

MINISTERIO DE INDUSTRIA Y ENERGIA  
Registro de la Propiedad Industrial



19 ES	11 NUMERO	10 A1
	21	
	22 FECHA DE PRESENTACION	
		25-4-78

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

**PATENTE DE INVENCION**

50 PRIORIDADES:	52 FECHA	53 PAIS
51 NUMERO		
17123/77	25 de abril de 1977	Inglaterra
33500/77	10 de agosto de 1.977	"

47 FECHA DE PUBLICIDAD	51 CLASIFICACION INTERNACIONAL	52 PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
	B05D; C08S	

64 TITULO DE LA INVENCION

Procedimiento para la producción de un revestimiento protector y decorativo de capas múltiples sobre la superficie de un sustrato.

71 SOLICITANTE (ES)

IMPERIAL CHEMICAL INDUSTRIES LIMITED.

DOMICILIO DEL SOLICITANTE

Imperial Chemical House, Millbank, Londres SW1P 3JF, Inglaterra.

72 INVENTOR (ES)

ALAN JAMES BACKHOUSE.

73 TITULAR (ES)

74 REPRESENTANTE

GOMEZ-ACEBO.

La presente invención se refiere a la aplicación de capas protectoras y decorativas a superficies diversas, particularmente a la superficie de la carrocería de automóvil.

La utilización, especialmente en la industria automotriz, de composiciones que contienen pigmentos metálicos para recubrir superficies es conocida. Este tipo de terminación se conoce como "terminación metálica de lujo" con la que se obtiene un efecto de reflejo de luz diferencial, según el ángulo de visión. Para maximizar el efecto del tono "flip", se requiere elaborar una composición con una formulación cuidada en lo que concierne la resina formadora de la película y el medio líquido. Se pueden presentar muchas dificultades al tratar de cumplir con este objetivo y lograr a su vez un alto grado de lustre en la terminación final tal como exige generalmente la industria automotriz. Por ésta razón, uno de los procedimientos/métodos propuestos en el arte anterior para lograr terminaciones metálicas comprende dos capas. La primera que se aplica a la superficie del sustrato es una mano de base que contiene el pigmento metálico y su formulación busca el efecto "flip" óptimo. Luego se aplica sobre la mano de base una capa superior sin pigmentos que otorgará el grado deseado de lustre sin modificar en forma alguna las características de la mano de base.

Un criterio esencial para lograr una terminación metálica de dos capas exitosa es que no exista tendencia alguna en la capa superior a mezclarse, al ser aplicada, o ejercer

acción solvente apreciable sobre la mano de base previamente aplicada. Si no se cumple este requisito, el efecto de pigmentación metálica se puede ver seriamente perjudicado. En principio se puede cumplir con éste requisito mediante la utilización de materiales formadores de películas, en la mano de base y en la capa superior, mutuamente incompatibles, pero no se obtendría en ese caso la adhesión necesaria entre las dos capas. Una forma más práctica de lograr el objetivo es utilizar como mano de base un material que requiere termo-fijado/secado, y darle a esa mano por lo menos un tratamiento corto de curado antes de aplicar la capa superior. Sin embargo, se introduce de esta forma una complicación indeseable en el esquema de producción al interrumpir la operación de rociado con una operación de horneado. Es más deseable que la mano de base seque en pocos minutos en las condiciones normales del recinto de rociado de pintura, a tal punto que no se vea afectado por la aplicación de una capa superior.

Para las terminaciones metálicas de automóviles de dos capas basadas en soluciones de polímeros acrílicos en solventes orgánicos volátiles, se ha propuesto un método para lograr el objetivo anteriormente mencionado que comprende emplear para la mano de base una solución pigmentada de un polímero acrílico que contiene un ester celulosa, como por ejemplo, celulosa acetato butirato, y para la capa superior una solución sin pigmentar de un copolímero acrílico específico capaz de

formar ligaduras transversales con un agente de ligaduras transversales para el copolímero; se aplica la mano de base al sustrato y la capa superior en forma subsiguiente sin un horneado intermedio de la mano de base, y dándole al conjunto un horneado final para curar la capa superior.

Se ha encontrado que la aplicación de la capa superior transparente a la mano de base pigmentada para una terminación con dos capas se puede lograr en forma satisfactoria, sin recurrir necesariamente a una operación de horneado intermedia, si el polímero presente en la mano de base incorpora una proporción de micropartículas de polímero insolubles.

De acuerdo con la presente invención, se provee un procedimiento para la producción de un recubrimiento protector y/o decorativo de múltiples capas para colocar sobre la superficie de un sustrato. Dicho procedimiento comprende los pasos siguientes:

(1) Aplicación a la superficie de una composición de base que comprende:

- (A) un polímero formador de película, distinto de una resina de poliéster o una resina alquido;
- (B) un diluyente líquido orgánico volátil en el que se disuelve el polímero;
- (C) micropartículas de polímero según la definición dada más adelante que son insolubles en y están establemente dispersadas 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 las micropartículas;

5 (D) partículas de pigmentación dispersadas también en la solución del polímero formador de película en el diluyente líquido;

(2) Formación de una película de polímero sobre la superficie con la composición aplicada en el paso (1).

10 (3) Aplicación de una composición para capa superior transparente sobre la película de base obtenida, que comprende:

(E) un polímero formador de película;

(F) un líquido portador volátil para el polímero.

(4) Formación de una segunda película de polímero sobre la película de base con la composición aplicada en el paso (3).

15 El elemento constituyente (A) de polímero formador de película de la composición de base utilizada en el paso (1) del procedimiento puede constituir cualquiera de los polímeros conocidos y utilizados en las composiciones de recubrimiento, a  
20 excepción de las resinas de poliéster y las resinas alquido. Una clase adecuada de polímeros es la que comprende los derivados de uno o más monómeros no saturados etilénicamente.

Los miembros de ésta clase que son particularmente útiles son los polímeros acrílicos de adición que son de uso  
25 corriente en la producción de coberturas en la industria

automotriz, es decir, polímeros o copolímeros de uno o más ester-  
teres alquilo de ácido acrílico o metacrílico, en forma optati-  
va junto con otros monómeros no saturados etilénicamente. Estos  
polímeros pueden ser de tipo termoplástico o de tipo termofi-  
5 jantes/secantes con ligaduras transversales. Los ester-  
teres acrí-  
licos adecuados para ambos tipos de polímeros incluyen: metil  
metacrilato, etil metacrilato, propil metacrilato, butil meta-  
cristato, etil acrilato, butil acrilato y 2-etilhexil acrilato.  
Otros monómeros copolimerizables adecuados incluyen vinil ace-  
10 tato, vinil propionato, acrilonitrilo, estireno y vinil tolu-  
eno. Cuando se requiere que el polímero sea del tipo con ligadu-  
ras transversales, los monómeros funcionales adecuados para  
utilizar además de los anteriores incluyen ácido acrílico, ácido  
metacrílico, hidroxietil acrilato, hidroxietil metacrilato,  
15 2-hidroxipropil acrilato, 2-hidroxipropil metacrilato, N-(alco-  
ximetil) acrilamidas y N-(alcoximetil) metacrilamidas, en donde  
el grupo alcoxi puede ser, por ejemplo, un grupo butoxi, glicid-  
dil acrilato y glicidil metacrilato. La composición de base pue-  
de en ese caso contener también un agente de ligaduras transver-  
20 sales como por ejemplo, un diisocianato, un diepoxido o, espe-  
cialmente, una resina nitrógeno, es decir un condensado de formal-  
dehído con un compuesto nitrogenoso tal como urea, tiourea, me-  
lamina o benzoguanamina, o un eter alquilo inferior de un conden-  
sado semejante en el cual el grupo alquilo contiene de 1 a 4  
25 átomos de carbono. Los agentes de ligadura transversal

particularmente adecuados son los condensados de melamina-formaldehído en los que una proporción sustancial de los grupos metilol están eterificados por reacción con butanol.

