

MINISTERIO DE INDUSTRIA Y ENERGIA
Registro de la Propiedad Industrial



Concedido el Registro de acuerdo con los datos que figuran en la presente descripción y según el contenido de la Memoria adjunta.

19 ES

11
21

NUMERO

FECHA DE PRESENTACION

25-4-78

460 AI

125

PATENTE DE INVENCION

20 PRIORIDADES: 21 NUMERO	22 FECHA	23 PAIS
17122/77	25.4.77	INGLATERRA
17123/77	25.4.77	"
30236/77	19.7.77	"

47 FECHA DE PUBLICIDAD	61 CLASIFICACION INTERNACIONAL B05D 9/08J	62 PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
------------------------	--	--------------------------------------

64 TITULO DE LA INVENCION
PROCEDIMIENTO PARA LA PRODUCCION DE UN REVESTIMIENTO SUPERFICIAL SOBRE UN SUSTRATO.

71 SOLICITANTE (S)
IMPERIAL CHEMICAL INDUSTRIES LIMITED

DOMICILIO DEL SOLICITANTE
Imperial Chemical House, Millbank, Londres SW1P 3JF, Inglaterra

72 INVENTOR (ES)
MALCOLM STUART ANDREW, ALAN JAMES BACKHOUSE.

73 TITULAR (ES)

74 REPRESENTANTE
GOMEZ-ACEBO

Esta invención se relaciona con un procedimiento para la producción de revestimientos protectores y decorativos sobre superficies, particularmente sobre superficies de carrocerías de automóviles.

5 Es bien conocido el formular composiciones de revestimiento, especialmente las utilizadas en la industria automovilística, en base a resinas de poliéster. Dichas resinas pueden ser del tipo alquídico de secado al aire, conteniendo grupos autooxidables derivados de aceites secantes naturales, en cuyo caso el curado de la resina para formar una película se presenta por la acción del oxígeno atmosférico. Alternativamente, pueden no contener grupos autooxidables, llevándose a cabo entonces el curado por medio de la reacción de grupos hidroxilo o carboxilo residuales presentes con un agente de reticulación tal como una resina amínica, en una etapa de curado ulterior a la aplicación de la composición del revestimiento al sustrato. Con frecuencia se utiliza una combinación de ambos mecanismos de curado. Estas composiciones a base de poliéster dan lugar, sin embargo, a ciertas dificultades, especialmente bajo las condiciones de aplicación por pulverización normalmente utilizadas en el pintado de carrocerías de automóviles. En aquellos casos en donde se utiliza dicha composición para el acabado final de la carrocería, la necesidad de conseguir un buen flujo del revestimiento después de su aplicación, al objeto de lograr un brillo máximo, puede requerir la incorporación de componentes formadores de película de peso molecular muy bajo; sin embargo, dichos componentes tienden a causar un flujo excesivo de la composición durante la operación de pulverización, con la aparición del fenómeno "corrimiento". En otros casos, cuando se utiliza una

10

15

20

25

30

composición a base de poliéster como capa de base pigmentada, especialmente una que contiene pigmentos metálicos en escamas, y sobre la cual se aplica a continuación una capa superior sin pigmentar por el procedimiento convencional de "mojado sobre mojado", es necesario primordialmente que la aplicación de la capa superior no reblandezca a la capa de base y por consiguiente destruya el control de la orientación de la escama metálica (con el cual se consigue un efecto "metálico de lujo" o "flip"). Para satisfacer ésta necesidad, se necesita un material formador de película de elevado peso molecular, pero con frecuencia, es difícil seleccionar formulaciones de poliéster adecuadas que permitan la obtención de elevados pesos moleculares sin que se presenten problemas de alta viscosidad o de riesgo de gelificación durante la fabricación.

Se ha encontrado ahora que puede conseguirse una mejora en las propiedades de aplicación por pulverización de una composición de revestimiento a base de una resina de poliéster, mediante incorporación en la composición de una proporción de micropartículas de polímero del tipo especificado anteriormente.

Según la presente invención, se proporciona un procedimiento para la producción de un revestimiento superficial sobre un sustrato, que comprende aplicar por pulverización a la superficie del sustrato una composición que comprende (a) una resina de poliéster formadora de película, como a continuación se define; (B) un diluyente líquido orgánico volátil en el cual se disuelve la resina de poliéster (A); (C) micropartículas de polímero como a continuación se definen, en una cantidad de por lo menos 3% del peso agregado de la resina (A) y micropartículas, que son insolubles y dispersables de forma es-

table en la solución de la resina de poliéster (A) en el diluyente (B), y evaporar a continuación el diluyente volátil para formar una película de polímero sobre la superficie.

5 Por el término "resina de poliéster formadora de película", se quiere dar a entender aquellas resinas conocidas en la técnica como útiles en composiciones de revestimiento superficial y que esencialmente son los productos de condensación de alcoholes polihídricos y ácidos policarboxílicos. En este término incluimos las resinas alquídicas que se obtienen
10 a partir de materiales de partida como los citados anteriormente con la adición de constituyentes suministradores de residuos de ácidos grasos derivados de aceites secantes naturales o aceites semisecantes, e incluso aceites que no tienen capacidad de secado al aire. Igualmente, se incluyen las resinas de poliéster
15 que no incorporan residuos de aceite natural. Todas estas resinas contienen normalmente una proporción de grupos hidroxilo y/o carboxilo libres que se encuentran disponibles para la reacción con agentes de reticulación adecuados, que a continuación se explican más detalladamente. Cuando se emplea un
20 agente de reticulación, el mismo se considera, para los fines de la anterior definición de la invención, como una parte del constituyente (A) formador de película.

Los alcoholes polihídricos adecuados para preparar las resinas de poliéster incluyen etilenglicol, propilenglicol, butilenglicol, 1:6-hexilenglicol, neopentilglicol,
25 dietilenglicol, trietilenglicol, tetraetilenglicol, glicerol, trimetilolpropano, trimetiloletano, pentaeritritol, dipentaeritritol, tripentaeritritol, hexanotriol, oligómeros de estireno y alcohol alílico (por ejemplo el producto conocido en el comercio como RJ100 y fabricado por Monsanto Chemical Company) y
30

los productos de condensación del trimetilolpropano con óxido de etileno u óxido de propileno (tales como los productos conocidos en el comercio como trioles "Niax"). Los ácidos policarboxílicos adecuados incluyen ácido succínico (o el anhídrido del mismo), ácido adípico, ácido azelaico, ácido sebáico, 5 ácido maléico (o el anhídrido del mismo), ácido fumárico, ácido mucónico, ácido itacónico, ácido ftálico (o el anhídrido del mismo), ácido isoftálico, ácido tereftálico, ácido trimelítico (o el anhídrido del mismo) y ácido piromelítico (o el 10 anhídrido del mismo). Cuando se desea obtener resinas alquídicas de secado al aire, los ácidos grasos de aceites secantes adecuados, que pueden ser utilizados, incluyen los derivados de aceite de linaza, aceite de soja, tall-oil, aceite de ricino deshidratado, aceite de pescado o aceite para barnizar madera. 15 Otros ácidos grasos de aceite, de tipo semisecante o no secante, que pueden utilizarse incluyen los derivados de aceite de cártamo, aceite de girasol y aceite de linaza. Normalmente, es preferible que la longitud de aceite de dicha resina alquídica no exceda del 50%. Por otra parte, se pueden incorporar ácidos 20 carboxílicos saturados monofuncionales, con el fin de conferir plasticidad al poliéster. Dichos ácidos pueden ser, por ejemplo, ácidos alifáticos saturados C_4-C_{20} , ácido benzóico, ácido p-terc-butylbenzóico y ácido abiético; de hecho, estos ácidos pueden ser los únicos ácidos grasos presentes, en aquellos 25 casos en donde la resina de poliéster ha de ser curada mediante ulterior reacción de los grupos hidroxilo o carboxilo residuales con un agente de reticulación. En adición, se pueden incorporar compuestos hidroxí monofuncionales con el fin de controlar la longitud de cadena del poliéster o conferir ciertas propiedades de compatibilidad deseables en el mismo; compuestos 30

monohidroxi adecuados incluyen alcohol bencílico, alcohol
ciclohexílico, alcoholes grasos saturados o insaturados y pro-
ductos de condensación de óxido de etileno u óxido de propileno
con alcoholes monofuncionales (por ejemplo, el metoxi-polieti-
5 lenglicol obtenido por reacción de óxido de etileno con metanol).

