pueden estar presentes a un nivel de al menos 0,01% en moles de la composición de copolímero, frecuentemente al menos 0,1% en moles, típicamente al menos 1% en moles y, en algunos casos, al menos 2% en moles. Los otros monómeros aceptores pueden estar presentes en hasta un 3% en moles, en algunos casos hasta 25% en moles, típicamente hasta 15% en moles y en algunos casos hasta 10% en moles. El nivel de otros monómeros aceptores utilizados se determina según las propiedades que se vayan a incorporar en la composición de copolímero. Los radicales de otros monómeros aceptores pueden estar presentes en la composición de polímero en cualquiera de los intervalos de los valores citados, incluyendo los valores citados.

El uso de otros monómeros, M es opcional. Cuando están presentes otros monómeros, están presentes a un nivel de al menos 0,01% en moles de la composición de copolímero, frecuentemente al menos 0,1% en moles, típicamente al menos 1% en moles y, en algunos casos, al menos 2% en moles. Los otros monómeros aceptores pueden estar presentes en hasta un 3% en moles, en algunos casos hasta 25% en moles, típicamente hasta 15% en moles y en algunos casos hasta 10% en moles. El nivel de otros monómeros utilizados se determina según las propiedades que se vayan a incorporar en la composición de copolímero. Los radicales de otros monómeros, M, pueden estar presentes en la composición de monómero en cualquiera de los intervalos de los valores citados, incluyendo los valores citados.

En un modo de realización de la presente invención, se utiliza un exceso de monómero de estructura I y se elimina el monómero de estructura I sin reaccionar de la composición de copolímero resultante por evaporación. La eliminación del monómero sin reaccionar se facilita típicamente por aplicación de vacío al recipiente de reacción.

Se puede utilizar cualquier iniciador de radicales libres adecuado para preparar el copolímero (c). Entre los ejemplos de iniciadores de radicales libres adecuados se incluyen, sin limitarse sólo a ellos, iniciadores de radicales libres térmicos, foto-iniciadores e iniciadores redox. Entre los ejemplos de iniciadores de radicales libres térmicos adecuados se incluyen, sin limitarse sólo a ellos, compuestos de peróxido, compuestos azo, y compuestos de persulfato.

Entre los ejemplos de iniciadores de compuestos de peróxido adecuados se incluyen, sin limitarse sólo a ellos, peróxido de hidrógeno, peróxido de metil etil cetona, peróxidos de benzoílo, peróxido de di-t-butilo, peróxido de di-t-amilo, peróxido de dicumilo, peróxidos de diacilo, peróxidos de decanoílo, peróxidos de lauroílo, peroxidicarbonatos, peroxiésteres, peróxidos de dialquilo, hidroperóxidos, peroxicetales y mezclas de ellos.

ES 2 290 444 T3

Entre los ejemplos de compuestos azo adecuados se incluyen, sin limitarse sólo a ellos 4,4'-azobis(ácido 4-cianovalérico), 1,1'-azobisciclohexanocarbonitrilo), 2,2'-azobisisobutironitrilo, dihidrocloruro de 2,2'-azobis(2-metilpropionamida), 2,2'-azobis(2-metilbutironitrilo), 2,2'-azobis(propionitrilo), 2,2'-azobis(2,4-dimetilvaleronitrilo), 2,2'-azobis(valeronitrilo), 2,2'-azobis[2-metil-N-(2-hidroxietil)propionamida], 4,4'-azobis(ácido 4-cianopentanoico), 2,2'-azobis(N,N'-dimetilenisobutiramida), dihidrocloruro de 2,2'-azobis(2-amidinopropano), dihidrocloruro de 2,2'-azobis(N,N'-dimetilenisobutiramida) y 2-(carbamoilazo)-isobutironitrilo.

En la preparación del copolímero (c), la composición de monómero etilénicamente insaturado y el iniciador de polimerización de radicales libres se añaden por separado o de manera simultánea y se mezclan con la composición de monómero donador. La composición de monómero etilénicamente insaturado y el iniciador de polimerización de radicales libres se pueden añadir a la composición de monómero donador a lo largo de un período de al menos 15 minutos, en algunos casos al menos 20 minutos, típicamente al menos 30 minutos y en algunos casos al menos 1 hora. La composición de monómero etilénicamente insaturado y el iniciador de polimerización de radicales libres se pueden añadir además a la composición de monómero donador durante un período de hasta 24 horas, en algunos casos hasta 18 horas, típicamente hasta 12 horas, y en algunos casos hasta 8 horas. El tiempo para la adición del monómero etilénicamente insaturado deberá ser el suficiente para mantener un exceso adecuado de monómero donador de estructura I sobre el monómero aceptor acrílico sin reaccionar para estimular la formación de los segmentos alternantes monómero donador - monómero aceptor. El tiempo de adición no será tan prolongado como para hacer el proceso económicamente no factible a escala comercial. El tiempo de adición puede variar entre cualquiera de los valores del intervalo citado incluyendo los valores citados.

Tras el mezclado o durante la adición y mezclado, tiene lugar la polimerización de los monómeros. El método de polimerización puede ponerse en marcha a cualquier temperatura adecuada. La temperatura adecuada para la polimerización puede ser la temperatura ambiente, al menos 50°C, en muchos casos al menos 60°C, típicamente al menos 75°C y, en algunos casos al menos 100°C. La temperatura adecuada puede describirse además como 300°C, en muchos casos hasta 275°C, típicamente hasta 250°C y, en algunos casos hasta 225°C. La temperatura es típicamente la suficiente para estimular una buena reactividad de los monómeros y los iniciadores empleados. No obstante, la volatilidad de los monómeros y las presiones parciales correspondientes crean un límite superior práctico en la temperatura determinado por el índice de presión del recipiente de reacción. La temperatura de polimerización puede variar dentro de cualquier intervalo de los valores citados, incluyendo los valores citados.

La polimerización puede ponerse en marcha a cualquier presión adecuada. Una presión adecuada para el método de la presente invención puede ser la ambiente, al menos 1 psi (0,60 atm), en muchos casos al menos 5 psi (0,34 atm), típicamente, al menos 15 psi (1,020 atm) y, en algunos casos al menos 20 psi (1,36 atm). Las presiones adecuadas para la polimerización pueden describirse además como 200 psi (13,60 atm), en muchos casos 175 psi (11,9 atm), típicamente hasta 150 psi (10,20 atm), y en algunos casos hasta 125 psi (8,50 atm). La presión es típicamente lo suficientemente alta como para mantener los monómeros e iniciadores en fase líquida. Las presiones empleadas tienen un límite superior práctico que se basa en el índice de presión del recipiente de reacción empleado. La presión durante la polimerización puede variar dentro de cualquier intervalo de los valores citados, incluyendo los valores citados.

El copolímero que resulta se puede utilizar como material de partida para la preparación de otros polímeros utilizando transformaciones del grupo funcional a través de métodos conocidos en la técnica. Los grupos funcionales que se pueden introducir a través de estos métodos incluyen ácido carboxílico, sal carboxilato, amina, sal amina, amonio cuaternizado, sal sulfonio, sal fosfato, epoxi, hidroxilo, amida, oxazolina, acetoacetato, isocianato, carbamato, tioéter y sulfuro.