5 En función de la definición general de la invención, el agente de ligadura transversal, cuando está presente, se considera parte del polímero formador de película (A).

10 La composición de base puede incorporar un catalizador adecuado para la reacción de ligadura transversal entre el polímero acrílico y el agente de ligadura transversal como ser por ejemplo, un compuesto ácido-reactivo tal como butil maleato ácido, butil fosfato ácido, o ácido p-tolueno sulfónico. En forma alternativa se puede proveer la acción catalítica mediante la incorporación de grupos ácidos libres en el polímero acrílico, por ejemplo, mediante la utilización de  
15 ácido acrílico o metacrílico como comonomero en la preparación del polímero.

20 Se puede preparar el polímero acrílico mediante polimerización en solución del/los monómero/s, en presencia de catalizadores o iniciadores adecuados tales como peróxidos orgánicos o compuestos azo, por ejemplo, benzoin peróxido o azodiisobutironitrilo. Se puede realizar la polimerización en forma conveniente en el mismo líquido orgánico que habrá de formar el constituyente (B) diluyente de la composición de base, o en un líquido que habrá de formar parte de dicho diluyente.  
25 En forma alternativa se puede preparar el polímero

acrílico en una operación previa por separado (por ejemplo por medio de polimerización en emulsión acuosa) y luego disolver en un líquido orgánico adecuado.

5 Otros miembros adecuados de la clase de polímeros derivados de monómeros no saturados etilénicamente incluyen los copolímeros de vinilo, es decir, copolímeros de ésteres de vinilo de ácidos inorgánicos u orgánicos, por ejemplo, cloruro de vinilo, acetato de vinilo y vinil propionato; los copolímeros pueden optativamente estar parcialmente hidrolizados de forma tal de introducir unidades de alcohol vinilo.  
10 Un ejemplo de un copolímero semejante es el que contiene 91% cloruro de vinilo, 6% alcohol vinilo y 3% acetato de vinilo en peso, conocido en el comercio como "Vinylite VAGH" y fabricado por la firma Union Carbide Corporation.

15 En lugar de ser un polímero derivado de monómeros no saturados etilénicamente, el constituyente (A) polímero de la composición de base puede ser un éster celulosa, como ser por ejemplo acetato butirato celulosa o nitrato celulosa. En particular se menciona como adecuados los productos conocidos en el comercio como EAB 531-1, fabricados por Eastman  
20 Kodak: acetato butirato celulosa con un contenido de acetilo del 3% y un contenido de butirilo del 50% y una viscosidad de 1 - 2 segundos según las medidas tomadas de acuerdo con el Método ASTM D-1343154T.

25 Otro tipo de polímero que puede ser empleado como

constituyente (A) comprende las resinas de nitrógeno, ya descriptas como agentes de ligadura transversal para los polímeros acrílicos del tipo de termofijado. Estas mismas resinas se pueden utilizar como materiales formadores de película y con este fin las resinas preferidas son nuevamente los condensados de melamina-formaldehído en los cuales una proporción sustancial de los grupos metilol están eterificados por reacción con butanol. Para poder acelerar la curación de la resina se incorpora preferentemente en la composición de base un catalizador adecuado, semejante a los ya mencionados. Por lo establecido anteriormente, es evidente que también se puede utilizar como constituyente (A) formador de película una mezcla de un polímero acrílico de termofijado y una resina de nitrógeno en proporciones tales que parte de esta última actúa como agente de ligadura transversal y parte como formador suplementario de película por sí mismo.

El constituyente (B) líquido orgánico volátil de la composición de base puede ser cualquiera de los líquidos, o mezclas de líquidos, utilizados convenientemente como solventes de polímeros en las composiciones de recubrimiento, como por ejemplo, hidrocarburos alifáticos tales como hexano, y heptano, hidrocarburos aromáticos tales como tolueno y xileno, y fracciones de petróleo de varias gamas de punto de ebullición que son predominantemente alifáticos pero que tienen un contenido aromático significativo, ésteres tales como

butil acetato, etileno glicol diacetato y 2-etoxietil acetato, cetonas tales como acetona y metil isobutil cetona, y alcoholes tales como el alcohol butilo. El líquido o mezcla de líquidos elegido como diluyente (B) dependerá de la naturaleza del polímero (A) formador de película, de acuerdo con los principios ya conocidos en el arte de los recubrimientos, para que el polímero sea soluble en el diluyente.

Las micropartículas de polímero (C) presentes en la composición de base son partículas de polímero de dimensiones coloidales, con un diámetro de desde 0,01 a 10 micrones, preferentemente de 0,1 a 5 micrones. El polímero del que se componen las micropartículas debe ser insoluble en la solución del polímero (A) en el diluyente líquido (B); se puede lograr esta insolubilidad 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 ligadura transversal en un polímero que, si no tiene ligadura transversal, es de hecho soluble en la solución de polímero (A) en el diluyente (B). Cuando se logra la insolubilidad de las micropartículas a través de ligaduras transversales, se prefiere que el grado de ligaduras transversales obtenido no sea mayor que el necesario para volver insoluble al polímero. La insolubilidad de las micropartículas en la solución de polímero (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 sobrenadante y se seca el polímero residual durante 30 minutos a 150°C, luego de 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 gravedad específica del diluyente se aproxima o es mayor al de las micropartículas pero esos diluyentes (por ejemplo, solventes clorinados) 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 el polímero (A) también se encuentra presente; existen dificultades prácticas para realizar la prueba con la solución de polímero (A) en el diluyente (B).