Igualmente, resinas de poliéster formadoras de
película adecuados incluyen las resinas alquídicas "modifica-
das" por ejemplo resinas alquídicas estirenadas o metacriladas,
alquídicas uretánicas y alquídicas epoxi.

10 El constituyente (B) líquido orgánico volátil de
la composición usada en el proceso puede ser cualquiera de los
líquidos, o mezclas de líquidos, utilizados convenientemente
como disolventes de polímeros en las composiciones de recubri-
miento, como por ejemplo, hidrocarburos aromáticos tales como
15 tolueno y xileno, y fracciones de petróleo de varias gamas de
punto de ebullición que tienen un contenido aromático signifi-
cativo, ésteres tales como acetato de butilo, diacetato de eti-
lenglicol y acetato de 2-etoxietilo, cetonas tales como acetona
y metilisobutilcetona, y alcoholes tal como alcohol butílico.
20 El líquido o mezclas de líquidos elegidos como diluyente (B)
dependerá de la naturaleza de la resina de poliéster (A), de
acuerdo con los principios ya conocidos en la técnica de los
recubrimientos, para que el polímero sea soluble en el dilu-
yente.

25 Las micropartículas de polímero (C) presentes
en la composición son partículas de polímero de dimensiones
coloidales, con un diámetro de 0,01 a 10 micras, que son inso-
lubles en la solución de la resina de poliéster (A) en el dilu-
yente (B), y que son dispersadas establemente en dicha solución
30 (en el sentido de que no experimentan floculación o agregación)

mientras se dispersan en dicho medio. La insolubilidad de las micropartículas se puede lograr mediante una selección adecuada de la composición del polímero de la micropartícula, es decir, el polímero puede ser inherentemente insoluble en la solución de polímero, pero preferentemente se logra introduciendo un grado suficiente de reticulación en un polímero que, si no está reticulado, es de hecho soluble en la solución de resina de poliéster (A) en el diluyente (B). Cuando se logra la insolubilidad de las micropartículas a través de reticulación, se prefiere que el grado de reticulación obtenido no sea mayor que el necesario para volver insoluble al polímero. La insolubilidad de las micropartículas en la solución de resina de poliéster (A) en el diluyente (B) se puede verificar por medio de la prueba siguiente. Se agitan las micropartículas (1 parte en peso) durante 30 minutos con el diluyente (B) (100 partes en peso); la suspensión se centrifuga luego a 17.000 rpm durante 30 minutos. Se decanta el líquido sobrenadante y se seca el polímero residual durante 30 minutos a 150°C, tras lo cual se compara el peso con el peso original de las micropartículas. Puede resultar difícil realizar esta prueba en los casos en que la densidad específica del diluyente se aproxima o es mayor a la de las micropartículas, pero esos diluyentes (por ejemplo, disolventes clorados) no se utilizan normalmente en las composiciones consideradas. Cuando el resultado de esta prueba indica que las micropartículas son aceptablemente insolubles en el diluyente (B) por sí solo, se puede asumir que las partículas son por lo menos igualmente insolubles cuando la resina de poliéster (A) también se encuentra presente en solución en el diluyente; existen dificultades prácticas para realizar la prueba con la solución de resina de poliéster (A) en el diluyente (B).

El polímero en micropartículas puede ser de diversos tipos. Por ejemplo, puede ser un polímero de adición, derivado de uno o más monómeros etilénicamente insaturados; en particular, puede ser un polímero o copolímero de uno o más ésteres de alquilo de ácido acrílico o ácido metacrílico, opcionalmente junto con otros monómeros tales como acetato de vinilo, acrilonitrilo, estireno, ácido acrílico o ácido metacrílico. Esteres acrílicos y metacrílicos adecuados incluyen metacrilato de metilo, metacrilato de etilo, metacrilato de propilo, metacrilato de butilo, acrilato de etilo, acrilato de butilo y acrilato de 2-etilhexilo.

Cuando se desea que dicho polímero esté reticulado, ésto se puede lograr por medio de uno de dos métodos generales: el primero, al incluir en los monómeros de los que se deriva el polímero una proporción menor de un monómero que es polifuncional con respecto a la reacción de polimerización, por ejemplo, dimetacrilato de etilenglicol o divinilbenceno; el segundo: al incluir en dichos monómeros proporciones menores de otros dos monómeros que llevan pares de grupos químicos que pueden ser obligados a reaccionar entre sí durante o después de la reacción de polimerización, tales como epoxi y carboxilo (por ejemplo, metacrilato de glicidilo y ácido metacrílico), anhídrido e hidroxilo o isocianato e hidroxilo. En forma alternativa, las micropartículas pueden estar compuestas de un polímero de condensación, por ejemplo un poliéster preparado de los alcoholes polihídricos y ácidos policarboxílicos antes citados.

De nuevo, dichos polímeros pueden reticularse si así se desea, mediante la incorporación de materiales de funcionalidad superior a 2 en la composición inicial, aunque en este caso, debido a la distribución característicamente amplia

de las especies moleculares formadas en una polimerización de condensación, es difícil asegurar que todas estas especies están de hecho reticuladas.

5 La composición química y el grado de reticulación del polímero de las micropartículas puede ser tal que tenga una Tg (Temperatura de transición vidrio-caucho) por debajo de la temperatura ambiente, en cuyo caso las micropartículas tendrán consistencia cauchutosa; en forma alternativa, el polímero puede tener una composición tal que la Tg es
10 mayor a la temperatura ambiente, es decir, las partículas tendrán una consistencia dura y vítrea.

Tal como se ha establecido anteriormente, es necesario que las micropartículas de polímero estén dispersadas en forma estable en la solución de resina de poliéster en el
15 líquido diluyente. Se entiende por "dispersadas en forma estable" que las partículas están impedidas de flocular o agregarse por medio de una barrera estérica alrededor de las partículas, cuyas cadenas polímeras están solvatadas por dicha solución y por lo tanto se encuentran en una configuración extendida de cadena. En este contexto, se entiende por "solvatación"
20 que las cadenas polímeras en cuestión, si son moléculas independientes, son solubles en la solución de resina de poliéster; sin embargo, debido a que las cadenas se encuentran de hecho fijadas a las micropartículas en uno o más puntos en todo el
25 largo de las mismas, la barrera estérica permanece fijada en forma permanente a las partículas. Se comprenderá que las cadenas polímeras estabilizantes que se utilizan se seleccionan con referencia a la naturaleza del diluyente líquido y resina de poliéster formadora de película en cuestión. En términos generales, esto significa que las cadenas tendrán un grado de po-
30

laridad similar al grado del diluyente y de la resina formadora de película, de forma tal que la combinación de esta última será inherentemente un disolvente para el polímero del que están compuestas las cadenas. Ya que, en el acabado para automóviles al que está principalmente dirigida la presente invención, el diluyente líquido será de un grado relativamente alto de polaridad (conteniendo por ejemplo, una proporción sustancial de disolventes éster y cetona "fuertes") es evidente que las cadenas estabilizadoras en las micropartículas deben tener generalmente una composición tal que sean inherentemente solubles en ese tipo de líquido.

La forma de anclar las cadenas estabilizadoras a las micropartículas se describe en conexión con los métodos de fabricación de las partículas, a continuación:

Se pueden producir las micropartículas de polímero de varias formas. Preferentemente se producen mediante un procedimiento de polimerización en dispersión de monómeros, en un líquido orgánico, en el cual es insoluble el polímero resultante, en presencia de un estabilizador estérico para las partículas. Son conocidos los procedimientos adecuados de polimerización en dispersión. Por lo tanto, en lo que concierne a la polimerización en dispersión de los monómeros etilénicamente insaturados, tales como los ésteres ácidos metacrílico o acrílico, ésteres vinílicos y estireno o sus derivados, el procedimiento es básicamente uno por el cual se polimerizan los monómeros en un líquido inerte en el cual son solubles pero en el cual no es soluble el polímero resultante, en presencia de un agente estabilizador anfipático o de un precursor polimérico que, por copolimerización o injerto con una porción de los monómeros, puede dar lugar in situ a dicho agente estabi-

lizador. Los principios generales están descritos en el arte anterior. (Memorias de Patentes Británicas No. 941.305; 1.052.241; 1.122.397 y 1.231.614; y "Dispersión Polymerization in Organic Media", ed. K.E.J. Barrett, John Wiley & Sons, 1975).