Por ejemplo, un copolímero que comprende acrilato de metilo contendrá grupos carboximetoxi. Los grupos carboximetoxi se pueden hidrolizar en grupos carboxilo o se pueden transesterificar con un alcohol para formar el éster del alcohol correspondiente. Utilizando amoniaco, se puede convertir el copolímero de acrilato de metilo mencionado a la amida, o utilizando una amina primaria o secundaria, se puede convertir a la amida N-sustituida correspondiente. De manera similar, utilizando una diamina como etilen diamina, se puede convertir el copolímero mencionado del método de la presente invención a una N-aminoetilamida, o con etanolamina, a una N-hidroxietilamida. La funcionalidad N-aminoetilamida se puede convertir además a una oxazolina por deshidratación. La N-aminoetilamida se puede hacer reaccionar además con un carbonato, como carbonato de propileno para producir el copolímero con función uretano correspondiente. Estas transformaciones se pueden llevar a cabo para convertir todos los grupos carbometoxi o se pueden llevar a cabo en parte, dejando algunos grupos carbometoxi intactos.

Se pueden introducir grupos epoxi en el copolímero (c) directamente utilizando acrilato de glicidilo en la preparación de copolímero o indirectamente por transformación del grupo funcional. Un ejemplo de método indirecto consiste en oxidar la insaturación residual del copolímero a grupos epoxi utilizando un perácido, como por ejemplo ácido peroxiacético. Alternativamente, se puede preparar un copolímero con función carboxilo por hidrólisis, tal como se ha escrito antes, tratar el copolímero con función carboxi con epoclorohidrina, después álcali, para producir el copolímero con función epoxi. Estas transformaciones se pueden llevar a cabo de manera exhaustiva o parcial. El copolímero con función epoxi resultante puede hacerse reaccionar después con los reactivos con contenido en hidrógeno activo apropiado para formar alcoholes, aminas o sulfuros.

Se pueden introducir grupos hidroxilo directamente utilizando un monómero con función hidroxilo, como acrilato de hidroxietilo, en el copolímero o se pueden introducir por transformación del grupo funcional. Al tratar el copolímero

con función carboxilo que se ha descrito con un epoxi, es posible producir un polímero con función hidroxilo. Entre los epoxis adecuados se incluyen, sin limitarse sólo a ellos, óxido de etileno, óxido de propileno, óxido de butileno y neodecanoato de glicidilo.

5 Los monómeros con función hidroxilo son particularmente preferibles para la preparación del copolímero. Si bien no se pretende establecer una teoría, se cree que la funcionalidad hidroxilo del copolímero, en particular, funcionalidad hidroxilo primaria, contribuye al control del pandeo y a una mejor nivelación en la composición de formación de película curable de la presente invención tras la aplicación al sustrato.

10 Los copolímeros con función hidroxilo que se han descrito se pueden hacer reaccionar además para formar otros copolímeros. Por ejemplo, se puede tratar un copolímero que contiene grupos hidroxietilo con un agente de carbamoi-lación como carbamato de metilo, para producir el copolímero con función carbamato correspondiente. Con diceteno o acetoacetato de t-butilo, se pueden convertir también los grupos hidroxilo a ésteres acetoacetato.

15 También se pueden producir copolímeros con función isocianato. Los copolímeros que contienen dos o más grupos hidroxilo pueden tratarse con un diisocianato, como diisocianato de isoforona, para producir polímeros con función isocianato. Los copolímeros con función amina primaria, que se han descrito, pueden fosgenarse para producir fun-cionalidad isocianato.

20 Se puede incorporar la funcionalidad iónica en el copolímero (c) a través de cualquier medio conocido en la técnica. Se pueden introducir grupos carboxilato por hidrólisis de los grupos éster del copolímero seguido de la reacción con una base. Se pueden introducir sales de amina preparando el copolímero de la presente invención con un acrilato con función amina, como por ejemplo acrilato de dimetilaminoetilo, seguido de la protonación de los grupos amino con un ácido. Se pueden introducir también sales amina por reacción de un copolímero con función glicidilo con amoniaco o
25 una amina con contenido en hidrógeno activo seguido de la protonación con ácido. Se pueden introducir grupos con función amonio cuaternario o grupos sulfonio ternario en el copolímero por tratamiento de un copolímero con función epoxi del método de la presente invención con una amina terciaria o sulfuro, respectivamente, en presencia de un ácido prótico.

30 Generalmente, el copolímero (c) está presente en una cantidad comprendida entre aproximadamente 0,5 y aproxi-madamente 10 por ciento en peso en función del peso total de los sólidos de resina de la composición de formación de película, típicamente entre aproximadamente 1 y aproximadamente 10 por ciento en peso y, más frecuentemente, de aproximadamente 2,5 a aproximadamente 10 por ciento en peso.

35 La composición curable de la presente invención puede contener opcionalmente aditivos como ceras, para mejorar las propiedades de deslizamiento del recubrimiento curado, aditivos desgasificantes, como benzoína, resina adyuvante para modificar y optimizar las propiedades de recubrimiento, antioxidantes y agentes de absorción de luz UV. Entre los ejemplos de antioxidantes y agentes de absorción ultravioleta UV útiles se incluyen los distribuidos en el comercio por Ciba Specialty Chemicals con la marca registrada IRGANOX y TINUVIN. Estos aditivos opcionales, cuando se
40 utilizan, están presentes típicamente en hasta un 20 por ciento en peso, en función del peso total de los sólidos de resina de la composición curable.

Sin pretender limitarse a un conjunto de grupos funcionales, existen varios ejemplos de grupos funcionales co-reactivos que se pueden utilizar en la composición de formación de película curable de la presente invención. Los
45 grupos funcionales del primer componente (a) pueden consistir, sin limitarse sólo a ellos, epoxi u oxirano, ácido carboxílico, hidroxilo, amida, oxazolona, aceto acetato, isocianato, metilol, metilol éter o carbamato. El componente de reticulación (b) tiene al menos dos grupos funcionales que son co-reactivos con los grupos funcionales del primer reactivo y pueden consistir, sin limitarse sólo a ellos, epoxi u oxirano, ácido carboxílico, hidroxilo, isocianato, isocianato rematado, amina, metilol, metilol éter y beta-hidroxilo alquilamida.

50 La composición de formación de película de la presente invención se utiliza preferiblemente como una capa trans-parente en una composición de recubrimiento compuesta de varios componentes, como por ejemplo el sistema de recubrimiento "color más transparente", que incluye al menos una capa base pigmentada o con color y al menos una capa superior transparente. En este modo de realización, la composición de formación de película transparente puede
55 incluir una composición acuosa según la presente invención.

La composición de formación de película de la capa base en el sistema color más transparente puede consistir en cualquiera de las composiciones útiles en aplicaciones de recubrimiento, en particular aplicaciones para automóviles. La composición de formación de película de la capa base comprende un aglutinante resinoso y un pigmento que actúan
60 como colorante. Los aglutinantes resinosos particularmente útiles son polímeros acrílicos, poliésteres, incluyendo alquidos y poliuretano. Los polímeros preparados utilizando polimerización de radicales por transferencia atómica también pueden utilizarse como aglutinantes resinosos en la capa base.