El polímero de las micropartículas puede ser de varios tipos. Puede ser, por ejemplo, un polímero de adición acrílico, derivado de uno o más de los mismos monómeros ya descritos anteriormente en conexión con el constituyente (A) de polímero formador de película. Cuando se desea que un polímero semejante tenga ligaduras transversales, 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, etileno glicol dimetacrilato o divinilbenceno; el segundo: al incluir

5 en dichos monómeros proporciones menores de dos otros monómeros que llevan pares de grupos químicos que pueden ser obligados a reaccionar entre sí durante o luego de la reacción de polimerización, tales como epoxi y carboxilo (como por ejemplo en glicídilo metacrilato y ácido metacrílico), anhídrido

10 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 un alcohol polihídrico y un ácido policarboxílico. Los alcoholes polihídricos adecuados incluyen etileno glicol, propileno

15 glicol, butileno glicol, 1:6-hexileno glicol, neopentil glicol, dietileno glicol, trietileno glicol, tetraetileno glicol, glicerol, trimetilolpropano, trimetioletano, pentaeritritol, dipentaeritritol, tripentaeritritol, hexanetriol, oligómeros de estireno y alcohol alilo (por ejemplo el producto conocido

20 en el comercio como RJ100 y fabricado por Monsanto Chemical Company) y 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

25 co (o el anhídrido del mismo), ácido adípico, ácido azelaico,

ácido sebácico, ácido maleico (o el anhídrido del mismo),  
ácido fumárico, ácido mucónico, ácido itacónico, ácido ftálico  
(o el anhídrido del mismo), ácido isoftálico, ácido tereftá-  
lico, ácido trimellítico (o el anhídrido del mismo) y ácido  
5 piromellítico (o el anhídrido del mismo). Dichos polímeros  
pueden tener ligaduras transversales si así se desea, median-  
te la incorporación de materiales de funcionalidad mayor que  
2 en la composición inicial, aunque en este caso, debido a  
la distribución característicamente amplia de las especies  
10 moleculares formadas en una polimerización de condensación,  
es difícil asegurar que todas estas especies están de hecho  
provistas de ligaduras transversales.

La composición química y el grado de ligaduras trans-  
versales del polímero de las micropartículas puede ser tal que  
15 tenga un Tg (temperatura de transición vidrio-goma) por debajo  
de la temperatura ambiente, en cuyo caso las micropartículas  
tendrán consistencia gomosa; en forma alternativa, el políme-  
ro puede tener una composición tal que la temperatura de tran-  
sición vidrio-goma (Tg) es mayor a la temperatura ambiente,  
20 es decir, las partículas tendrán una consistencia dura y vi-  
driosa.

Tal como se ha establecido anteriormente, es nece-  
sario que las micropartículas de polímero estén dispersadas  
en forma estable en la solución del polímero formador de pe-  
25 lícula de la base en el 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 de las cadenas de polímero que están solvatadas por dicha solución y por lo tanto se encuentran en una configuración extendida de cadena. En este contexto, se entiende por "solvatación" que las cadenas de polímeros en cuestión, si son moléculas independientes, son solubles en la solución de polímero formador de película; sin embargo, debido a que las cadenas se encuentran de hecho fijadas a las micropartículas en uno o más puntos en todo el largo de las mismas, la barrera estérica permanece fijada en forma permanente a las partículas. Se comprenderá que las cadenas de polímeros estabilizadores que se utilizan se seleccionan con referencia a la naturaleza del diluyente líquido y el polímero formador de película en cuestión. En términos generales, esto significa que las cadenas tendrán un grado similar de polaridad al grado del diluyente y del polímero formador de película, de forma tal que la combinación de este último será inherentemente un solvente para el polímero del que están compuestas las cadenas. Ya que, en la terminación para automotores con dos capas a la que está principalmente dirigida la presente invención, se utiliza un diluyente líquido de un grado relativamente alto de polaridad (conteniendo por ejemplo, una proporción sustancial de solventes éster y cetona "fuertes") es evidente que las cadenas estabi-

lizadoras en las micropartículas deben tener generalmente una composición tal que son inherentemente solubles en ese tipo de líquido.

5 Se describe la forma de anclar las cadenas estabilizadoras a las micropartículas en conexión con los métodos de fabricación de las partículas a continuación:

Se pueden producir las micropartículas de polímero en varias formas. Preferentemente se producen mediante un procedimiento de polimerización en dispersión de monómeros, 10 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 con 15 cierne a la polimerización en dispersión de los monómeros no saturados etilénicamente, tales como los ésteres ácidos metacrílicos o acrílicos, los ésteres vinilo 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 resul- 20 tante, en presencia de un agente estabilizador anfipático o de un precursor polimérico disuelto en el líquido, que, por copolimerización o injertación con una porción de los monómeros, puede dar lugar in situ a un agente estabilizador semejante. Los principios generales están descriptos en el arte 25 anterior. (Memorias de Patentes Británicas N° 941.305;

1.052.241; 1.122.397 y 1.231.614; y "Dispersion Polymerization in Organic Media", ed. K.E.J. Barrett, John Wiley & Sons, 1975).

5 Los monómeros no saturados etilénicamente adecuados incluyen metil metacrilato, etil metacrilato, butil metacrilato, etil acrilato, butil acrilato, 2-hidroxietil acrilato, vinil acetato, vinil propionato, estireno y vinil tolueno. La producción específica de dispersiones de partículas de polímeros de adición con ligaduras transversales se puede lograr  
10 incluyendo, en los monómeros elegidos, pares de monómeros que contienen (además de los grupos no saturados polimerizables) grupos capaces de entrar en reacción química entre sí, por ejemplo, los grupos epoxidos y carboxilos contenidos en glicidilo metacrilato y ácido metacrílico. Se obtienen par-  
15 tículas en las cuales se encuentran grupos complementarios que, aunque no co-reaccionan en esa etapa, se los puede obli-  
gar a co-reaccionar y formar de esta forma ligaduras trans-  
versales al calentar en forma subsiguiente la dispersión a una temperatura adecuadamente elevada, mediante los procedi-  
20 mientos del arte anterior. (Memorias de Patentes Británicas N° 1.095.288 y 1.156.012).

También se pueden preparar polímeros de adición con ligaduras transversales, en dispersión mediante la inclu-  
sión en los monómeros sometidos a polimerización en disper-  
25 sión; de una proporción menor de un monómero que es bi-funcional

con respecto a la reacción de polimerización, como ser por ejemplo etilenoglicol dimetacrilato o divinilbenceno.

De los monómeros no saturados mencionados anteriormente, el metil metacrilato 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 etil acrilato o acetato de vinilo, pero una alternativa más conveniente puede ser copolimerizar el metil metacrilato con proporciones menores de monómeros "suavizantes"/"de ablandamiento" tales como butil acrilato o butil metacrilato. Se prefiere, sin embargo, que dichos monómeros "suavizantes" no excedan 15% en peso de la composición total del monómero; caso contrario, existe el riesgo de que el polímero resultante sea demasiado soluble, aún en diluyentes de hidrocarburo de baja polaridad, para que la polimerización en dispersión de lugar a una dispersión estable de micropartículas. Ciertos otros monómeros suavizantes tales como 2-etoxietil acrilato o 2-etoxietil metacrilato, pueden ser utilizados en proporciones mayores al 15%, si se desea, pero no se dispone de los mismos con la misma facilidad que los esteres alquilo inferiores correspondientes.