Los monómeros etilénicamente insaturados adecuados incluyen metacrilato de metilo, metacrilato de etilo, metacrilato de butilo, acrilato de etilo, acrilato de butilo, acrilato de 2-hidroxietilo, acetato de vinilo, propionato de vinilo, estireno y viniltolueno. La producción específica de dispersiones de partículas de polímeros de adición reticulados, se puede lograr incluyendo, en los monómeros elegidos, pares de monómeros que contienen (además de los grupos insaturados polimerizables) grupos capaces de entrar en reacción química entre sí; por ejemplo, los grupos epóxido y carboxilo contenidos en metacrilato de glicidilo y ácido metacrílico. Mediante los procedimientos del arte anterior (Memorias de Patentes Británicas No. 1.095.288 y 1.156.012), se obtienen partículas en las cuales se encuentran dichos grupos complementarios que, aunque no co-reaccionan en esa etapa, se los puede obligar a co-reaccionar y formar de esta forma reticulaciones al calentar a continuación la dispersión a una temperatura adecuadamente elevada. También se pueden preparar polímeros de adición reticulados, en dispersión, mediante la inclusión en los monómeros sometidos a polimerización en dispersión, de una proporción menor de un monómero que es bi-funcional con respecto a la reacción de polimerización, como por ejemplo dimetacrilato de etilenglicol o divinilbenceno.

De los monómeros insaturados mencionados anteriormente, el metacrilato de metilo es una elección apropiada

cuando se desea que las micropartículas de polímero tengan un valor Tg alto. Cuando se requieren micropartículas de valor Tg bajo, se puede utilizar acrilato de etilo o acetato de vinilo, pero una alternativa más conveniente puede ser copolimerizar el metacrilato de metilo con proporciones menores de monómeros "reblandecedores" tales como acrilato de butilo o metacrilato de butilo. Sin embargo, las proporciones usadas de dichos monómeros "reblandecedores" no tienen porqué ser limitadas; en caso contrario, existe el riesgo de que el polímero resultante sea demasiado soluble, aun en diluyentes hidrocarburos de baja polaridad, para obtener una dispersión estable de micropartículas. Usando acrilato de butilo como monómero reblandecedor, por ejemplo, no debe excederse de una proporción de 15% en peso de los monómeros totales. Otros monómeros reblandecedores, tales como acrilato de 2-etoxietilo o metacrilato de 2-etoxietilo, pueden ser utilizados en proporciones mayores, si se desea, pero no se dispone de los mismos con la misma facilidad que los ésteres de alquilo inferior correspondientes. Se pueden incluir pequeñas proporciones de comonómeros que incorporan grupos carboxilo, como por ejemplo; ácido acrílico o ácido metacrílico (cuando las micropartículas deben estar reticuladas, dichas proporciones excederán de las proporciones utilizadas para lograr la reticulación por reacción con un monómero co-reactivo tal como metacrilato de glicidilo). Al contrario, se pueden incluir pequeñas proporciones (adicionales) de un monómero epóxido, por ejemplo metacrilato de glicidilo. También se pueden incluir otros monómeros funcionales, tales como acrilato de hidroxietilo o acrilamida, en proporciones menores en los monómeros de los que servirán las micropartículas.

La producción de las dispersiones de polímeros de condensación se encuentra descrita en el arte anterior (por ejemplo en las Memorias de Patentes Británicas No. 1.373.531; 1.403.794 y 1.419.199) incluyendo los procedimientos para obtener partículas de polímeros reticulados. Los principios generales implicados son los mismos a los que se hizo referencia anteriormente con relación a las dispersiones de polímeros de adición, pero existe una diferencia de detalle que surge de la naturaleza polar generalmente más alta de los monómeros o materiales de partida de los que se derivan los polímeros de condensación. Es decir, que los monómeros en cuestión son generalmente insolubles en el líquido inerte en que se efectúa la polimerización. En consecuencia, el primer paso en la polimerización en dispersión de los monómeros comprende producir un estado de dispersión coloidal en el líquido inerte, bien como líquido o bien en forma de partículas sólidas. En el segundo paso, la polimerización de los monómeros se produce dentro de las mismas partículas. Se requiere un agente de estabilización anfipático en cada etapa, en primer lugar para estabilizar las partículas de monómeros y en segundo lugar para estabilizar las partículas del polímero formado, pero en casos adecuados se puede encontrar un agente estabilizador único que realizará ambas funciones. En lugar de utilizar en este procedimiento un agente de estabilización anfipático pre-formado, se puede utilizar un precursor polimérico adecuado que, por copolimerización o injerto con una porción de los monómeros bajo polimerización, pueden dar lugar a la formación de dicho agente estabilizador in situ. En el arte anterior (Solicitud de Patente británica No. 19.487/76) se describe dicho procedimiento.

Los materiales de partida monoméricos adecuados para preparar micropartículas de polímero de condensación son aquellos conocidos en el arte anterior para preparar dichos polímeros por medio de técnicas de polimerización en solución o en fundido. Por ejemplo, los materiales adecuados en el caso de micropartículas de poliéster son los alcoholes polihídricos y los ácidos policarboxílicos mencionados anteriormente. En el caso de las micropartículas de poliamida, los materiales de partida monoméricos adecuados incluyen los aminoácidos, tales como ácido 6-aminocapróico o ácido 11-aminoundecanóico, o los lactamas correspondientes, y/o poliaminas, tales como etilendiamina, propilendiamina, hexametilendiamina, dietilentriamina, trietilentetramina o tris(aminoetil)metano, conjuntamente con los ácidos policarboxílicos mencionados anteriormente. Se comprenderá que en el caso de las micropartículas de poliéster y de poliamida, la mezcla a polimerizar debe incorporar alguna proporción de un monómero de partida que tiene una funcionalidad superior a dos, en el caso en que se desee que las micropartículas estén reticuladas.

En los procedimientos de polimerización en dispersión descritos anteriormente, el agente de estabilización anfipático es una sustancia cuya molécula contiene un componente polimérico que es solvatable por el líquido en el que se realiza la dispersión y otro componente que es relativamente no-solvatable por dicho líquido y es capaz de asociarse con las partículas de polímero producidas. Un agente de estabilización semejante es soluble como un todo en el líquido de dispersión, pero la solución resultante contendrá generalmente moléculas individuales y agregados micelares de moléculas, en equilibrio entre sí. El tipo de agente de estabilización preferido para su utilización en la presente invención es un co-

polímero en bloque o de injerto que contiene dos tipos de componente polimérico: un tipo consiste, según se ha establecido anteriormente, de cadenas polímeras que son solvatables por el líquido de dispersión y el otro tipo consiste de cadenas polímeras de distinta polaridad a la del primer tipo que, por lo tanto, no son solvatables por dicho líquido y son capaces de anclarse a las micropartículas de polímero. Una forma particularmente útil de dicho agente estabilizador es un copolímero de injerto que comprende una espina dorsal de polímero, que es el componente no solvatable o "ancla" y una pluralidad de cadenas polímeras solvatables pendientes de dicha espina dorsal. Ejemplos específicos de dichos copolímeros de injerto incluyen los copolímeros en donde la espina dorsal es una cadena polimérica acrílica, derivada predominantemente del metacrilato de metilo, y las cadenas pendientes son residuos de poli(ácido 12-hidroxiesteárico) que son fácilmente solvatables por un medio hidrocarburo alifático. Estos copolímeros se pueden producir por ejemplo, haciendo reaccionar en primer lugar poli(ácido 12-hidroxiesteárico) con acrilato o metacrilato de glicidilo, con lo cual el grupo terminal -COOH en el ácido polimérico se convierte a un derivado de éster que contiene un agrupamiento insaturado polimerizable, y copolimerizar luego dicho derivado con metacrilato de metilo, optativamente junto con proporciones menores de otros monómeros copolimerizables. Al emplear ácido acrílico o ácido metacrílico como comonómero menor, es posible introducir grupos carboxilo en la cadena de espina dorsal del copolímero de injerto con resultados beneficiosos, en tanto que la espina dorsal se vuelve de esta forma más polar que si está compuesta por unidades de metacrilato de metilo únicamente. Esta mayor polaridad convierte a la espina dor-

sal incluso en menos solvatable por un diluyente no-polar, tal como un hidrocarburo alifático, y en consecuencia realiza la fuerza con la que se adhiere a las micropartículas.