Las composiciones de la capa base pueden ir soportadas en disolvente o en agua. Las capas base de soporte acuoso
65 en las composiciones de color más transparente se describen en la patente EE.UU. n.º 4.403.003, y las composiciones resinosas utilizadas para preparar estas capas base se pueden utilizar en la práctica de la presente invención. Asimismo, se pueden utilizar poliuretanos de soporte acuoso como los que se preparan con arreglo a la patente EE.UU. n.º

ES 2 290 444 T3

4.147.679 como algtinante resinoso de la capa base. Asimismo, se pueden utilizar como la capa base recubrimientos de soporte acuoso como los descritos en la patente EE.UU. N° 5.071.904.

La capa base contiene pigmentos para dar color. Entre los pigmentos adecuados se incluyen los antes citados. En general el pigmento se incorpora en la composicin de recubrimiento en cantidades de aproximadamente 1 a 80 por ciento en peso en funcin del peso de los slidos de resina. Se emplea pigmento metlico en cantidades de aproximadamente 0,5 a 25 por ciento en peso en funcin del peso de los slidos de recubrimiento.

Si se desea, la composicin de recubrimiento base puede contener otros materiales adicionales conocidos en la tcnica de la formulacin de recubrimientos de superficies, incluyendo los que se han descrito anteriormente. Estos materiales pueden constituir hasta un 40 por ciento en peso del peso total de la composicin de recubrimiento.

Las composiciones de recubrimiento base pueden aplicarse a varios sustratos a los que se adhieren a travs de medios convencionales, pero con mayor frecuencia se aplican por rociado. Se pueden utilizar las tcnicas de rociado y el equipo para el pulverizado neumtico y el rociado electrosttico habituales, as como mtodos tanto manuales como automticos.

Durante la aplicacin de la composicin de la capa base sobre el sustrato, se forma una capa base sobre el sustrato. Tpicamente, el grosor de la capa base ser de aproximadamente 0,01 a 5 mils (0,254 a 127 mirmetros), preferiblemente de 0,1 a 2 mils (2,54 a 50,8 micrmetros) de grosor.

Tras la aplicacin de la capa base sobre el sustrato, se forma una pelcula sobre la superficie del sustrato eliminado el disolvente de la pelcula de la capa base por calentamiento o con un perodo de secado al aire suficiente como para asegurar que se puede aplicar la capa transparente sobre la capa base sin que aquella disuelva la composicin de la capa base, pero por otra parte, sin llegar a curar completamente la capa base. Se pueden aplicar ms de una capa base y varias capas transparentes para conseguir un aspecto ptimo. Normalmente, entre las capas, se acondiciona la capa que se ha aplicado anteriormente.

Se puede aplicar la composicin de la capa superior transparente sobre el sustrato revestido base a travs de cualquiera de las tcnicas de recubrimiento convencionales, como aplicacin con brocha, rociado, inmersin o flujo, si bien son preferibles las aplicaciones por rociado ya que se consigue un brillo superior. Se puede aplicar cualquiera de las tcnicas de rociado, como por ejemplo rociado por aire comprimido, o rociado electrosttico y a travs de mtodos tanto manuales como automticos.

Tras la aplicacin de la composicin de la capa transparente sobre la capa base, se puede calentar el sustrato revestido para curar la de recubrimiento. En la operacin de curado, se eliminan los disolventes y se reticulan los materiales de formacin de pelcula de la composicin. El calentamiento o la operacin de curado se lleva a cabo normalmente a una temperatura dentro del intervalo comprendido entre al menos la temperatura ambiente (en el caso de agentes de reticulacin sin poliisocianato) a 350°F (ambiente a 177°C) pero, si es necesario, se pueden emplear temperaturas ms bajas o ms altas segn sea necesario para activar los mecanismos de reticulacin.

La composicin de formacin de pelcula acuosa de la presente invencin presenta una mejor resistencia al pandeo cuando se aplica sobre sustratos orientados en vertical, as como una mejor resistencia al abombado en comparacin con las composiciones de formacin de pelcula convencionales que no contienen el componente de copolmero (c).

La presente invencin se describe de manera ms particular con los siguientes ejemplos. A no ser que se especifique de otro modo, todas las partes y porcentajes son en peso.

(Tabla pasa a pgina siguiente)

ES 2 290 444 T3

Ejemplos A y B

Los ejemplos A y B ilustran la preparación de copolímeros que contienen isobutileno o diisobutileno con arreglo a la presente invención. Se combinaron los reactivos tal como se describe a continuación:

Ejemplo N°		A	B
Carga #1	Alcohol isobutílico	0	500 g
	Isobutileno	0	550 g
	Diisobutileno	1000 g	0
Carga#2	Peróxido de Di-t-amilo	60	50
	Diisobutileno	120	0
Carga#3	Acrilato de butilo	1200	1200
	Ácido acrílico	80	80
	Acrilato de hidroxietilo	720	720
% Sólidos		83%	83% peso
GPC	Pm	8317	12856
	Mn	2293	4274
	Pm/Mn	3,6	3,00

Para preparar el copolímero del ejemplo A, se añadió la carga #1 al recipiente de reacción equipado con un agitador, un termopar y una entrada de nitrógeno. Se selló el recipiente, se colocó la solución bajo una atmósfera de nitrógeno y se calentó a 150°C. Se añadió la carga #2 al recipiente de reacción a lo largo de 2,5 horas. 15 minutos después de iniciar la carga #2, se pusieron en marcha las cargas #3 y #4 durante un período de 2 horas. Durante los períodos de adición, se mantuvo la temperatura del reactor a entre 140 y 160°C y se variaron las presiones entre 5 psi (0,34 atm) y 62 psi (4,21 atm). Una vez completada la carga #2, se mantuvo la mezcla de reacción 2 horas a 150°C. Se determinaron los sólidos manteniendo una muestra a 110°C durante una hora y calculando la pérdida de peso. Se determinó el peso molecular por cromatografía de permeación de gel utilizando patrones de poliestireno. Se determinó el peso equivalente en COOH por valoración con KOH metanoico 0,1N y se observó que era 2604 gramos/COOH en los sólidos procesados.

Para preparar el copolímero del ejemplo B. Se añadió la carga #1 a un recipiente de reacción equipado con un agitador, un termopar y una entrada de nitrógeno. Se selló el recipiente, se colocó la solución bajo una atmósfera de nitrógeno y se calentó a 150°C. Se añadió la carga #2 al recipiente de reacción durante 2,5 horas. 15 minutos después de iniciar la carga #2, se pusieron en marcha las cargas #3 y #4 durante un período de 2 horas. Durante los períodos de adición, se mantuvo la temperatura del reactor a entre 140 y 160°C y se variaron las presiones entre 405 psi (27,55 atm) y 360 psi (24,49 atm). Una vez completada la carga #2, se mantuvo la mezcla de reacción 2 horas a 140 y 160°C. Se determinaron los sólidos manteniendo una muestra a 110°C durante una hora y calculando la pérdida de peso. Se determinó el peso molecular por cromatografía de permeación de gel utilizando patrones de poliestireno. Se determinó el peso equivalente en COOH por valoración con KOH metanoico 0,1N y se observó que era 2611 gramos/COOH en los sólidos procesados.