Se pueden incluir pequeñas proporciones de comonómeros que incorporan grupos carboxilo, como por ejemplo: ácido acrílico o ácido metacrílico (cuando las micropartículas deben establecer ligaduras transversales, dichas proporciones excederán las proporciones utilizadas para lograr las ligaduras

transversales por reacción con un monómero co-reactivo tal como glicídilo metacrilato. Al contrario, se pueden incluir pequeñas proporciones (adicionales) de un monómero epóxido, por ejemplo glicídilo metacrilato. También se pueden incluir otros monómeros funcionales tales como hidroxietil acrilato o acrilamida, en proporciones menores en los monómeros de los que se derivarán 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 N° 1.373.531, 1.403.794 y 1.419.199) incluyendo los procedimientos para obtener partículas de polímeros con ligaduras transversales. 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 es producto 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. Acordemente, el primer paso en la polimerización en dispersión de los monómeros comprende producir un estado de dispersión coloidal en el líquido inerte, tanto en forma de partículas líquidas como 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 monómero 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 un agente de estabilización anfipático pre-formado en este procedimiento, se puede utilizar un precursor polimérico adecuado que, por copolimerización o injertación con una porción de los monómeros bajo polimerización, puede dar lugar a la formación de un agente estabilizador in situ.

En el arte anterior (Solicitud de patente de invención Británica N° 19487/76) 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 elaborar dichos polímeros por medio de técnicas de polimerización en solución o en derretido. 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-aminocaproico o ácido 11-aminoundecanoico, o los lactamas correspondientes, y/o poliaminas, tales como etileno diamina, propileno diamina, hexametileno diamina, dietileno triamina, trietileno tetramina 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 mayor a dos, en el caso en que se desee que las micropartículas contengan ligaduras transversales.

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 copolímero en bloque o de injerto que contiene dos tipos de componente polimérico: un tipo consiste, según se ha establecido anteriormente, de cadenas de polímeros que son solvatables por el líquido de dispersión y el otro tipo consiste de cadenas de polímeros 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 un agente estabilizador semejante comprende un copolímero de injerto que comprende una estructura de base de polímero, que es el componente no-solvatable o "ancla" y una pluralidad de cadenas de polímeros solvatables pendientes de dicha estructura de base. Los ejemplos  
5 específicos de dichos copolímeros de injerto incluyen los copolímeros en que la estructura de base es una cadena de polímeros acrílica, derivada predominantemente del metil metacrilato, y las cadenas pendientes son residuos de poli(ácido 12-hidroxies-  
10 teárico) que son fácilmente solvatables en un medio de hidrocarburo alifático. Estos copolímeros se pueden producir por ejemplo, haciendo reaccionar en primer lugar poli(ácido 12-hidroxieste-  
15 árico) con glicidil acrilato o glicidil metacrilato, con lo cual el grupo terminal -COOH en el ácido polimérico se convierte a un derivado de ester que contiene un agrupamiento no saturado  
20 polimerizable, y luego copolimerizar dicho derivado con metil metacrilato, optativamente con proporciones menores de otros monómeros copolimerizables. Al emplear ácido acrílico o ácido  
25 metacrílico como comonómero menor, es posible introducir grupos carboxilo en la cadena de base del copolímero de injerto con resultados beneficiosos en tanto que la base se vuelve de ésta forma más polar que si está compuesto por unidades de metil metacrilato únicamente. Esta mayor polaridad convierte a la base en menos solvatable por un diluyente no-polar tal como un hidrocarburo alifático, y en consecuencia realza la fuerza con la

que se adhiere a las micropartículas.

Aunque es preferida la preparación de micropartículas de polímero por medio de procedimientos de polimerización en dispersión ya descriptos anteriormente, puede ser necesario someter a 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 producir 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-solventes para la mayoría de los polímeros, de tipo de adición o de tipo 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, 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 del polímero (A) formador de película en el diluyente líquido (B). Un factor relevante es que (B) tenderá a ser un líquido relativamente altamente polar, en el caso de formulaciones para terminaciones para automóviles, y otro factor, que es quizás más importante,

es que las moléculas de polímero (A) se encontrarán compitiendo con las cadenas del agente estabilizador por la acción solvatante del diluyente. La consecuencia es que la transferencia de las micropartículas al nuevo medio dará como resultado la  
5 desestabilización y floculación de las mismas.

Es, por lo tanto, una característica preferida de la presente invención, que las micropartículas producidas por el procedimiento de polimerización en dispersión se asocián además con un polímero que es soluble en el constituyente (B)  
10 líquido orgánico volátil de la composición de base y que es también compatible con el constituyente (A) de polímero formador de película. Este polímero adicional, al que se denominará más adelante polímero "auxiliar" está esencialmente libre de ligaduras transversales. Se estima que, cuando las micro-  
15 partículas con las que se encuentra asociado se introducen en el medio más altamente polar de la solución de polímero (A) formador 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 es-  
20 tado desfloculado y dispersado, perteneciente al estabilizador anfipático original. El alcance de la presente invención no está, sin embargo, limitado en forma alguna, al grado en que esta estimación es correcta. Las micropartículas son llevadas a la asociación con el polímero auxiliar en la forma más con-  
25 veniente, realizando la polimerización del monómero adicional,

del que se derivará el polímero auxiliar, en el medio líquido inerte original y en presencia del agente estabilizador original, inmediatamente después de cumplir el procedimiento de polimerización en dispersión.

5                   En general, es necesario que el polímero auxiliar tenga una composición tal que es compatible con el polímero (A) formador de película, incluyendo cualquier agente de ligadura transversal para el polímero; ciertamente, puede ser idéntico al polímero, y en ciertas circunstancias descriptas más adelante, aun puede reemplazarlo por completo. 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.

15                   Al introducir las micropartículas tratadas de esta forma en la solución del polímero (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), por ejemplo, 20 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 ligaduras covalentes entre las cadenas del polímero auxiliar y 25

las cadenas de las micropartículas. Se puede realizar, por ejemplo, incluyendo un ácido carboxílico no saturado 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 como resultado de la utilización de cierto exceso de los grupos anteriores con el objeto de establecer ligaduras transversales en dicho polímero por reacción con los grupos carboxilo en la forma descripta anteriormente.

La incorporación de las micropartículas realizada por la polimerización en dispersión, en la composición se puede lograr de varias formas. En el caso en que las micropartículas se tratan con un polímero auxiliar, puede bastar con simplemente agregar solventes fuertes a la dispersión de las micropartículas tratadas, confiando en que una parte suficiente del polímero auxiliar se disuelve de las micropartículas tratadas de forma tal de proveer el polímero mismo todo el constituyente (A) de polímero formador de película, mientras deja aun suficiente cantidad de dicho polímero adherido a las micropartículas para asegurar la estabilización de las mismas. En forma alternativa, se puede mezclar una dispersión de micropartículas (sean tratadas con polímero auxiliar o no) con una solución de un polímero (A) preformado formador de película en un 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 rociado, y luego mezclar las micropartículas con una solución de un polímero (A) en un diluyente (B) según establecido anteriormente.