5 Aunque es preferible la preparación de micropartículas de polímero por medio de procedimientos de polimerización en dispersión ya descritos anteriormente, puede ser necesario someter las partículas obtenidas de esta forma a un tratamiento posterior para poder convertirlas en adecuadas para su utilización en el procedimiento de la invención. Esta necesidad se puede satisfacer de la siguiente forma. Los líquidos inertes más convenientes en donde realizar las polimerizaciones en dispersión son líquidos de baja polaridad, por ejemplo, hidrocarburos alifáticos o aromáticos o mezclas de los mismos; este hecho se debe a que dichos líquidos son no-disolventes para la mayoría de los polímeros, de tipo de adición o de tipo 10 de condensación, y por lo tanto, brindan la posibilidad de una elección lo más amplia posible de composiciones de polímero o copolímero de acuerdo con las propiedades que se desea que posean las micropartículas. A partir de la discusión anterior, 15 es evidente que los agentes estabilizadores estéricos que son adecuados para estabilizar las micropartículas en un medio líquido de baja polaridad simple ya no pueden estabilizarlos efectivamente cuando se transfieren al medio de la solución de resina de poliéster (A) formadora de película en el diluyente líquido (B). Un factor relevante es que (B) tenderá a ser 20 un líquido relativamente altamente polar, en el caso de formulaciones de acabados para automóviles, y otro factor, que es quizás más importante, es que las moléculas de poliéster (A) se encontrarán compitiendo con las cadenas del agente estabilizador por la acción solvatante del diluyente. La consecuencia 25 30

es que la transferencia de las micropartículas al nuevo medio dará como resultado la desestabilización y floculación de las mismas.

5 Es, por lo tanto, una característica preferida
de la presente invención, el que las micropartículas producidas
por el procedimiento de polimerización en dispersión se ad-
cian además con un polímero que es soluble en el constituyente
(B) líquido orgánico volátil de la composición de capa de base
y que es también compatible con la resina de poliéster (A)
10 formadora de película. Este polímero adicional, al que se deno-
minará más adelante polímero "auxiliar", está esencialmente
reticulado. Se estima que, cuando las micropartículas con las
que se encuentra asociado, se introducen en el medio más alta-
mente polar de la solución de resina de poliéster (A) formadora
15 de película en el líquido orgánico (B), las cadenas del polímero
auxiliar se solvatan y pasan a tomar por lo menos en parte la
función de mantener las micropartículas en un estado desflocu-
lado y dispersado, perteneciente al estabilizador anfipático
original. El alcance de la presente invención no está, sin em-
20 bargo, limitado en forma alguna, al grado en que esta estima-
ción es correcta. Las micropartículas son llevadas a la asocia-
ción con el polímero auxiliar en la forma más conveniente, rea-
lizando la polimerización del monómero adicional, del que se
derivará el polímero auxiliar, en el medio líquido inerte ori-
25 ginal y en presencia del agente estabilizador original, inme-
diatamente después de cumplir el procedimiento de polimeriza-
ción en dispersión.

 En general, es necesario que el polímero auxi-
liar tenga una composición tal que sea compatible con la resina
30 de poliéster (A) formadora de película. El monómero o monómeros

del que se derivará el polímero auxiliar se elige tomando en cuenta este requisito, tal como será evidente para los peritos en el arte.

5 Al introducir las micropartículas tratadas de esta forma en la solución de resina de poliéster (A) en el líquido (B), parte del polímero auxiliar puede disolverse debido al medio más polar, pero se estima que una porción sustancial de las cadenas del polímero auxiliar permanecen fijadas a las micropartículas (si bien solvatadas en ese momento por el medio),
10 por ejemplo, en virtud de que se hayan enredado con las cadenas del polímero de las micropartículas durante su formación, o como resultado del proceso del injerto sobre dichas cadenas. Si se desea, se puede incrementar la estabilidad de las micropartículas tratadas en el medio más polar asegurando que se desarrollen enlaces covalentes entre las cadenas del polímero auxiliar
15 y las cadenas de las micropartículas. Esto se puede realizar, por ejemplo, incluyendo un ácido carboxílico insaturado en los monómeros de los que se deriva el polímero auxiliar. Los grupos carboxilo introducidos de esta forma pueden reaccionar con los grupos epóxido, presentes en el polímero de las micropartículas
20 como resultado de la utilización de un ligero exceso de los grupos anteriores con el objeto de establecer la reticulación en dicho polímero por reacción con los grupos carboxilo en la forma descrita anteriormente.

25 La incorporación de las micropartículas, preparadas por polimerización en dispersión, en la composición se puede lograr mediante mezcla de la dispersión de micropartículas (estén tratadas con polímero auxiliar o no) con una solución de la resina de poliéster (A) formadora de película en un
30 diluyente (B) adecuado. Otra posibilidad comprende separar las

micropartículas de la dispersión en la que se producen por ejemplo, por centrifugado, filtración o secado por aspersion, y luego mezclar las micropartículas con una solución de resina de poliéster (A) en un diluyente (B) según se ha establecido anteriormente.

5

Como alternativa de la utilización de los procedimientos de polimerización en dispersión, las micropartículas de polímero se pueden producir, por ejemplo, mediante la polimerización en emulsión acuosa de monómeros insaturados adecuados, utilizando procedimientos conocidos en el arte. Las micropartículas se obtienen en forma de una dispersión estabilizada con carga, de la que se pueden separar las micropartículas mismas, por ejemplo, por secado por aspersion. Para su incorporación en una composición de revestimiento, se re-dispersan luego las micropartículas en la solución en el diluyente de la resina de poliéster formadora de película, preferentemente mediante métodos que impartan un alto efecto cortante a la mezcla tal como en un mezclador de paletas o mezclador de triple rodillo, en forma análoga a la dispersión de un pigmento. Por analogía adicional con la dispersión de pigmentos, la estabilidad estérica necesaria de las micropartículas también se puede lograr sencillamente como resultado de la tendencia innata de la resina de poliéster formadora de película (que por definición es solvada por el diluyente) a asociarse con las partículas, por ejemplo, por medio de la interacción de los grupos polares presentes en la resina de poliéster y en la micropartícula respectivamente. En la producción de las micropartículas por polimerización en emulsión acuosa, se pueden incluir algunos compuestos insaturados bi-funcionales en los monómeros polimerizantes para dar lugar a un polímero reticulado que será insoluble en la so-

10

15

20

25

30

lución de la resina de poliéster (A) formadora de película en el diluyente (B), cualquiera que sea la naturaleza de este último. Aquí nuevamente, como en el caso de las micropartículas preparadas por polimerización en dispersión en medios orgánicos, puede ser ventajoso continuar la polimerización en emulsión con una segunda alimentación de monómeros que no incluye ningún material bi-funcional (es decir, reticulante) y que da lugar a un polímero compatible con la solución de resina de poliéster (A) en el diluyente (B). Es decir, asociar con las micropartículas un polímero "auxiliar" con la misma función que la previamente descrita.

Queda bien entendido, que las micropartículas poliméricas (C) están presentes en las composiciones utilizadas según la invención en una cantidad de al menos 3 % del peso agregado del polímero formador de película (A) y de las micropartículas.

Para los fines de esta definición, el término "micropartículas poliméricas" ha de ser entendido, en el caso de que se utilice el polímero auxiliar, como las propias micropartículas junto con aquella parte del polímero auxiliar asociado con las mismas que no se puede disolver de las partículas por el diluyente (B), bajo las condiciones del ensayo de insolubilidad anteriormente descrito. Cuando las composiciones han de ser utilizadas en la producción de capas de acabado "en contraposición con su empleo como capas de base, como más abajo se menciona), la cantidad de micropartículas poliméricas incorporada es con preferencia del 3 al 30% del peso agregado del polímero formador de película y micropartículas.

Las composiciones usadas en el proceso de la invención pueden incorporar, además de la resina de poliéster

(A), el diluyente (B) y las micropartículas poliméricas (C), pigmentos como los normalmente utilizados en la técnica de los revestimientos. Dichos pigmentos pueden tener un tamaño de partícula del orden de 1 a 50 micras y pueden ser de naturaleza inorgánica, por ejemplo dióxido de titanio, óxido de hierro, 5 óxido de cromo, cromato de plomo o negro de humo, o de naturaleza orgánica, por ejemplo azul de ftalocianina, verde de ftalocianina, violeta de carbazol, amarillo de antrapirimidina, amarillo de flavantrona, amarillo de isoindolina, azul de 10 indantrona, violeta de quinacridona y rojo de perileno. De interés particular en el contexto de la invención son los pigmentos metálicos consistentes en escamas planas de aluminio, cobre, estaño, níquel o acero inoxidable, pudiéndose obtener mediante su empleo los denominados acabados metálicos de lujo, 15 con lo cual se consigue un efecto diferencial de reflexión de luz, en función del ángulo de visión. Cualquiera de los pigmentos anteriores puede estar presente en las composiciones de revestimiento en una proporción de 2 a 50% del peso agregado de todo el material formador de película presente. El término 20 "pigmento" se utiliza aquí para abarcar también a las cargas y extendedores convencionales, tales como talco o caolín.