ES 2 290 444 T3

Ejemplo C

En este ejemplo se ilustra la preparación de un látex acrílico para su utilización como aglutinante resinoso en composiciones de formación de película,

CARGA #1 EN MATRAZ DE FONDO REDONDO	
Copolímero acrílico ¹	288,37
TrixeneDP 9B/1504® ²	37,25
Metilisobutil cetona	6,69
CARGA #2 A MATRAZ	
TINUVIN® 400 ³	6,34
TINUVIN® 123 ⁴	2,17
BYK® -390 ⁵	2,61
POLIACRILATO DE BUTILO	1,30
DILAURATO DE DIBUTIL ESTAÑO	0,59
DIMETIL ETANOLAMINA	3,27
SURFYNOL® 2502 ⁷	1,83
CARGA #3 A EMBUDO DE ADICIÓN	
MIBK	6,69
CARGA #4 A MATRAZ DE 12 LITROS	
DMEA	0,82
AGUA DESIONIZADA	376,24
CARGA #5	
AGUA DESIONIZADA	12,45
	746,61
CARGA#6 A MATRAZ DE 12 LITROS ANTES DE DEPURACIÓN AL VACÍO	
FOAM KILL® 649 ⁸	0,12
CARGA #7 A MATRAZ SEGÚN NECESIDAD	
FOAM KIL® 649	0,08

ES 2 290 444 T3

Notas:

¹ Copolímero preparado a partir de metacrilato de hidroxietilo, acrilato de 2-etilhexilo, estireno, ácido acrílico, CARDURA E (ésteres glicídicos de mezclas de ácidos carboxílicos alifáticos terciarios, disponibles en el comercio por Shell Chemical Company) en una relación en peso de 19,90:10,15:30,30:11,00:28,65, un 64 por ciento en peso de sólidos en metil isobutil cetona.

² Isocianurato de 1,6-hexametilendiisocianato bloqueado con 3,5-dimetil pirazol, a un 70% en sólidos en metil isobutil cetona, distribuida por Baxenden Chemicals Limited, Inglaterra.

³ Disponible por Ciba-Geigy Corporation

⁴ Estabilizante de luz de amina terciaria estéricamente impedida distribuida por Cibay Geigy Corporation

⁵ Distriubuido por BYK Chemie USA

⁶ Distribuido como una solución al 60% de sólidos de DuPont

⁷ Agente tensioactivo de alcohol acetilénico distribuido por Air Products and Chemicals Co.

⁸ Hidrocarburo alifático, distribuido por Crucible Chemical

Se añadieron las cargas #1 y #2 al matraz de reacción en orden y se mezclaron hasta quedar homogéneas. Se calentó la carga #4 por separado a 25°C a 350 rpm. Se añadió la mezcla de la carga #1 y #2 a la carga #4 durante 1 hora. Cuando se hubo completado la adición, se añadió la carga #3 como enjuague al matraz y se mantuvo la mezcla al menos 30 minutos. Se pasó la mezcla a través de una homogeneizadora Microfluidizer® (distribuido por Microfluidics Corporation) a 11,500 psi (0,78 atm) con enfriamiento con agua. Se continuó con la carga #5 como un enjuague a través de la homogeneizadora y se preparó toda la mezcla para la destilación total. A continuación se añadió la carga #6 al lote con agitación (350 rpm). Se comenzó un barrido con nitrógeno, seguido de vacío a 450-550 mmHg. Se calentó el lote a 40°C, aumentando la temperatura según fue necesario (max 60°C). Se aumentó lentamente el vacío según fue necesario; > 100 mm Hg, utilizando N₂ para controlar la espuma.

Se añadió agua desionizada según fue necesario para ajustar los sólidos a 46,0±1,5%. Se enfrió el producto de reacción a <40°C, a continuación, se filtró a través de una bolsa de filtro de 5 micrómetros (con manguito). La dispersión resultante tenía un contenido en sólidos de resina de aproximadamente 46%, un pH de 8,7, y un tamaño de partícula de aproximadamente 1600 Angstroms.

Ejemplos 1 a 10

Los ejemplos 1 a 10 sirven para ilustrar la preparación de composiciones de formación de película curables. Los ejemplos 1 a 6 son controles y no contienen copolímeros de monómeros de tipo isobutileno. Los ejemplos 2 a 5 ilustran la preparación de composiciones de formación de película curables en los que se utilizan niveles en aumento de copolímeros con contenido en diisobutileno de acuerdo con la presente invención. Los ejemplos 7 a 10 ilustran la preparación de composiciones de formación de película curables en las que se utilizan niveles en aumento de copolímeros que contienen isobutileno de acuerdo con la presente invención.

Se combinaron los ingredientes tal como se describe a continuación:

(Tabla pasa a página siguiente)

ES 2 290 444 T3

Ejemplo		1 Control	2 aditivo 2,5%	3 Aditivo 5,0%	4 Aditivo 7,5%	5 Aditivo 10%
	% Sólidos resina	RS/TW*	RS/TW	RS/TW	RS/TW	RS/TW
Látex acrílico de ej. C ¹	44,5	80/179,8	--	--	--	
Latex acrílico de ej. C ²	49,0	--	77,5/158,2	75/153,1	72,5/147,9	70/142,9
Copolímero ej. A	83,2	--	2,5/3,0	5,0/6,0	7,5/9,0	10/12,0
Tensioactivo Dynol® 604 ³	100	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5
Monoisobutirato de 2,2,4-trimetil-1,3-pentanodiol		6	6	6	6	6,0
Isobutanol		8	8	8	8	8,0
Alcohol isoestearílico		2,0	2,0	2,0	2,0	2,0
Cymel®327 ⁴ /Aerosil®200 ⁵	90	20,4/22,6	20,4/22,6	20,4/22,6	20,4/22,6	20,4/22,6
DDBSA/DMA	37	0,2/0,542	0,2/0,542	0,2/0,542	0,2/0,542	0,2/0,542
Borchi-gel® LW44 Espesante ⁶	22	1,2	2	2	3	3,5
Agua		--	18,74	21	24	26,1
Viscosidad, seg ⁷		30,0	30,0	29,0	31,0	32,0

* RS/TW: El primer número registrado es el peso en sólidos de resina del ingrediente que se añade a la formulación; el segundo número registrado es el peso total del ingrediente que se añade a la formulación.

^{1,2} Látex acrílico: resina acrílica acuosa preparado como en el ejemplo C, con un contenido en sólidos de un 44,5 por ciento en peso y un 49,9 por ciento en peso, respectivamente.

³ Dynol® 604: diol acetilénico etoxilado distribuido por Air Products and Chemicals Inc.

⁴ Cymel® 327: Resina de melamina formaldehído con alto contenido en imino altamente metilada en isobutanol distribuida por Cytec Industries, Inc.

⁵ Aerosil® 200 sílice ahumada distribuida por Degussa Corporation

⁶ Borchi Gel® LW 44 distribuido por Borchers

⁷ Viscosidad medida utilizando copa #4 Din

En una primera mezcla previa, se agitaron Cymel® 327 y Arosil® 200 añadidos en una relación de 90:10 (Cymel® 327 : Aerosil® 200). A continuación, se combinó la mezcla en un molino de dispersión de pigmento (Eiger mill) para conseguir un valor Hegan de 7+. En una segunda mezcla previa, se agitaron 0,2 partes de ácido dodecibencenosulfónico al mismo tiempo que se añadía lentamente dimetiletanolamina (50% de agua desionizada). En una tercer mezcla previa, se agitaron 0,24 partes de Borchi Gel® LW 44 al mismo tiempo que se añadía agua desionizada hasta que la premezcla tuvo una consistencia uniforme.