5 Se comprenderá, a partir de lo anterior, que, en función de la definición de la invención dada anteriormente, el constituyente (A) formador de película se considera que comprende la porción del polímero auxiliar, si se utiliza tal polímero, que se disuelve de las micropartículas cuando estas últimas se incorporan en la composición de base.

10 Como alternativa de la utilización de los procedimientos de polimerización en dispersión, se pueden producir, las micropartículas de polímero, por ejemplo, mediante la polimerización en emulsión acuosa de monómeros no saturados adecuados, utilizando procedimientos conocidos en el arte. Las  
15 micropartículas luego se obtienen en forma de una dispersión estabilizada con carga, de la que se pueden separar las micropartículas mismas, por ejemplo, por secado por rociado. Para su incorporación en una composición de base, se re-dispersan luego las micropartículas en la solución en el diluyente del  
20 polímero formador de película, preferentemente mediante métodos que impartan un alto efecto cortante a la mezcla tales como mezclado con marcha ininterrumpida o un molino de rodillos triple, en forma análoga a la dispersión de un pigmento. Por analogía adicional con la dispersión de pigmentos, la estabilidad  
25 estérica necesaria de las micropartículas también se

puede lograr sencillamente como resultado de una tendencia innata del polímero formador de película (que por definición es solvatado por el diluyente) a asociarse con las partículas, por ejemplo, por medio de la interacción de los grupos polares presentes en el polímero formador de película y en la micropartícula respectivamente. En la producción de las micropartículas por polimerización en emulsión acuosa, se pueden incluir algunos compuestos no saturados bi-funcionales en los monómeros polimerizantes para dar lugar a un polímero con ligaduras transversales insoluble en la solución del polímero (A) formador de película en el diluyente (B), cualquiera sea la naturaleza de este último. Aquí nuevamente, como en el caso de las micropartículas realizadas por polimerización en dispersión, puede ser ventajoso continuar la polimerización en emulsión con una segunda alimentación de monómeros que no incluye ningún material bi-funcional y que da lugar a un polímero compatible con la solución de polímero (A) en el diluyente (B). Es decir, asociar con las micropartículas un polímero "auxiliar" con la misma función que la previamente descripta.

Las micropartículas (C) de polímero utilizadas en el procedimiento de la presente invención, como ya se ha establecido anteriormente, se encuentran presentes en una cantidad de por lo menos 10% del peso agregado del polímero (A) formador de película y las micropartículas; preferentemente constituyen un 15% a un 35% de dicho peso agregado. En función de la presente

definición, se entiende por "micropartículas de polímero", en el caso en que se emplea un polímero auxiliar, las micropartículas en sí juntamente con aquella parte del polímero auxiliar asociado a las mismas que no puede ser disuelto y separado de las partículas por el diluyente (B) bajo las condiciones de la prueba de insolubilidad descripta anteriormente.

Las partículas de pigmento (D) incluidas en la composición de base pueden tener un tamaño de entre 1 a 50 micrones y pueden constituir cualquiera de los pigmentos utilizados convencionalmente en las composiciones de recubrimiento de superficies, incluyendo pigmentos inorgánicos tales como dióxido de titanio, óxido de hierro, óxido de cromo, cromato de plomo y negro de humo, y pigmentos orgánicos tales como azul ftalocianina, verde ftalocianina, violeta carbazol, amarillo antrápirimidina, amarillo flavantrona, amarillo isoindolína, azul de indantreno, violeta quinacridona, y rojos perileno. En la presente invención, también se entiende por "pigmento" cargas y diluyentes tales como talco y caolina.

El procedimiento de la presente invención es, sin embargo, de valor particular en el caso de composiciones de base que contienen una pigmentación de escamas metálicas utilizadas para la producción de terminaciones "metálicas de lujo" principalmente en la superficie de carrocerías de automóvil según se estableció anteriormente. La presencia de las micropartículas (C) de polímero en las capas de base conteniendo

una pigmentación metálica otorga un grado importante de mejora al control del metal durante la aplicación de la capa de base y la aplicación subsiguiente de la capa transparente superior. Los pigmentos metálicos adecuados incluyen en particular escamas de aluminio y escamas de bronce y cobre. En general, se pueden incorporar pigmentos de cualquier tipo en la composición de base en una cantidad de 2 a 100% del peso agregado del polímero (A) formador de película y las micropartículas (C). Cuando se emplea una pigmentación metálica, se prefiere emplear la en una cantidad de 5% a 20% en peso, del peso agregado anteriormente mencionado.

Dichos pigmentos, metálicos u otros, pueden incorporarse a las composiciones de base con la ayuda de dispersantes conocidos. De esta forma, en el caso en que el polímero principal formador de película es del tipo acrílico, se puede emplear un polímero acrílico de una composición similar como dispersante del pigmento. Cualquier dispersante polimérico semejante se considera como parte del constituyente (A) formador de película.

Si así se desea, se puede incorporar en forma adicional otros aditivos conocidos a la composición de base, como por ejemplo, modificadores de la viscosidad tales como bentona o butirato, de acetato celulosa.

La naturaleza del constituyente (E) polímero formador de película de la composición de la capa superior empleada

en el paso (3) del procedimiento de la presente invención no es en forma alguna crítica. Se puede utilizar cualquier polímero formador de película adecuado, incluyendo los polímeros descritos anteriormente para su utilización en la composición de base. Al igual que esta última, el polímero puede ser del tipo termo-fijante o termoplástico. Los polímeros acrílicos, particularmente del tipo termo-fijante, son sin embargo, especialmente adecuados. El polímero (E) no debe ser necesariamente idéntico al polímero (A) de la capa de base. En un sentido importante se lo puede distinguir del polímero de la base: a saber, que mientras que el polímero de la base se utiliza siempre en un estado de solución en el constituyente líquido orgánico de la composición de base, el polímero de la capa superior se puede utilizar en solución o en una dispersión estable en el líquido (2) portador volátil de la composición de la capa superior.

De esta forma, el líquido (F) portador puede ser un solvente o un no-solvente para el polímero de la capa superior. En el caso en que el líquido es solvente, puede ser cualquiera de los líquidos orgánicos volátiles o mezclas de los mismos previamente mencionados como adecuados para su utilización en composición de base. Cuando el líquido es un no-solvente, tenderá a ser de una polaridad algo menor que el anterior y puede consistir de uno o más hidrocarburos alifáticos tales como hexano, heptano o fracciones de petróleo de bajo contenido

aromático, optativamente mezclados con líquidos de alta polaridad tales como se han nombrado anteriormente, siempre que la mezcla total sea una mezcla no-solvente para el polímero de la capa superior.