Dichos pigmentos, tanto si son metálicos o no, pueden incorporarse en las composiciones con ayuda de dispersantes conocidos, por ejemplo un polímero acrílico, que son 25 compatibles con la resina de poliéster (A).

Si se desea, las composiciones pueden incorporar adicionalmente otros aditivos conocidos, por ejemplo modificadores de la viscosidad, tales como bentona o acetato-butirato de celulosa.

30 Como ya se ha indicado, se puede incorporar adicio-

nalmente un agente reticulante para efectuar o facilitar el curado de la resina de poliéster (A). Tipos adecuados de agentes reticulantes incluyen diisocianatos, diepóxidos y, especialmente, resinas de aminoplastos, es decir condensados de formaldehído con compuestos nitrogenados tales como urea, melamina, tiourea o benzoguanamina, o los éteres de alquilo inferior de dichos condensados en donde los grupos alquilo contienen de 1 a 4 átomos de carbono. Particularmente adecuados son los condensados de melamina-formaldehído en donde una proporción sustancial de los grupos metilol están eterificados por reacción con butanol. La proporción de agente reticulante a polímero acrílico reticulable u otro polímero, en la composición, puede variar ampliamente, pero en general resulta satisfactoria una proporción de 50:50 a 90:10 en peso de polímero a agente reticulante. La proporción precisa a utilizar depende de las propiedades requeridas en la película final, pero una gama preferida que proporciona un buen equilibrio de propiedades es la de 60:40 a 85:15 en peso de polímero a agente reticulante.

La composición puede incorporar también un catalizador adecuado para la reacción de reticulación, por ejemplo un compuesto de reacción ácida tal como maleato ácido de butilo, fosfato ácido de butilo o ácido p-toluenosulfónico. Alternativamente, el efecto catalítico requerido se puede proporcionar por los grupos carboxilo presentes en la resina de poliéster formadora de película (A).

Después de la aplicación por pulverización de la composición de revestimiento a la superficie del sustrato y evaporación del diluyente líquido volátil para formar una película polimérica sobre la superficie, se puede dejar curar el

constituyente de resina de poliéster (A) por oxidación atmosférica, o se puede reacciones con un agente reticulante presente, tal y como sea adecuado. Si se desea, el proceso de curado se puede facilitar por calentamiento del revestimiento, por ejemplo a una temperatura de hasta 160°C.

Se puede emplear cualquiera de los procesos de pulverización conocido para aplicar la composición, tal como pulverización con aire comprimido, pulverización electrostática, pulverización en caliente y pulverización en ausencia de aire, siendo adecuados los métodos manuales o automáticos.

Bajo estas condiciones de aplicación, se obtienen revestimientos de excelente brillo que poseen ventajas con respecto a los revestimientos obtenidos según la técnica anterior, en relación a la reducción de un flujo excesivo tras la aplicación, particularmente en los rebordes agudos o esquinas de un sustrato de forma complicada, o la cancelación de marcas de rayas en la superficie a revestir. Se pueden aplicar películas de hasta 1,016 mm de espesor en seco sin tendencia alguna a que se presente el deslizamiento o "corrimiento" de cualquier pigmento metálico presente.

Alternativamente, el proceso de la invención se puede modificar a un proceso de dos capas, conocido normalmente como proceso de capa de base/capa clara y de especial relevancia a la producción de los acabados metálicos de lujo indicados anteriormente, en donde se aplica primeramente a la superficie del sustrato una capa de base que contiene al pigmento metálico y formulada para dar el máximo efecto de tono "flip", aplicándose entonces sobre la capa de base una capa superior sin pigmentar que proporciona un elevado grado de brillo sin modificar de modo alguno las características de capa de base.

El proceso según la invención, como anteriormente se ha definido, en donde se utiliza pigmento metálico, es de valor especial para la producción de la capa de base en este tipo de proceso de aplicación.

5 De este modo, y según otro aspecto de la invención, se proporciona un procedimiento para la producción de un revestimiento de capas múltiples sobre la superficie del sustrato, que comprende las etapas de:

10 (1) aplicar por pulverización a la superficie una capa de base que comprende:

(A) una resina de poliéster formadora de película como anteriormente se ha definido;

(B) un diluyente líquido orgánico volátil en el cual se disuelve la resina de poliéster (A);

15 (C) micropartículas poliméricas como anteriormente se han definido que son insolubles y dispersables de forma estable en la solución del polímero formador de película en el diluyente líquido, en una cantidad de por lo menos 10% del peso agregado del polímero formador de película y micropartículas;

20 (D) partículas de pigmentos dispersadas igualmente en la solución de la resina de poliéster formadora de película en el diluyente líquido;

25 (2) formar una película de polímero sobre la superficie a partir de la composición aplicada en la etapa (1);

(3) aplicar a la película de capa de base así obtenida una composición de capa superior transparente que comprende:

(E) un polímero formador de película;

(F) un líquido vehículo volátil para el polímero

30 (E);

(4) formar una segunda película de polímero sobre la

película de capa de base a partir de la composición aplicada en la etapa (3).

5 La resina de poliéster (A), el diluyente (B) y las micropartículas poliméricas (C), que resultan adecuados para utilizarse en el proceso anterior, son del tipo anteriormente descrito. Las partículas de pigmento (D) pueden ser cualquiera de las ya descritas anteriormente pero, como igualmente se ha indicado ya, el proceso es de especial relevancia en el empleo de pigmentos metálicos. Debe observarse que se especifica una mayor proporción máxima de las micropartículas para utilizarse en este proceso, en comparación con el proceso anteriormente descrito. Esta estipulación tiene en cuenta el hecho de que, en una composición de capa de base, especialmente una que contiene un pigmento metálico, se requiere un grado de control de flujo del material bastante más elevado durante la aplicación que en una composición proyectada para la producción de una capa de acabado. Preferiblemente, la cantidad de micropartículas usada es de 10 a 30% del peso agregado del polímero formador de película (A) y micropartículas.

20 Si se desea, la composición de capa de base puede incorporar adicionalmente otros aditivos conocidos, por ejemplo modificadores de la viscosidad tales como bentona o acetato-butirato de celulosa.

25 El constituyente polimérico (E) de la composición de capa superior empleada en la etapa (3) del proceso, puede ser en general cualquier polímero formador de película adecuado. De este modo, puede ser una resina de poliéster formadora de película de cualquiera de los tipos anteriormente descritos, en cuyo caso la composición de capa superior puede contener adicionalmente un agente reticulante. Alternativamente, el po-

30

límero (E) puede ser uno de los conocidos polímeros acrílicos formadores de película, derivados predominantemente de ésteres de ácido acrílico o metacrílico. Dichos polímeros pueden ser del tipo termoplástico, en cuyo caso la etapa (4) de formación de la segunda película polimérica puede no requerir más que la evaporación del líquido vehículo volátil; alternativamente, puede ser del tipo termoendurecible, que requiere la asistencia de un agente reticulante de tipo similar a los ya descritos anteriormente en conexión con las resinas de poliéster, pudiendo requerir también la aplicación de calor en la etapa (4). Al contrario que la resina de poliéster en la composición de capa de base, el polímero (E) de la composición de capa superior puede estar en solución o en dispersión estable en el líquido vehículo volátil (F) de la composición.

De este modo, el líquido vehículo (F) puede ser un disolvente o un no disolvente para el polímero de la capa superior. Cuando el líquido es un disolvente, éste puede ser cualquiera de los líquidos orgánicos volátiles o mezclas de los mismos anteriormente mencionados como adecuados para utilizarse en una composición que contiene resina de poliéster. Cuando el líquido es un no disolvente, éste tenderá a ser uno de polaridad bastante inferior a la del primero, pudiendo consistir en uno o más hidrocarburos alifáticos tales como hexano, heptano y fracciones de petróleo de bajo contenido aromático, opcionalmente en mezcla con líquidos de alta polaridad como ya se ha indicado, a condición de que la mezcla total sea un no disolvente para el polímero de la capa superior.