Se colocó el látex acrílico con agitación y se añadió Dynol® 604. Se dejó en agitación la mezcla para asegurar una completa incorporación. Se añadieron los siguientes ingredientes en orden con agitación moderada: monoisobutirato de 2,2,4-trimetil-1, 3-pentanodiol, alcohol isobutílico, alcohol isoestearílico y el copolímero del ejemplo A. Se volvió a dejar en agitación la mezcla para asegurar la completa incorporación. Se añadieron los siguientes ingredientes por separado con agitación después de cada adición: agua desionizada, premezcla 1 y premezcla 2. La premezcla 3 se utilizó para ajustar la viscosidad.

ES 2 290 444 T3

Ejemplo		6 Control	7 Aditivo 2,5%	8 Aditivo 5,0%	9 Aditivo 7,5%	10 Aditivo 10%
	% Sólidos resina	RS/TW	RS/TW	RS/TW	RS/TW	RS/TW
Látex acrílico de ej. C	44,5	80/179,8	--	--	--	--
Latex acrílico de ej. C	49,0	--	77,5/158,2	75/153,1	72,5/147,9	70/142,9
Copolímero ej. A	83,2	--	2,5/3,0	5,0/6,0	7,5/9,0	10/12,0
Tensioactivo Dynol® 604	100	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5
Monoisobutirato de 2,2,4-trimetil-1,3-pentanodiol		6	6	6	6	6,0
Isobutanol		8	8	8	8	8,0
Alcohol isoestearílico		2,0	2,0	2,0	2,0	2,0
Cymel®327/Aerosil®200	90	20,4/22,6	20,4/22,6	20,4/22,6	20,4/22,6	20,4/22,6
DDBSA/DMA	37	0,2/0,542	0,2/0,542	0,2/0,542	0,2/0,542	0,2/0,542
Borchi gel® LW44 Espesante	22	1,2	2	2	3	3,5
Agua		--	18.74	21	24	26,1
Viscosidad, seg		30,0	30,0	29,0	31,0	32,0

Se aplicaron las composiciones de formación de película de los ejemplos 1-10 sobre dos juegos por separado de paneles de sustrato de acero revestido base e imprimado para realizar las pruebas de propiedades. Las imprimaciones utilizadas sobre el sustrato se distribuyen en el comercio por PPG Industries, Inc. y se identifican como 1177225AR y GPX05379. En uno de los juegos de paneles, la capa base utilizada sobre el sustrato se distribuye en el comercio por PPG Industries, Inc. y se identifica como EWB Silver. En un segundo juego de paneles, la capa base utilizada sobre el sustrato se distribuye en el comercio por PPG Industries, Inc. y se identifica como EWB Black. Se aplicaron por rociado en dos capas las composiciones de formación de película de los ejemplos 1-10 sobre los paneles de acero a una temperatura de aproximadamente 24°C (75°F). Se dejó un tiempo de acondicionamiento de aproximadamente 90 segundos entre las dos capas. A continuación, se dejó que se acondicionara al aire el recubrimiento resultante a 24°C (75°F) durante 10 minutos antes del horneado en dos etapas para curar las composiciones de formación de película. La primera etapa consistió en un horneado durante 10 minutos a 80°C (176°F) y la segunda etapa, en un horneado de 22 minutos a 145°C C (293°F).

Se midieron las propiedades del aspecto y físicas de los paneles revestidos tal como se describe en las siguientes pruebas. Se midió el DOI (nitidez de imagen) utilizando un medidor Dorigon II® DOI de Hunter Lab. Se midieron el brillo especular a 20° y la turbiedad con un medidor de Brillo turbiedad BYK Gardner®.

Los índices del brillo y DOI más altos indican un mejor rendimiento. Los valores de turbiedad más altos indican un mayor grado de turbiedad o falta de claridad. Se midió la uniformidad de los recubrimientos transparentes utilizando un instrumento Byk Wavescan Plus® en el que los resultados se registran como números de onda larga y onda corta y valores de tensión. Los números de onda larga y onda corta más bajos indican películas más uniformes. Los valores de tensión más altos indican también películas más uniformes. Se determinó la dureza con arreglo a ASTM D 2134.

Se determinó la claridad (L) utilizando un espectrofotómetro MacBeth Color Ee® 3000, distribuido en el comercio por Macbeth division de Kollmorgen Instruments. Se tomaron las medidas de la claridad antes y después de las pruebas de humedad y se registró también la diferencia (dL). Un valor dL más cercano a cero (positivo o negativo) indica un mejor rendimiento.

La prueba de la mancha se basa en el método de Pruebas de Resistencia química PBO 27971 de Mercedes. En las pruebas se empleó el horno de gradiente modelo 2615 de BYK Gardner®. Este horno de gradiente tiene una tempera-

ES 2 290 444 T3

tura diferencial de 1°C por elemento y un gradiente constante superior a 36°C. Tras el curado, se dejan acondicionar los paneles de prueba de acero revestidos a temperatura ambiente durante al menos 72 horas antes de la prueba.

Prueba de mancha con ácido sulfúrico

Se aplica una solución al 1% de ácido sulfúrico sobre los paneles de prueba de acero revestidos en forma de gotas de 25 microlitros utilizando una multipipeta 4780. Se aplican estas gotas dejando una distancia de un centímetro entre las gotas. Este procedimiento permite un intervalo de temperatura de aproximadamente 30°C a 74°C. Se exponen los paneles de la prueba a las gotas de ácido sulfúrico durante treinta minutos. A continuación, se eliminan por enjuagado las gotas con agua fría y se secan cuidadosamente utilizando una toalla de papel suave. Se registra la temperatura de este primer cambio observable en el panel de la prueba como la resistencia a mancha con ácido sulfúrico.

Prueba de mancha con agua

Se aplica agua desionizada como gotas de 250 microlitros utilizando una multipipeta 4780. Se aplican estas gotas dejando una distancia de dos centímetros entre las gotas. Se realiza la mancha de agua inicial con un intervalo de temperatura de 30°C a 74°C. Si no se observan cambios, entonces se repiten las pruebas a un intervalo de 60°C a 104°C. Se exponen los paneles de prueba de acero revestidos a gotas de agua durante treinta minutos. A continuación, se eliminan por enjuagado las gotas con agua fría y se seca cuidadosamente utilizando una toalla de papel suave. Se registra la temperatura del primer cambio observable en el panel de prueba como resistencia de mancha de agua.