5                    Cuando la composición de capa superior es una dispersión de polímero, generalmente es una dispersión estéricamente estabilizada en la cual las partículas de polímero se encuentran estabilizadas por medio de un copolímero en bloque o de injerto, un constituyente polimérico del cual es no-sol-  
10 vatable por dicho líquido y está asociado con el polímero disperso. Los principios conocidos de acuerdo con los cuales se pueden preparar dichas dispersiones, fueron descritos en la presente en relación con la producción de micropartículas para la composición de la capa de base.

15                    En el caso en que el polímero de la capa superior es de tipo de termofijado o con ligaduras transversales, se puede incorporar un agente de ligaduras transversales a la composición de la capa superior, como ser por ejemplo, cualquiera de los mencionados en relación con la composición de  
20 base. Si el polímero de la capa superior es de tipo acrílico, la proporción del agente de ligadura transversal, con respecto al polímero en la composición puede variar notablemente, pero en general se considera satisfactoria una relación de 50:50 a 90:10 en peso del polímero al agente de ligaduras transversales.  
25 La proporción precisa a utilizar depende de las propiedades

requeridas por la película final, pero una gama preferida que ofrece un buen equilibrio de propiedades es de 60:40 a 85:15 en peso del polímero en relación al agente de ligaduras transversales. En los casos en que es de particular importancia que la película de la capa superior exhiba una buena resistencia a la corrosión ácida inducida por severa contaminación atmosférica; se considera una gama especialmente preferida de relación de polímero acrílico a agente de ligaduras transversales la de 70:30 a 85:15 en peso.

10 Al igual que lo establecido anteriormente en detalle con relación a la composición de base, la composición de la capa superior puede incorporar un catalizador adecuado para la reacción de ligaduras transversales, o en forma alternativa, el polímero de la capa superior puede estar dispuesto de  
15 forma tal de contener grupos ácidos libres.

La composición de la capa superior puede en algunos casos contener tanto polímero en solución como polímero en dispersión. El polímero soluble puede ser un polímero preformado de una composición monómera distinta al polímero dispersado que, a diferencia del anterior, es soluble en el líquido  
20 (F) portador y se agrega como solución en el mismo a la dispersión. Puede surgir en forma alternativa, durante la formación del polímero disperso como resultado de la polimerización preferencial de ciertos monómeros presentes. Puede constituir  
25 un polímero que se forma originariamente en dispersión pero

que, a diferencia del formador de película principal, pasa a ser solución cuando al líquido de fase continua de la dispersión se agregan otros líquidos de una mayor solvencia que el anterior en el curso de la formulación de una pintura con las características de aplicación requeridas.

5  
Generalmente, la composición de la capa superior es sustancialmente incolora de forma tal que el efecto de pigmentación producto de la base no se ve modificado en forma significativa, pero puede ser ventajoso en algunos casos proveer un matiz transparente a la composición de la capa superior.

10  
En el primer paso operativo del procedimiento de la invención, la composición de base se aplica a la superficie del sustrato, que puede estar previamente imprimada o tratada de alguna forma ya conocida en el arte. Los sustratos de mayor interés para el contexto de la presente invención son los metales tales como el acero o el aluminio utilizados generalmente para la fabricación de la carrocería de automóvil, pero se pueden utilizar otros materiales tales como vidrio, cerámica, madera y aun plástico siempre y cuando dichos materiales puedan resistir las temperaturas a las que se efectúa la operación final del curado del recubrimiento de múltiples capas. Luego de la aplicación de la composición de base, se forma una película de polímero de la misma sobre la superficie del sustrato. Si así se desea, se puede lograr este paso some-

15  
20  
25

5           tiendo el sustrato y la capa aplicada al efecto de calor para volatilizar el diluyente orgánico líquido, y se incluye dentro del alcance de la invención el empleo de una temperatura suficiente como para establecer las ligaduras transversales en la película de base en aquellos casos en que el polímero en cuestión es de tipo termofijante. Sin embargo, un mérito particular de la presente invención es que se requiere únicamente un período corto para el secado a temperatura ambiente para asegurar que la composición de la capa superior  
10           pueda ser aplicada a la película de la base sin que exista ninguna tendencia de la primera a mezclarse con o disolver a la segunda, de forma tal que interfiera con la orientación correcta de la pigmentación metálica con la que se obtiene el efecto "flip" óptimo. En forma típica, un período de 1 a 5  
15           minutos a una temperatura de entre 15°C a 30°C es necesario para impedir que se mezclen las dos capas. Al mismo tiempo, la película de base se ve adecuadamente humedecida por la composición superior, de forma tal que se obtiene una adhesión inter-capa satisfactoria.

20           Luego de la aplicación de la composición de la capa superior sobre la película de la base, se somete el sustrato recubierto a una operación de curado en donde en la capa superior, y optativamente en la capa de base también, se establecen ligaduras transversales con la ayuda de el/los agente/s  
25           de ligaduras transversales presente/s. Esta operación de curado

se efectúa a una temperatura elevada tal como es conocido en el arte anterior de las composiciones de recubrimiento termofijantes, y generalmente a una temperatura de entre 100 a 140°C, pero, si se desea, a una temperatura inferior siempre y cuando el sistema de ligaduras transversales sea suficientemente reactivo.

Al realizar el procedimiento de la presente invención se pueden aplicar las composiciones de la capa de base y de la capa superior al sustrato de cualquier forma convencional como por ejemplo, mediante pincelado, rociado, inmersión o en movimiento, pero es preferida la aplicación por rociado ya que se logran con ésta los mejores resultados tanto en el control del pigmento, especialmente de la orientación del pigmento metálico, como en el lustre. Se puede utilizar cualquiera de los métodos conocidos de rociado, tales como el rociado con aire comprimido, electrostático, rociado en caliente, y rociado sin aire, y métodos manuales o automáticos.

El grosor preferido de la película de base aplicada es de 0,5 a 1,5 milipulgada (1 mil:  $2,54 \times 10^{-5}$  metro) y el de la capa superior de 1 a 3 mils (milipulgadas). (En ambos casos es el grosor de la película seca).

Se ejemplifica a continuación la presente invención pero ésta no se encuentra limitada por los Ejemplos, en donde las partes y los porcentajes, salvo indicación al contrario, son en peso.

Ejemplo 1

(a) Preparación de micropartículas de polímero

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

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

Se purgan el recipiente y el contenido con gas inerte y se eleva la temperatura a 100°C y se mantiene durante una 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:

20	Metil metacrilato	32,459 partes
	Glicidil metacrilato	0,331 partes
	Acido metacrílico	0,331 partes
	Azo-diisobutironitrilo	0,203 partes
25	Dimetilaminoetanol	0,070 partes

Solución de estabilizador copolímero de injerto (según descripción más adelante)	6,810 partes
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 ligaduras transversales.