Cuando la composición de capa superior es una dispersión polimérica, ésta será en general una dispersión estéricamente estabilizada en donde las partículas poliméricas son

estabilizadas por medio de un copolímero en bloque o de injerto, no siendo solvatable uno de los constituyentes poliméricos de la misma por aquel líquido y estando asociado con el polímero disperso. Los principios bien conocidos según los cuales se pueden preparar tales dispersiones han sido indicados anteriormente en conexión con la preparación de las micropartículas de la composición de capa de base.

La composición de la capa superior puede en ciertos casos contener polímero en solución y polímero en dispersión. El polímero soluble puede ser un polímero preformado de diferente composición monómera a la del polímero dispersado que, al igual que este último, es soluble en el líquido vehículo (F) y se añade como una solución en el mismo a la dispersión. Alternativamente, puede surgir durante la formación del polímero disperso como resultado de la polimerización preferencial de algunos de los monómeros presentes. De nuevo, puede ser un polímero formado originalmente en dispersión pero que, al contrario que el formador de película principal, pasa a la solución cuando se añade a la fase líquida continua de la dispersión otros líquidos de solvencia más fuerte que este último, en el transcurso de la formulación de una pintura con las características de aplicación requeridas.

Normalmente, la composición de la capa superior será prácticamente incolora de modo que no se modifique significativamente el efecto de pigmentación debido a la capa de base, pero en ciertos casos puede ser conveniente proporcionar una tintura transparente sobre la composición de la capa superior.

En la primera etapa operacional del proceso, la composición de la capa de base se aplica a la superficie del

sustrato, la cual puede estar previamente emprimada o tratada de otro modo tal y como es convencional en la técnica. Los sustratos que son de principal interés en el contexto de la invención son los metales tales como acero o aluminio que se utilizan normalmente para la fabricación de carrocerías de automóviles, pero pueden utilizarse otros materiales tales como vidrio, cerámica, madera e incluso plástico a condición de que sean capaces de soportar las temperaturas a las cuales se puede efectuar el curado final del revestimiento de capas múltiples. Después de la aplicación de la composición de la capa de base, se forma a partir de la misma una película de polímero sobre la superficie del sustrato. Si se desea, ésto se puede conseguir sometiendo el sustrato y el revestimiento aplicado a calor con el fin de volatilizar el diluyente líquido orgánico y dentro del alcance de la invención cae la utilización de una temperatura de calentamiento suficiente para reticular la película de la capa de base en aquellos casos en donde el curado de la resina de poliéster requiere dicho proceso. Sin embargo, un mérito particular del presente proceso es que resulta suficiente para permitir solamente un corto periodo de secado a temperatura ambiente o próximo a ella, es decir sin efectuar el curado de la resina de poliéster, al objeto de asegurar que la composición de la capa superior se pueda aplicar a la película de la capa de base sin que exista tendencia alguna de que la primera se mezcle o se disuelva en la última de modo que pueda interferir con la orientación correcta de un pigmento metálico, consiguiéndose con ello el efecto "flip" óptimo. Normalmente, un tiempo de secado de 1 a 5 minutos, a una temperatura de 15 a 30°C, evita de forma segura el mezclado de las dos capas. Al mismo tiempo, la película de la capa de base

es adecuadamente humectada por la composición de la capa superior, de modo que se obtiene una adhesión insatisfactoria entre las capas.

5 Después de la aplicación de la composición de capa superior a la película de capa de base, el sustrato revestido se somete a una operación de curado en donde la capa de base y opcionalmente capa superior también, se cura mediante auto-oxidación y/o reticulación con ayuda de agentes reticulantes presentes, según sea adecuado. Esta operación de curado se
10 efectua a una temperatura elevada tal y como es convencional en la técnica de las composiciones de revestimiento termoendurecibles, normalmente a una temperatura del orden de 100 a 140°C, pero, si se desea, puede utilizarse una temperatura inferior a condición de que el sistema reticulante sea suficientemente reactivo.
15

 La composición de la capa de base se puede aplicar al sustrato mediante cualquiera de las técnicas de pulverización descritas anteriormente. La composición de capa superior se puede aplicar a continuación por cualquier método conveniente tal como mediante brocha, pulverización, inmersión o flujo, pero es preferible la utilización de la pulverización puesto que se consiguen así los mejores resultados en relación al brillo del acabado final. El empleo de la composición de capa de base conteniendo resina de poliéster y micropartículas poliméricas ha resultado proporcionar un grado de control significativamente mejorado con respecto a la orientación del pigmento metálico bajo las condiciones de aplicación por pulverización, de modo que se puede conseguir un efecto "flip" realizado.
20
25

 La invención se ilustra, pero no se limita, por los siguientes ejemplos, en los cuales las partes y porcentajes se
30

ofrecen en peso.

EJEMPLO 1

(A) Composición de acabado de resina alquídica conteniendo micropartículas poliméricas

5 (1) Preparación de micropartículas de polímero

En un recipiente provisto de agitador, termómetro y condensador de reflujo se agregan los siguientes elementos:

	Hidrocarburo alifático (gama del punto de ebullición: 140-156°C; contenido aromático: cero)	20,016 partes
10	Metacrilato de metilo	1,776 partes
	Acido metacrílico	0,036 partes
	Azo-diisobutironitrilo	0,140 partes
	Estabilizador copolímero de injerto (solución 33%) (según descripción más adelante)	0,662 partes

15 Se purgan el recipiente y el contenido con gas inerte y se eleva la temperatura a 100°C y se mantiene durante 1 hora para producir una "semilla" de polímero disperso. Se mezclan previamente los siguientes ingredientes y se alimentan al recipiente a una velocidad uniforme durante el transcurso de 6 horas, agitando y manteniendo la temperatura en 100°C:

	Metacrilato de metilo	32,459 partes
	Metacrilato de glicidilo	0,331 partes
25	Acido metacrílico	0,331 partes
	Azo-diisobutironitrilo	0,203 partes
	Dimetilaminoetanol	0,070 partes
	Solución de estabilizador copolímero de injerto (según descripción más adelante)	6,810 partes
30	Hidrocarburo alifático (gama de ebullición 140-156°C)	<u>33,166 partes</u>
		100,000 partes

5 Se mantiene la temperatura del contenido del recipiente en 100°C durante 3 horas más, para lograr una plena conversión de los monómeros a una fina dispersión que contiene micropartículas (21-22% de la dispersión total) de gel polímero insoluble, junto con partículas (23% de la dispersión total) de polímero sin reticular.

10 El estabilizador copolímero de injerto utilizado en el procedimiento anterior se obtuvo de la siguiente forma: Se auto-condensa ácido 12-hidroxiesteárico a un índice de acidez de aproximadamente 31-34 mg KOH/g (correspondiente a un peso molecular de 1650 a 1800) y luego se reacciona con una cantidad equivalente de metacrilato de glicidilo. El éster insaturado resultante se copolimeriza en una relación en peso de 2:1 con una mezcla de metacrilato de metilo y ácido acrílico en la proporción 95:5.

15 (2) Modificación de micropartículas con el polímero auxiliar

20 En un recipiente provisto de los mismos elementos del paso (a), se cargan 63,853 partes de la dispersión obtenida en el paso (a) anterior. La dispersión se calienta a 115°C y se purga el recipiente con un gas inerte. Se mezclan previamente los siguientes ingredientes y se alimentan a una velocidad estable durante el transcurso de 3 horas, al contenido agitado del recipiente, manteniendo la temperatura en 115°C:

25	Metacrilato de metilo	3,342 partes
	Acrilato de hidroxietilo	1,906 partes
	Acido metacrílico	0,496 partes
	Acrilato de butilo	3,691 partes
	Acrilato de 2-etilhexilo	3,812 partes
30	Estireno	5,712 partes

	Azo-diisobutironitrilo	0,906 partes
	Prim-octilmercaptan	0,847 partes
5	Solución de estabilizador copolímero de injerto (según se describe en paso (a))	1,495 partes

Al completar la operación de adición de los ingredientes, el contenido del recipiente se mantiene a 115°C durante 2 horas más para lograr una plena conversión de los monómeros y 13.940 partes de acetato de butilo se agregan finalmente, llevando la carga total a 100.000 partes. La dispersión obtenida tiene un contenido total en sólidos formadores de película de 45-46%; el contenido en micropartículas de polímero gelificado insoluble es de 27,0 a 27,5%.