Se midió la resistencia al rayado (defecto) de los paneles de prueba revestidos utilizando el siguiente método: se midió el brillo a 20° inicial de los paneles revestidos. Se sometieron a la prueba de rayado los paneles revestidos realizando un rayado lineal en la superficie revestida con un papel abrasivo ligero de diez frotadas dobles utilizando un aparato de pruebas de rayado AATCC Atlas®, modelo CM-5 distribuido en el comercio por Atlas Electrical Devices Company de Chicago, Illinois. El papel abrasivo utilizado consistió en láminas de papel de lija de 9 micrometros 3M 281Q WETORDRY™ PRODUCTION™, que se distribuyen en el comercio por 3M Company of St. Paul, Minnesota. A continuación, se enjuagaron los paneles con agua con secado a base de pequeños golpes de forma cuidadosa. Se midió el brillo a 20° sobre el área rayada de cada panel. El número registrado es el porcentaje del brillo inicial retenido tras la prueba de rayado, es decir, un 100% de brillo rayado X / brillo inicial. Se midió la resistencia al rayado en condiciones de intemperie (resistencia al rayado retenida) utilizando un método de prueba de rayado como el que se ha descrito después de someter los paneles de prueba sin rayar a condiciones de intemperie simuladas con exposición QUV® a bombillas de UVA-340 en una cabina de intemperie distribuida en el comercio por Q Panel Co. Se llevó a cabo la prueba del siguiente modo: se llevó a cabo un ciclo a 70°C durante 8 horas seguido de 50°C durante 4 horas (tiempo de exposición total de 100 horas). El número registrado es el porcentaje del brillo inicial retenido tras la prueba de rayado retenido, es decir 100 x brillo rayado retenido/brillo inicial.

Se determinó la resistencia a la humedad/adherencia de rayado cruzado de la película curada al sustrato al cabo de 240 horas en una cámara de humedad constante que funcionaba a 100% de humedad relativa y 37,8°C (100°F) tal como se define en ASTM 3359-B. Una valoración de 100 significa una pérdida de la adherencia completa y una valoración de 0 significa sin pérdida de adherencia.

Los resultados de las pruebas para las composiciones curadas son los que se muestran en las siguientes tablas.

(Tabla pasa a página siguiente)

ES 2 290 444 T3

TABLA 1

Ejemplo		1	2	3	4	5
Descripción		control	2,5% aditivo	5% aditivo	7,5% aditivo	10% aditivo
Sustrato: Imprimador		1177115AR				
Capa base		EWB Silver				
BC DFT, μm		13	13	13	13	13
CCDFT, μm		43	42	39	39	37
Brillo 20° inicial		99	96	93	98	97
Turbiedad inicial		289	295	318	312	313
DOI inicial		16	79	77	73	72
Exploración de onda	Onda larga	4,1	3,5	2,2	2,9	2,5
	Onda corta	18,0	17,2	13,4	14,3	13,2
	Tensión	16,7	17,1	18,1	17,4	17,7
Resistencia defectos	Brillo inicial	99	96	93	98	97
	Pelado 1	86	81	86	82	76
	Pelado 2	85	77	86	78	79
% Retención brillo		86	82	92	82	80
Dureza Koenig		127	127	121	119	116
Prueba mancha	H ₂ O DI	74	74	74	74	74
Prueba mancha	1% ácido	39-43	39	39-43	43	43
Humedad (100% 37,8°C)						
Brillo 20° Final		96	94	92	91	92
turbiedad final		165	145	186	218	235
DOI final		69	65	63	56	50
% rayado cruzado <1 h		0	0	0	0	0
L inicial		-88,16	-88,0	-88,39	-88,56	-88,76
L final		-80,74	-80,40	-82,48	-83,73	-84,57
dL (+ claro) (-oscuro)		-7,42	-7,60	-5,91	-4,83	-4,19

ES 2 290 444 T3

TABLA 2

Ejemplo		1	2	3	4	5
Descripción		control	2,5% aditivo	5% aditivo	7,5% aditivo	10% aditivo
Sustrato: Imprimador		1177115AR				
Capa base		EWB Black				
BC DFT, μm		11	11	11	11	11
CCDFT, μm		43	42	39	39	37
Brillo 20° inicial		94	92	92	92	90
Turbiedad inicial		14	14	18	17	18
DOI inicial		89	89	89	86	87
Exploración de onda	Onda larga	4,5	3,2	4,5	4,2	4,1
	Onda corta	19,0	18,5	13,9	14,7	12,8
	Tensión	16,4	17,3	16,4	16,5	16,6
Resistencia defectos	Brillo inicial	94	94	92	92	90
	Pelado 1	78	79	72	74	69
	Pelado 2	79	78	75	69	69
% Retención brillo		84	84	80	78	77
Dureza Koenig		99	101	101	98	98
Prueba mancha	H ₂ O DI	74	74	74	74	74
Prueba mancha	1% ácido	43	43	39	43	37-39
Sustrato: Imprimación		GPX05379				
Capa base		EWB Black				
Humedad (100% 37,8°C)						
Brillo 20° Final		93	91	90	89	89
turbiedad final		14	13	16	16	15
DOI final		85	85	84	82	80
% rayado cruzado <1 h		0	0	0	0	0
L inicial		-26,49	-25,33	-25,21	-25,18	-25,10
L final		-27,31	-27,05	-26,27	-26,05	-26,01
dL (+ claro) (-oscuro)		1,82	1,72	1,06	0,87	0,91

ES 2 290 444 T3

TABLA 3

Ejemplo		6	7	8	9	10
Descripción		control	2,5% aditivo	5% aditivo	7,5% aditivo	10% aditivo
Sustrato: Imprimador		1177115AR				
Capa base		EWB Silver				
BC DFT, μm		12	12	12	12	12
CCDFT, μm		38	38	37	42	37
Brillo 20° inicial		100	100	100	100	99
Turbiedad inicial		323	330	336	338	343
DOI inicial		77	76	75	80	75
Exploración de onda	Onda larga	2,4	2,6	2,6	2,5	4,3
	Onda corta	15,9	15,1	15,8	16,5	22,7
	Tensión	17,9	17,7	17,7	17,8	17,1
Resistencia defectos	Brillo inicial	100	100	100	100	99
	Pelado 1	84	88	85	86	86
	Pelado 2	80	81	83	88	88
% Retención brillo		82	85	84	87	88
Dureza Koenig		115	113	115	108	106
Prueba mancha	H ₂ O DI	74	74	74	74	74
Prueba mancha	1% ácido	48	51-55	48-51	43-48	48
Sustrato: Imprimación		1177225AR				
Capa base		EWB Silver				
Humedad (100% 37,8°C)						
Brillo 20° Final		96	94	96	95	95
turbiedad final		201	194	218	199	299
DOI final		71	68	72	75	70
% rayado cruzado <1 h		0	0	0	0	0
L inicial		-88,27	-88,49	-88,50	-88,42	-88,64
L final		-82,66	82,35	-83,47	-82,32	-83,42
dL (+ claro) (-oscuro)		-5,61	-6,14	-5,03	-6,10	-5,22