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 valor ácido de aproximadamente 31-34 mg KOH/g (correspondiendo a un peso molecular de 1650 a 1800) y luego se reacciona con una cantidad equivalente de glicídilo metacrilato. El éster no saturado resultante se copolimeriza en una relación de peso de 2:1 con una mezcla de metil metacrilato y ácido acrílico en la proporción 95:5.

15

20

(b) Modificación de micropartículas con el polímero auxiliar

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

5 115°C:

Metil metacrilato	3,342 partes
Hidroxietil acrilato	1,906 partes
Acido metacrílico	0,496 partes
Butil acrilato	3,691 partes
10 2-etilhexil acrilato	3,812 partes
Estireno	5,712 partes
Azo-diisobutironitrilo	0,906 partes
Prim-octil mercaptano	0,847 partes
Solución de estabilizador copolímero de	
15 injerto (según se describe en paso (a))	1,495 partes

Al completar la operación del agregado 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 butilo acetato se agregan finalmente, llevando la carga total a 100,000 partes. La dispersión  
20 obtenida tiene un contenido total de sólidos formadores de película de 45-46%; el contenido de micropartículas de polímero gel insoluble es de 27,0 a 27,5%.

(c) Preparación de la composición de base

Se mezclan los siguientes ingredientes:

	La dispersión del paso (b)	36,03 partes
	Resina butilada melamina-formaldehído (solución en butanol al 67%)	11,03 partes
5	Dispersión de violeta de carbazol (6,1% en xileno)	2,94 partes
	Dispersión de azul de ftalocianina (9,7% en xileno)	5,88 partes
10	Dispersión de negro de humo (14,2% en xileno)	0,74 partes
	Dispersión de escamas de aluminio (pasta al 35% en xileno)	23,53 partes
	2-étoxietil acetato	14,71 partes
	Butil acetato	<u>5,14 partes</u>
15		100,000 partes

La composición resultante tiene el siguiente análisis:

	Total de polímero acrílico formador de película	75,0 partes (no volátil)
20	Polímero acrílico gel insoluble	28,5 partes (no volátil)
	Resina butilada M/F	25,0 partes (no volátil)

(d) Procedimiento de recubrimiento

Se diluyen 100 partes de la composición de base pre-  
parada en el paso (c) agregando 100 partes de butil acetato,  
de forma de darle una viscosidad de 22 segundos en una taza

3 Norma "B.S.B." con un contenido de sólidos del 18%. La pintura diluida se aplica por rociado a un panel metálico imprimado de forma tal de colocar una película de un grosor de 0,0008" luego de liberado todo el solvente. Luego de un período de 2 minutos de "flash-off" a temperatura ambiente, los paneles se recubren con dos capas de composición transparente acrílica de tipo termofijante, permitiendo transcurrir un período de 2 minutos de "flash-off" entre cada aplicación de las capas. El grosor resultante de la película seca es de 0,0025". Luego de un período final de "flash-off" de 10 minutos a temperatura ambiente, se hornea a 127°C durante 30 minutos. (Flash-off: exposición a calentamiento intenso o repentino para eliminar sustancias volátiles).

Las terminaciones obtenidas mediante este procedimiento tienen un excelente aspecto, ofreciendo un efecto metálico de aluminio parejo sin vestigios de movimiento en la escama metal (es decir, ausencia de "corte"). No existe ninguna penetración de la capa transparente superior en la capa de base de forma tal que el alto lustre asociado con la capa transparente no se ve en forma alguna afectado por la capa de base, y existe una excelente adhesión entre las capas de los paneles sometidos al tratamiento calórico. El recubrimiento también tiene una buena flexibilidad y resistencia a la humedad.

25 La composición acrílica transparente utilizada como

capa superior en el procedimiento anterior está compuesta de la siguiente forma:

	Resina butilada melamina-formaldehido	
	(solución en butanol al 60%)	22,0 partes
5	Dipenteno	9,5 partes
	Butil glicollato	4,5 partes
	Butanol	2,5 partes
	Solución al 2% de aceite de silicona	0,4 partes
	Dispersión no acuosa en una mezcla de	
10	hidrocarburos alifáticos/aromáticos de	
	resina acrílica termofijante con 42%	
	de sólidos	50,0 partes
	Solución de resina acrílica termofijante	
	en xileno/butanol con 50% sólidos	19,8 partes

15 La composición tiene una viscosidad de 60 segundos a 25°C en una tasa B3 de acuerdo a la norma BS 1733:1955.

Ejemplo comparativo

(a) Preparación de la composición de base sin micropartículas de polímero

20 Los ingredientes enumerados en el ejemplo 1(c) anterior se mezclan en las proporciones establecidas, con excepción de que las 36,03 partes de la dispersión del paso (b) del ejemplo 1 se reemplazan por 16,32 partes de una solución al 65% en butil acetato de una resina acrílica termofijante,

25 que no contiene micropartículas de polímero.

La composición resultante tiene el siguiente análisis:

5	Total de polímero acrílico formador de película	75,0 partes (no volátil)
	Resina butilada M/F	25,0 partes (no volátil)

(b) Procedimiento de recubrimiento

Se diluyen 100 partes de la composición de base preparada en el paso (a) anterior con 140 partes de butil acetato para lograr un producto con un contenido de sólidos del 18%, al igual que la composición diluida del ejemplo 1(c). El producto se aplica como base a un panel de metal imprimado según la descripción del ejemplo 1(d), luego se recubre con una composición transparente acrílica de termofijado según descrita anteriormente, dejando transcurrir el período de "flash-off" y luego sometiendo a tratamiento calórico.

La terminación resultante tenía un aspecto pobre con zonas en que se distinguía el movimiento de la escama de aluminio producido durante el período de "flash-off".

Ejemplo 2

20 Se mezclan los siguientes ingredientes:

Resina butilada melamina-formaldehído (solución al 67% en butanol)	28,5 partes
Butirato de acetato celulosa (1-2	

segundos de viscosidad, conteniendo  
3% grupos acetilo y 50% grupos butirilo)  
(producto conocido en el comercio como  
EAB 531-1 de la firma Eastman-Kodak);

5	(solución al 20% en acetato de 2-etoxietil)	42,15 partes
	Dispersión de micropartículas de polímero modificadas (según la descripción del ejemplo 1, pasos (a) y (b))	69,84 partes
	Dispersión de violeta de carbazol (6,1% en xileno)	7,59 partes
10	Dispersión de azul de ftalocianina (9,7% en xileno)	15,21 partes
	Dispersión de negro de humo (14,2% en xileno)	11,89 partes
15	Dispersión de escama de aluminio (pasta al 35% en xileno)	60,78 partes
	Acetato 2-etoxietil	37,98 partes
	Xileno	75,00 partes

La composición anterior se emplea como capa de base  
20 en un procedimiento según está descrito en el ejemplo 1 (pa-  
so (d)), utilizando la misma composición transparente acrílica  
de capa superior descrita en dicho ejemplo. Los resultados  
obtenidos son similares a los descritos en el ejemplo 1.