(3) Preparación de la composición base

15 En un molino de bolas se molturan conjuntamente los siguientes ingredientes:

	Pigmento de dióxido de titanio	7,8 partes
	Pigmento de cromo medio	27,8 partes
	Pigmento de cromo escarlata	18,1 partes
20	Resina dispersante (solución en xileno al 49% de sólidos)	29,6 partes
	Xileno	16,7 partes

(4) Preparación de la composición de acabado

Se mezclan los siguientes ingredientes:

25	Composición de base (como se ha descrito en el punto (3) anterior)	150,34 partes
	Resina de melamina/formaldehido (solución en butanol al 62% de sólidos)	63,52 partes
30	Solución de resina alquídica (como se describe más abajo)	133,43 partes
	Dispersión de micropartículas poliméricas (como se describe en el punto (2) anterior)	35,46 partes

Dipenteno	24,00 partes
Acetato de butilo	8,00 partes
Xileno	51,00 partes

5 La solución de resina alquídica empleada en la formulación anterior es una solución en xileno al 63% de sólidos de una resina de longitud de aceite al 34% preparada por condensación de aceite de coco, trimetilolpropano, glicerol, ácido benzóico y anhídrido ftálico en las proporciones molares de 0,806 : 3,273 : 0,192 : 0,581 : 3,906 respectivamente.

10 (B) Acabado de resina alquídica sin contener micropartículas poliméricas

Se mezclan los siguientes ingredientes:

Composición de base como la descrita en el punto A(3) anterior	150,34 partes
15 Resina de melamina/formaldehido (solución en butanol al 62% de sólidos)	63,52 partes
Solución de resina alquídica (como se describe en el punto A(4) anterior)	157,58 partes
Dipenteno	24,00 partes
20 Acetato de butilo	8,00 partes
Xileno	51,00 partes

(C) Aplicación de los acabados

25 Las composiciones preparadas en la forma descrita en (A) y (B) anteriormente se aplican por pulverización a paneles de acero emprimados, verticales, que fueron troquelados con agujeros de 6,35 mm a intervalos de 25,4 mm, de tal modo que el espesor de la película aumente progresivamente desde la parte superior al fondo del panel. Los revestimientos aplicados se dejan vaporizar instantaneamente durante 45 minutos
30 y a continuación se cochuran a 130°C durante 10 minutos.

Se estima entonces el espesor de película en el cual se presenta primeramente el corrimiento de los revestimientos en los rebordes de los agujeros. Para la composición (A) que contiene micropartículas poliméricas, el espesor mínimo de película fue de 0,09652 mm; para la composición (B) sin contener micropartículas, el espesor de película mínimo fue de solamente 0,06096 mm.

EJEMPLO 2

Proceso de capa de base/capa superior clara utilizando la capa de base que contiene micropartículas poliméricas

(A) Preparación de la capa de base

Se mezclan los siguientes ingredientes:

	Resina de melamina/formaldehido (solución al 67% en butanol)	38,00 partes
15	Dispersión de micropartículas poliméricas (como se ha descrito en el ejemplo 1, parte A(2))	83,56 partes
	Solución de resina alquídica (como se describe más abajo)	26,64 partes
20	Dispersión de violeta de carbazol (6,1 % en xileno)	10,12 partes
	Dispersión de azul de ftalocianina (9,7 % en xileno)	20,28 partes
25	Dispersión de negro de humo (14,2% en xileno)	2,52 partes
	Dispersión de escamas de aluminio (pasta al 35% en xileno)	81,04 partes
	Acetato de 2-etoxietilo	50,64 partes
	Acetato de butilo	35,00 partes

30 La solución de resina alquídica usada en la formu-

lación anterior es una solución al 70% en sólidos en xileno de una resina preparada por condensación de aceite de coco, trimetilolpropano, glicerol y anhídrido ftálico en las proporciones molares de 1,0 : 4,05 : 0,5 : 5,14.

5 B. Proceso de revestimiento

Se diluyen 100 partes de la composición de capa de base preparada en el punto (A) por adición de 87 partes de acetato de butilo, para dar una viscosidad de 23,25 segundos en la copa B3 (Normas Británicas) a 25°C. La pintura diluida se aplica por pulverización a un panel metálico imprimado para dar una película de 0,02032 mm de espesor después de la pérdida de todos los disolventes. Después de un periodo de vaporización instantánea de 2 minutos a temperatura ambiente, los paneles se vuelven a revestir con dos capas de una composición clara acrílica termoendurecible, permitiéndose entre las capas un periodo de vaporización instantánea de 2 minutos. El espesor de la película seca de la capa clara es de 0,0635 mm. Después de un periodo de vaporización instantánea final de 10 minutos a temperatura ambiente, los paneles y revestimientos se cochuran a 127°C durante 30 minutos.

Los acabados así obtenidos son de excelente apariencia, teniendo un efecto metálico de aluminio, igualado, sin traza alguna de movimiento de la escama metálica (es decir, ausencia de "corrimiento"). No existe penetración de la capa superior clara en la capa de base, de modo que el nivel de brillantez muy elevado asociado con la capa clara no es perjudicado de modo alguno por la capa de base, existiendo todavía una excelente adhesión entre capas de los paneles cochurados. El revestimiento tiene también una buena flexibilidad y resistencia a la humedad.

La composición acrílica clara utilizada como capa superior en el procedimiento anterior, se prepara del siguiente modo:

5	Resina butilada de melamina-formaldehido, solución al 60% en butanol	22,0 partes
	Dipenteno	9,5 partes
	Glicolato de butilo	4,5 partes
	Butanol	2,5 partes
	Solución al 2% de aceite de silicona	0,4 partes
10	Dispersión no acuosa en una mezcla de hidrocarburo alifático/aromático de resina acrílica termoendurecible, 42% de sólidos	50,0 partes
15	Solución de resina acrílica termoendurecible, en xileno/butanol, 50% de sólidos	19,8 partes

La composición tiene una viscosidad de 60 segundos cuando se mide a 25°C en una copa B3 según la Norma Británica 1733:1955.

20

EJEMPLO 3

Se repite el procedimiento del ejemplo 2, excepto que las 26,64 partes de solución de resina alquídica allí descrita se sustituye por 31,07 partes de una solución al 60% en xileno de una resina alquídica obtenida por condensación de ácido azelaico, anhídrido ftálico, dimetilolpropano y neopentil glicol en las proporciones molares de 0,346 : 0,654 : 0,369 : 0,777 respectivamente.

25

EJEMPLO 4

Composiciones de acabado de resina alquídica conteniendo micropartículas poliméricas en diferentes porciones en peso

30

Se obtienen tres composiciones, designadas I, II y III, mezclando los siguientes ingredientes en las proporciones mostradas:

	I	II	III
5			
Resina de melamina/formaldehido (solución en butanol al 62% de sólidos)	60,0	72,5	60,0
Composición de base de molino blanca conteniendo TiO ₂	119,2	119,2	119,2
Solución de resina alquídica (como se describe en el ejemplo 2)	143,1	107,9	128,2
Solución de aceite de silicona (2%)	1,2	1,2	1,2
Alcohol isobutílico	8,0	8,0	8,0
10			
Dipenteno	20,0	20,0	20,0
Xileno	56,0	50,0	83,0
Dispersión de micropartículas poliméricas (como se describe en el ejemplo 1, parte A (2))	32,9	65,8	-
Polímero acrílico termoendurecible (solución al 65%)	-	-	22,9
15			
Contenido en sólidos determinado, %	51,14	50,59	50,03
Contenido en micropartículas, % no volátiles (basado en los componentes no volátiles de resina)	5	10	0

20 Se pulverizan paneles metálicos emprimados con cada una de las tres composiciones para dar una capa "de cuffa" con un espesor de película que varía gradualmente. Cada panel se deja reposar verticalmente durante 45 minutos y a continuación se cochura, de nuevo en posición vertical, durante 10 minutos a 130°C. En cada caso se determina entonces el espesor

de película en el cual se presenta en primer lugar el "corrimiento". El panel acabado con la composición III experimenta el corrimiento a un espesor de película de 60-65 micras y mayor, pero los paneles acabados con las composiciones I y II experimentan el corrimiento solamente a un espesor de película de 75 micras y mayor.