ES 2 290 444 T3

TABLA 4

Ejemplo		6	7	8	9	10
Descripción		control	2,5% aditivo	5% aditivo	7,5% aditivo	10% aditivo
Sustrato: Imprimador		1177115AR				
Capa base		EWB Black				
BC DFT, μm		12	12	12	12	12
CCDFT, μm		38	38	37	42	37
Brillo 20° inicial		93	93	93	93	92
Turbiedad inicial		14	15	14	14	14
DOI inicial		84	88	86	90	89
Exploración de onda	Onda larga	3,7	4,2	3,6	4,5	4,5
	Onda corta	16,0	14,3	14,3	16,4	15,1
	Tensión	16,9	16,4	16,9	16,4	16,3
Resistencia defectos	Brillo inicial	93	93	93	93	92
	Pelado 1	80	79	82	74	80
	Pelado 2	77	82	78	77	76
% Retención brillo		84	87	86	81	85
Dureza Koenig		94	90	95	84	86
Prueba mancha	H ₂ O DI	74	48	74	74	74
Prueba mancha	1% ácido	48	39	48	51	48
Sustrato: Imprimación		GPX05379				
Capa base		EWB Black				
Humedad (100% 37,8°C)						
Brillo 20° Final		93	92	92	90	90
turbiedad final		15	14	17	25	17
DOI final		82	85	83	81	83
% rayado cruzado <1 h		0	0	0	0	0
L inicial		-25,47	-25,43	-25,35	-25,19	-25,31
L final		-26,96	-26,63	-26,49	-26,67	-26,28
dL (+ claro) (-oscuro)		-1,49	-1,20	-1,14	-1,48	-0,97

Los datos de estas tablas indican que las composiciones de formación de película curables preparadas con arreglo a la presente invención demuestran tener unas propiedades mejoradas tal como queda probado por las medidas de exploración de onda corta menores, sin una pérdida significativa de otras propiedades esenciales, como el brillo, DOI, resistencia a los defectos y resistencia al grabado con ácido.

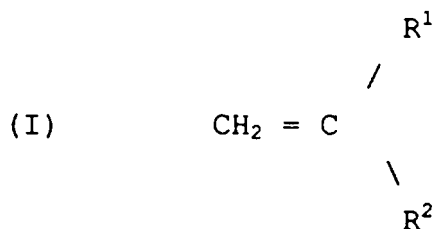
REIVINDICACIONES

1. Una composición de formación de película acuosa curable que comprende:

- a) un aglutinante polimérico que contiene dos o más grupos funcionales reactivos;
- b) un agente de curado que tiene al menos dos grupos funcionales que son reactivos con los grupos funcionales reactivos de (a); y
- c) un agente de control de flujo copolímero que comprende al menos un 30% en moles de radicales que tienen la siguiente estructura alternante



en la que DM representa un radical de un monómero donador y AM representa un radical de un monómero aceptor; teniendo al menos un 15% en moles del copolímero que comprende monómero donador la siguiente estructura (I):



en la que R¹ es un alquilo de C₁- a C₄ lineal o ramificado, R² se selecciona del grupo que consiste en metilo, alquilo de C₁ a C₂₀ lineal, cíclico o ramificado, alquenoilo, arilo, alcarilo o aralquilo.

2. La composición de formación de película de la reivindicación 1 en la que al menos un 15% en moles del copolímero comprende un monómero acrílico como monómero aceptor.

3. La composición de formación de película, en la que el copolímero contiene al menos un grupo sal o un grupo de formación de sal.

4. La composición de formación de película de la reivindicación 1, en la que el copolímero contiene funcionalidad hidroxilo.

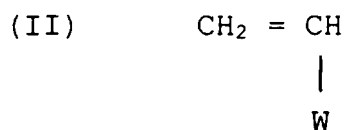
5. La composición de formación de película de la reivindicación 1, en la que el copolímero está sustancialmente libre de segmentos de monómero de maleato y segmentos de monómero de fumarato.

6. La composición de formación de película de la reivindicación 1, estando la composición de copolímero sustancialmente libre de ácidos de Lewis y metales de transición.

7. La composición de formación de película de la reivindicación 1, en la que el monómero donador es uno seleccionado del grupo que consiste en isobutileno, diisobutileno, dipenteno, isoprenol y mezclas de ellos, opcionalmente, en combinación con estireno, estirenos sustituidos, metil estireno, éteres vinílicos y vinil piridina.

8. La composición de formación de película de la reivindicación 1, en la que el grupo R² del monómero donador de estructura I incluye uno o más grupos funcionales seleccionados del grupo que consiste en hidroxilo, epoxi, ácido carboxílico, éter, carbamato y amida.

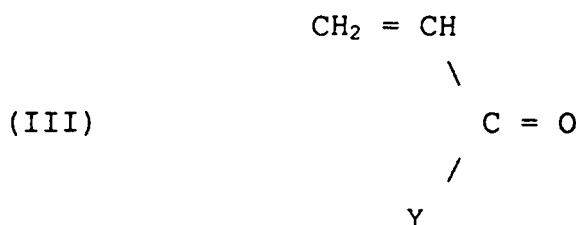
9. La composición de formación de película de la reivindicación 1, en la que el monómero aceptor comprende uno o más descritos por la estructura (II):



en la que W se selecciona del grupo que consiste en -CN, -X y -C(=O)-Y, seleccionándose Y del grupo que consiste en -NR³₂, -O-R⁵-O-C(=O)-NR³₂ y -OR⁴, R³ se selecciona del grupo que consiste en H, alquilo de C₁-C₂₀ lineal o ramificado y alquilol de C₁-C₂₀ lineal o ramificado, R⁴ se selecciona del grupo que consiste en H, poli(óxido de

etileno), poli(óxido de propileno), poli(caprolactona), alquilo de C₁-C₂₀ lineal o ramificado, alquilol, arilo, alcarilo y aralquilo, fluoroalquilo de C₁-C₂₀ lineal o ramificado, fluoroarilo y fluoroaralquilo, un radical polisilioxano, R⁵ es un grupo de unión alquilenos de C₁-C₂₀ lineal o ramificado divalente, y X es un haluro.

10. La composición de formación de película de la reivindicación 2, en la que el monómero acrílico es uno o más descritos por la estructura (III):



en la que Y se selecciona del grupo que consiste en -NR³₂, -O-R⁵-O-C(=O)-NR³₂ y -OR⁴, R³ se selecciona del grupo que consiste en H, alquilo de C₁-C₂₀ lineal o ramificado y alquilol de C₁-C₂₀ lineal o ramificado, R⁴ se selecciona del grupo que consiste en H, poli(óxido de etileno), poli(óxido de propileno), alquilo de C₁-C₂₀ lineal o ramificado, alquilol, arilo, alcarilo y aralquilo, fluoroalquilo de C₁-C₂₀ lineal o ramificado, fluoroarilo y fluoroaralquilo, un radical polisilioxano, R⁵ es un grupo de unión alquilenos de C₁-C₂₀ lineal o ramificado divalente.

11. La composición de formación de película de la reivindicación 10, en la que Y incluye al menos un grupo funcional seleccionado del grupo que consiste en hidroxilo, amida, oxazolona, aceto acetato, isocianato bloqueado, carbamato y amina.

12. La composición de formación de película de la reivindicación 3, en la que el grupo sal se selecciona de la clase que consiste en sal de ácido carboxílico, sal de amina, amonio cuaternizado, fosfonio cuaternizado y sulfonio ternario.

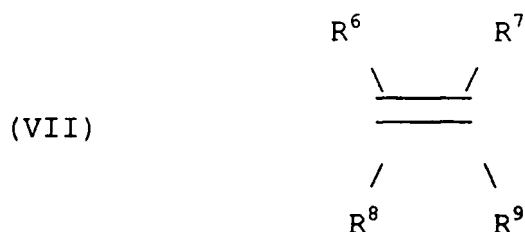
13. La composición de formación de película de la reivindicación 1, en la que el copolímero tiene un peso molecular comprendido entre 250 y 100.000.