### Ejemplo 3

25 Se mezclan los siguientes ingredientes:

	Resina butilada melamina-formaldehido (solución al 67% en butanol)	28,50 partes
5	Cloruro de vinilo/alcohol vinilo/copolímero acetato vinilo 91:6:3 (producto conocido en el comercio como "Vinylite VAGH"), solución al 20% en acetato 2-etoxietil	93,20 partes
10	Dispersión de micropartículas de polímero modificadas (según descripción del Ejemplo 1 pasos (a) y (b))	83,56 partes
	Dispersión de violeta carbazol (6,1% en xileno)	10,12 partes
	Dispersión de azul de ftalocianina (9,7% en xileno)	20,18 partes
15	Dispersión de negro de humo (14,2% en xileno)	2,52 partes
	Dispersión de escama de aluminio (pasta al 35% en xileno)	81,04 partes
	Butil acetato	150,00 partes
20	100 partes de la composición obtenida se diluyen por adición de 33 partes de acetato butilo. Luego se aplica la pintura diluida por rociado como capa de base en la forma descrita en el ejemplo 1, paso (d), seguido por la aplicación de una composición transparente acrílica de capa superior según se describe anteriormente.	
25		

Los resultados obtenidos son similares a los del ejemplo 1.

Ejemplo 4

5 (a) Se disuelven 15,0 partes de nitrocelulosa, humedecidas con 6,4 partes de isopropanol, en una mezcla de 53,6 partes de acetato 2-etoxietil y 25,0 partes de n-butanol.

(b) Se mezclan los siguientes ingredientes:

	Resina butilada melamina-formaldehido (solución al 67% en butanol)	28,5 partes
10	Solución de nitrocelulosa (según descripción en (a) anterior)	69,9 partes
	Dispersión de micropartículas de polímero modificadas (según descripción en ejemplo 1, pasos (a) y (b))	62,67 partes
15	Dispersión de violeta carbazol (6,1% en xileno)	7,59 partes
	Dispersión de azul ftalocianina (9,7% en xileno)	15,21 partes
20	Dispersión de negro humo (14,2% en xileno)	1,89 partes
	Dispersión de escama de aluminio (pasta al 35% en xileno)	60,78 partes
	Butil acetato	180,00 partes

(c) Procedimiento de recubrimiento

Se diluyen 100 partes de la composición de base preparada en el paso (b) por adición de 26 partes de acetato 2-etoxietil para lograr una viscosidad de 26 segundos en una taza de Norma BSB 3. Se aplica la pintura diluida por rociado a un panel de metal imprimado de forma tal de obtener una película de grosor de 0,0005" luego de desaparecidos todos los solventes. Luego de un período de "flash-off" de 2 minutos a temperatura ambiente, se recubren los paneles con dos capas de una composición transparente acrílica termofijante según se describe en el ejemplo 1, permitiendo un período de "flash-off" de 2 minutos entre la aplicación de cada capa. El grosor de la película seca es de 0,0025". Luego de un período final de "flash-off" de 10 minutos a temperatura ambiente, los paneles y las capas se someten a un tratamiento calórico a 127°C durante 30 minutos.

Las terminaciones obtenidas tienen un aspecto excelente con resultados similares a los obtenidos en el caso del ejemplo 1.

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 protector y decorativo de capas múltiples sobre la superficie de un sustrato, caracterizado porque comprende las etapas de:

(1) aplicar a la superficie una composición de capa de base que comprende:

(A) un polímero formador de película distinto a una resina de poliéster o a una resina alquídica;

(B) un diluyente líquido orgánico volátil en el cual se disuelve el polímero;

(C) micropartículas poliméricas en una cantidad de por lo menos 10% del peso agregado del polímero formador de película y micropartículas; cuyas micropartículas son insolubles y dispersables de forma estable en la solución del polímero formador de película en el diluyente líquido, como consecuencia de haberse obtenido mediante un proceso de polimerización en dispersión de monómeros, en un líquido orgánico en el cual el polímero resultante es insoluble, en presencia de un estabilizador estérico que es un copolímero en bloque o de injerto que contiene en la molécula un componente que consiste en cadenas poliméricas solvatables por el líquido orgánico y otro componente que consiste en cadenas poliméricas de polaridad diferente que no son solvatables por dicho líquido y que puede llegar a anclarse en las micropartículas poliméricas; estando asociadas opcionalmente las micropartículas con un polímero que es soluble en el constituyente orgánico volátil (B) de la capa de base y que es también compatible con el constituyente polímero formador de película (A);

(D) partículas de pigmento dispersadas igualmente

en la solución del polímero formador de película en el diluyente líquido;

(2) formar una película polimérica sobre la superficie de la composición aplicada en la etapa (1);

5 (3) aplicar a la película de capa 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;

10 (4) formar una segunda película polimérica sobre la película de capa de base de la composición aplicada en la etapa (3).

2.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque el polímero formador de película (A) se deriva de uno o más monómeros etilénicamente insaturados.

15 3.- Procedimiento según la reivindicación 2, caracterizado porque el polímero formador de película (A) es un polímero o copolímero de 1 ó más ésteres de alquilo de ácido acrílico o metacrílico.

20 4.- Procedimiento según la reivindicación 2, caracterizado porque el polímero formador de película (A) es un copolímero de ésteres vinílicos de ácidos inorgánicos u orgánicos.

5.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque el polímero formador de película (A) es un éster de celulosa.

25 6.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque el polímero formador de película (A) es una resina nitrogenada.

30 7.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque las micropartículas poliméricas (C), tienen un diámetro de 0,1 a 5 micras.

8.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque el polímero de las micropartículas es un polímero acrílico.

5 9.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, caracterizado porque el polímero de las micropartículas es un polímero de condensación.

10 10.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque las micropartículas poliméricas (C) están presentes en una capacidad de 15 a 35% del peso agregado de polímero formador de película (A) y micropartículas (C).

11.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque el pigmento (D) es un pigmento metálico en escamas.

15 12.- Procedimiento según la reivindicación 11, caracterizado porque el pigmento metálico asciende a 5-20% del peso agregado de polímero formador de película (A) y micropartículas (C).

20 13.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque el constituyente polimérico formador de película (E) de la composición de la capa superior es un polímero acrílico termoendurecible.

25 14.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque la etapa (2) se lleva a cabo dejando secar la composición de la capa de base sobre el sustrato durante un periodo de tiempo de 1 a 5 minutos, a una temperatura de 15 a 30°C.

30 15.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque las composiciones de la capa de base y de la capa superior se aplican al sustrato

por pulverización.

16.- Procedimiento para la producción de un revestimiento protector y decorativo de capas múltiples sobre la superficie de un sustrato, tal y como queda sustancialmente descrito en la presente Memoria.

5

Esta Memoria consta de 49 hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid,

16 ENE. 1979

IMPERIAL CHEMICAL INDUSTRIES LIMITED

J. M. GARCÍA GONZÁLEZ  
p. p. Fernando J. Sánchez