EJEMPLO 5

Composición de acabado de poliéster conteniendo micropartículas poliméricas, empleando un agente de reticulación alternativo

En un molino de bolas se molturan los siguientes ingredientes:

	Poliéster conteniendo grupos hidroxilo, (contenido hidroxilo 8,1%, solución al 90% en acetato de 2-butoxi etilo)	17,11 partes
	Dispersión de micropartículas poliméricas (como se describe en el ejemplo 1, parte A (2))	8,39 partes
15	Acetato de butilo	6,20 "
	Dióxido de titanio	34,30 "

Después de la molturación y extracción del molino de bolas, se añaden los siguientes ingredientes:

	Octoato de zinc (conteniendo 22% de zinc)	0,80 partes
20	Solución de aceite de silicona (2%)	2,00 "
	Acetato de 2-etoxi etilo	3,10 "
	Acetato de butilo	2,80 "

A la carga anterior se añaden 15,15 partes de un poliisocianato alifático (100% de contenido en no volátiles, contenido NCO 23,5%). Después de mezclar, la composición resultante se pulveriza sobre un panel imprimado del modo descrito en el ejemplo 4, se deja vaporizar instantáneamente durante

30 minutos y a continuación se cocchura durante 30 minutos a 80°C.

5 Se prepara una composición similar pero omitiendo las micropartículas poliméricas. Después de la aplicación por pulverización en la forma descrita en el ejemplo 4, se observa una resistencia al corrimiento significativamente más pobre que con la composición anterior que contiene las micropartículas.

EJEMPLO 6

10 Composición de acabado "metálico" de poliéster, con y sin micropartículas poliméricas

Se mezclan las siguientes series de ingredientes, identificados en las columnas I y II respectivamente:

	I	II	
15	Resina butilada de melamina/formaldehído (67% de sólidos en butanol)	39,3 partes	39,3 partes
	Dispersión de azul de ftalocianina (9,7% en xileno)	3,63 "	3,63 "
	Dispersión de azul verdoso de ftalocianina (8,65% en xileno)	2,34 "	2,34 "
	Solución de resina alquídica (como se describe a continuación)	59,83 "	117,6 "
	Acetato de butilo	20,1 "	20,1 "
20	Metiletilcetona	20,1 "	20,1 "
	Polímero promotor del flujo (solución al 10% en xileno)	0,9 "	0,9 "
	Dipenteno	30,0 "	30,0 "
	Dispersión modificada de micropartículas (como se describe en el ejemplo 1 A (2))	77,31 "	-
	Dispersión de escamas de aluminio (pasta al 20% en xileno)	18,15 "	18,14 "
25	Xileno	-	20,0 "

5 La resina alquídica usada en la formulación anterior es una solución al 70% en sólidos en una mezcla 4:1 en peso de xileno e isobutanol de una resina de longitud de aceite al 34% preparada por condensación de aceite de coco, trimetilolpropano, glicerol y anhídrido ftálico en las proporciones molares de 1:4,05:0,5:5,14 respectivamente.

Ambas composiciones I y II tienen una viscosidad de 33 segundos medida en una copa B3 (Normas Británicas) a 25°C.

10 Se aplican cuatro capas de cada composición (técnica de mojado sobre mojado) a paneles metálicos exprimados, permitiendo un periodo de vaporización instantánea de 1 minuto entre la aplicación de las capas. Después de un periodo final de vaporización instantánea de 10 minutos, los paneles se co-
15 churan a 127°C durante 30 minutos.

El control del pigmento en escamas de aluminio tras la aplicación, tal y como se observa por la ausencia de efectos de "corrimiento" y de "rebordeamiento negro" en los revestimientos obtenidos, resulta ser superior en el caso de
20 la composición I que en el caso de la composición II.

25 Descrita suficientemente la naturaleza del invento, así como la manera de realizarse en la práctica, debe hacerse constar que las disposiciones anteriormente indicadas son susceptibles de modificaciones de detalle en cuanto no alteren su principio fundamental.

REIVINDICACIONES

1.- Procedimiento para la producción de un revestimiento superficial sobre un sustrato, caracterizado porque comprende las etapas de:

- 5 (1) aplicar por pulverización, sobre la superficie del sustrato, una composición que comprende:
- (A) una resina de poliéster formadora de película;
 - (B) un diluyente líquido orgánico volátil en el cual se disuelve la resina de poliéster (A);
 - 10 (C) micropartículas poliméricas en una cantidad de por lo menos 3 % del peso agregado de la resina (A) y micropartículas, las cuales son insolubles y dispersables de forma estable en la solución de la resina de poliéster en el diluyente (B);
- (2) evaporar a continuación el diluyente volátil (B); y
- 15 (3) formar una película polimérica sobre la superficie.

2.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque el polímero microparticulado se deriva de uno o más monómeros etilénicamente insaturados.

20 3.- Procedimiento según la reivindicación 2, caracterizado porque el polímero es un polímero o copolímero de uno o más ésteres alquílicos de ácido acrílico o metacrílico.

4.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque el polímero microparticulado es un polímero de condensación.

25 5.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque las micropartículas poliméricas se obtienen mediante polimerización en dispersión de monómeros en un líquido orgánico, en el cual es insoluble el polímero resultante, en presencia de un estabilizador estérico para las partículas.

30

5 6.- Procedimiento según la reivindicación 5, caracterizado porque el estabilizador estérico usado en la producción de las micropartículas poliméricas es un copolímero en bloque o de injerto, cuya molécula contiene un componente que consiste en cadenas poliméricas que son solvatadas por el líquido orgánico y en otro componente que consiste en cadenas poliméricas de polaridad diferente y que no son solvables por el líquido orgánico y son capaces de llegar a anclarse a las micropartículas poliméricas.

10 7.- Procedimiento según la reivindicación 6, caracterizado porque el estabilizador estérico es un copolímero de injerto que comprende una espina dorsal polimérica que no es solvable por el líquido orgánico y una pluralidad de cadenas poliméricas, pendientes de la espina dorsal, que son solvables por el líquido orgánico.

15 8.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 5 a 7, caracterizados porque las micropartículas se asocian adicionalmente con un polímero, denominado polímero auxiliar que es soluble en el constituyente líquido orgánico volátil (B) de la composición y es también compatible con la resina formadora de película (A).

20 9.- Procedimiento según la reivindicación 8, caracterizado porque las micropartículas se asocian con polímero auxiliar siguiendo el proceso de polimerización en dispersión con lo cual se obtienen las micropartículas, inmediatamente con la polimerización de más monómero, a partir del cual se deriva el polímero auxiliar, en el medio líquido inerte original y en presencia del agente estabilizante original.

25 30 10.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, caracterizado porque las micropartículas

poliméricas se obtienen por polimerización en emulsión acuosa de monómero insaturado.

5 11.- Procedimiento según la reivindicación 10, caracterizado porque las micropartículas se asocian adicionalmente con un polímero auxiliar.

10 12.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 11, caracterizado porque las micropartículas poliméricas (C) están presentes en una cantidad de 3 a 30% del peso agregado del polímero formador de película (A) y micropartículas (C).

13.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque la composición aplicada al sustrato contiene adicionalmente un pigmento.

15 14.- Procedimiento según la reivindicación 13, caracterizado porque el pigmento es un pigmento metálico en escamas.

20 15.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque las micropartículas poliméricas (C) se emplean en una cantidad de por lo menos 10% del peso agregado del polímero formador de película (A) y micropartículas; junto con partículas de pigmento dispersadas igualmente en la solución de la resina de poliéster formadora de película en el diluyente líquido; y después de la etapa (3) se aplica a la película de capa de base así obtenida una composición de capa superior transparente que comprende un polímero formador de película y un líquido vehículo volátil para éste polímero; y se forma una segunda película polimérica sobre la película de capa de base a partir de la citada composición transparente.

25 30 16.- Procedimiento según la reivindicación 15, caracterizado porque las micropartículas poliméricas (C) se emplean en una cantidad de 10 a 45% del peso agregado del polímero forma

dor de película (A) y micropartículas (C)..

5 17.- Procedimiento según la reivindicación 1, 15 y 16
caracterizado porque la etapa (2) se efectúa dejando secar la
composición de capa de base sobre el sustrato durante un tiempo
de 1 a 5 minutos, a una temperatura de 15 a 30°C.

18.- Procedimiento para la producción de un revesti-
miento superficial sobre un sustrato, tal y como queda sustancial-
mente descrito en la presente Memoria.

10 Esta Memoria consta de 43 hojas escritas a máquina por
una sola cara.

Madrid, 11 de Julio de 1979

IMPERIAL CHEMICAL INDUSTRIES LIMITED

L. M. GOMEZ ACEGO Y PAREJO
P. P. Firmador J. Suarez D. I. C.