14. La composición de formación de película de la reivindicación 1, en la que el copolímero tiene un índice de polidispersidad de menos de 4.

15. La composición de formación de película de la reivindicación 1, en la que las unidades estructurales alternantes comprenden al menos un 50% en moles del copolímero.

16. La composición de formación de película de la reivindicación 1, en la que el monómero aceptor es uno o más seleccionado del grupo que consiste en acrilato de hidroxietilo, acrilato de hidroxipropilo, acrilato de 4-hidroxibutilo, ácido acrílico, acrilato de metilo, acrilato de etilo, acrilato de butilo, acrilato de isobutilo, acrilato de isobornilo, acrilato de dimetilaminoetilo, acrilamida, clorotrifluoro etileno, acrilato de glicidilo, acrilato de 2-etilhexilo y n-butoxi metil acrilamida.

17. La composición de formación de película de la reivindicación 1, en la que el copolímero comprende uno o más radicales derivados de otros monómeros etilénicamente insaturados de fórmula general VII:



en la que R⁶, R⁷, y R⁹ se seleccionan independientemente del grupo que consiste en H, CF₃, alquilo lineal o ramificado de 1 a 20 átomos de carbono, arilo, alqueno lineal o ramificado insaturado o alquino de 2 a 10 átomos de carbono, alqueno lineal o ramificado insaturado de 2 a 6 átomos de carbono sustituido con un halógeno, cicloalquilo de C₃-C₈, heterocíclico y fenilo; R⁸ se selecciona del grupo que consiste en H, alquilo de C₁-C₆, y COOR¹⁵, seleccionándose R¹⁵ del grupo que consiste en H, un metal alcalino, un grupo alquilo de C₁-C₆, glicidilo y arilo.

18. La composición de formación de película de la reivindicación 17, en la que los monómeros etilénicamente insaturados son uno o más seleccionados del grupo que consiste en monómeros metacrilicos y monómeros alílicos.

19. La composición de formación de película de la reivindicación 1, en la que los componentes (a) y (b) son sustancialmente hidrófobos y se preparan como una dispersión acuosa que comprende micropartículas poliméricas, preparándose dichas micropartículas por mezclado de los componentes (a) y (b) en condiciones de alta cizalla, y siendo capaz la composición de formación de película de formar una película generalmente continua a temperatura ambiente.

20. La composición de formación de película de la reivindicación 19, en la que los grupos funcionales del aglutinante polimérico (a) se seleccionan del grupo que consiste en hidroxilo, carbamato, isocianato bloqueado, amina primaria, amina secundaria, amida, urea, uretano, vinilo y mezclas de ellos.

21. La composición de formación de película de la reivindicación 19, en la que el aglutinante polimérico (a) contiene grupos funcionales carbamato.

22. La composición de formación de película de la reivindicación 21, en la que el aglutinante polimérico (a) comprende el producto de reacción de los siguientes reactivos:

1) al menos un monómero etilénicamente insaturado polimerizable que contiene grupo con función ácido que se neutraliza después al menos parcialmente con una base para formar grupos de sal de ácido carboxílico;

2) al menos un monómero etilénicamente insaturado que contiene grupo funcional polimerizable libre de grupos con función ácido.

23. La composición de formación de película de la reivindicación 22, en la que el reactivo (1) comprende un monómero etilénicamente insaturado que contiene grupo ácido carboxílico.

24. La composición de formación de película de la reivindicación 23, en la que el reactivo (1) se selecciona del grupo que consiste en ácido acrílico, ácido metacrílico y mezclas de ellos.

25. La composición de formación de película de la reivindicación 22, en la que el reactivo (1) está presente en el aglutinante polimérico (a) en una cantidad suficiente como para proporcionar un índice de acidez de hasta 50 mg KOH/g.

26. La composición de formación de película de la reivindicación 22, en la que el reactivo (2) comprende al menos un monómero con función hidroxialquilo seleccionado del grupo que consiste en (met)acrilato de hidroxietilo, (met)acrilato de hidroxipropilo, (met)acrilato de 4-hidroxibutilo y mezclas de ellos.

27. La composición de formación de película de la reivindicación 22, en la que el reactivo (2) comprende un monómero con función beta-hidroxi éster etilénicamente insaturado.

28. La composición de formación de película de la reivindicación 27, en el que el monómero con función beta-hidroxi éster etilénicamente insaturado comprende el producto de reacción de reactivos seleccionado del grupo que consiste en los siguientes:

1) un monómero con función epoxi etilénicamente insaturado y un ácido carboxílico saturado que tiene al menos 5 átomos de carbono; y

2) un monómero con función ácido etilénicamente insaturado y un compuesto epoxi que contiene al menos 5 átomos de carbono que no es polimerizable con el monómero con función ácido etilénicamente insaturado.

29. La composición de formación de película de la reivindicación 22, en la que los reactivos de los que está formado el aglutinante polimérico (a) comprenden además un reactivo (3) al menos un monómero etilénicamente insaturado polimerizable diferente de (1) y (2)

30. La composición de formación de película de la reivindicación 29, en la que el reactivo (3) se selecciona del grupo que consiste en monómeros vinil aromáticos, ésteres alquílicos de ácido (met)acrílico y mezclas de ellos.

31. La composición de formación de película de la reivindicación 22, en la que el aglutinante polimérico (a) está presente en la dispersión en una cantidad comprendida entre 55 y 99% en peso en función del peso total de los sólidos de resina de la dispersión.

32. La composición de formación de película de la reivindicación 19, en la que el agente de reticulación (b) se selecciona del grupo que consiste en isocianatos bloqueados, resinas de aminoplasto y mezclas de ellos.

33. La composición de formación de película de la reivindicación 32, en la que el agente de reticulación (b) es un isocianurato de diisocianato de 1,6-hexametileno bloqueado reversiblemente con 3,5-dimetil pirazol.

34. La composición de formación de película de la reivindicación 19, en la que el agente de reticulación (b) está presente en la dispersión en una cantidad comprendida entre 1 y 45 por ciento en peso en función del peso total de los sólidos de resina presentes en la dispersión.

ES 2 290 444 T3

35. La composición de formación de película de la reivindicación 19, que comprende además al menos un agente de reticulación hidrófilo.

5 36. La composición de formación de película de la reivindicación 35, en la que el agente de reticulación hidrófilo se selecciona del grupo que consiste en poliisocianatos bloqueados hidrofílicamente modificados, resinas de aminoplasto, compuestos de tricarbamoíl triazina y mezclas de ellos.

10 37. La composición de formación de película de la reivindicación 35, en la que el agente de reticulación hidrófilo está presente en la composición de formación de película en una cantidad de hasta 70 por ciento en peso en función del peso total de los sólidos de resina presentes en la composición.

15 38. Un recubrimiento compuesto de varios componentes que comprende una base depositada a partir de una composición de formación de película y una capa superior transparente aplicada sobre la capa base depositándose la capa superior transparente a partir de una composición de formación de película que está sustancialmente libre de disolvente orgánico, comprendiendo dicha composición de formación de película de capa superior una composición de formación de película acuosa curable según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 37.

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65