

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 806 640**

51 Int. Cl.:

**C08K 5/5435** (2006.01)

**C09D 133/06** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **25.10.2016 PCT/US2016/058625**

87 Fecha y número de publicación internacional: **04.05.2017 WO17074918**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **25.10.2016 E 16860606 (9)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **10.06.2020 EP 3368600**

54 Título: **Composiciones de recubrimiento a base de agua**

30 Prioridad:

**30.10.2015 US 201562248630 P**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:

**18.02.2021**

73 Titular/es:

**SUN CHEMICAL CORPORATION (100.0%)  
35 Waterview Boulevard  
Parsippany, NJ 07054, US**

72 Inventor/es:

**ZHA, YONGPING;  
SCHOTTLAND, PHILIPPE;  
MATEUSZCZYK, ROBERT;  
LUCCI, SAVERIO;  
SIMONI-TRUNCELLITO, JEANNETTE y  
GORDON, VANESSA**

74 Agente/Representante:

**IZQUIERDO BLANCO, María Alicia**

ES 2 806 640 T3

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

**DESCRIPCIÓN**

Composiciones de recubrimiento a base de agua

**5 CAMPO DE LA INVENCION**

10 El tema descrito en la presente se refiere a composiciones de recubrimiento a base de agua que incluyen un sistema de auto reticulación acuoso que comprende una resina de acrilato y uno o más silanos promotores de adhesivo. Los recubrimientos son adecuados para su aplicación en vidrio y otros materiales de sustrato. Los recubrimientos pueden usarse, por ejemplo, para colorear un sustrato como vidrio cuando se incluye un agente colorante en el recubrimiento, y para impartir propiedades deseables al sustrato.

**ANTECEDENTES DE LA INVENCION**

15 El reciclaje es una forma popular de encargarse envases de vidrio vacíos que beneficia a la sociedad en general al reducir la cantidad de vidrio en el flujo de residuos. Un problema presentado por el reciclaje de vidrio es la necesidad de separar diferentes colores de vidrio unos de otros para no contaminar la fusión del vidrio. Por ejemplo, cada color de vidrio debe fundirse por separado de los otros colores de vidrio. Cada color de vidrio requiere corrientes de flujo separadas desde la estación que recibe el recipiente vacío hasta la unidad de fusión. Cuando los diferentes colores de vidrio no se han separado con anterioridad, deben usarse costosos equipos de clasificación y separación para hacer el trabajo.

20 Los artículos de vidrio, por ejemplo, recipientes como botellas, frascos y similares tienen una resistencia máxima tan pronto como se forman. Sin embargo, su resistencia disminuye a medida que los recipientes entran en contacto con otros recipientes. Una manera de proporcionar mayor resiliencia, por ejemplo, resistencia a la fractura, es recubrir los recipientes de vidrio. Esto es útil para los recipientes que entran en contacto y se golpean entre sí durante varios pasos del flujo de comercio, como llenar los recipientes, sellarlos, envasarlos y enviarlos. Un recubrimiento puede inhibir la formación de concentradores de tensión que normalmente serían el resultado del desgaste y el rasgado por el manejo.

25 La industria de envases de vidrio ha adoptado en gran medida tres colores de vidrio estándar: transparente, ámbar y verde. Además de estos colores, hay algunos vidrios azules y otras variaciones de color. Los recubrimientos orgánicos permiten que se haga vidrio transparente con cualquier color, lo que significa menos cambios de proceso para los fabricantes de recipientes de vidrio y solo un color base para los recicladores.

30 Cuando una unidad de fusión de vidrio tiene que cambiar de un color a otro, la eficiencia se ve afectada a medida que aumenta el tiempo de procesamiento y se pierde la capacidad de producción. Además, desde la perspectiva del proveedor de recipientes, es desventajoso tener que llevar inventarios de recipientes de vidrio de diferentes colores.

35 Hay una necesidad continua de mantener inventarios de varias materias primas de vidrio necesarias para colorear, así como reducir el espacio necesario para mantener los varios inventarios y los aparatos de pesaje de material por lotes. Además, el combustible añadido requerido para fundir vidrio coloreado en lotes separados equivale a un desperdicio de energía. Además, la vida del horno de fusión puede ser acortada por la acción corrosiva de los lotes de vidrio coloreado.

40 Los recubrimientos a base de agua para vidrio que pueden estar disponibles comercialmente son a base de epoxi, acrílico o poliuretano, y están formulados en dispersiones de polímeros alcalinos que tienen un pH mayor que 7. Para lograr las propiedades deseadas de los recubrimientos, en estas formulaciones se incluyen solventes. A este respecto, algunos recubrimientos contienen hasta 30% en peso de solventes orgánicos, incluyendo compuestos orgánicos volátiles (VOC) indeseables que son peligrosos para la salud y el medio ambiente. Además, la vida útil de tales recubrimientos es relativamente corta. Se entiende que estas dispersiones de polímeros no pueden mezclarse con promotores de adhesión de organosilanos hasta inmediatamente antes de su uso ya que la vida útil de la composición es solo de aproximadamente 24 a aproximadamente 48 horas después de que se añade el componente de organosilano.

45 Una descripción de los mecanismos de reticulación puede encontrarse en la siguiente referencia: "Chemical Reactions of Polymer Crosslinking and Post-Crosslinking at Room and Medium Temperature". Guillaume Tillet, Bernard Boutevin, Bruno Ameduri. Ingenierie & Architectures Macromoleculaires, Institut Charles Gerhardt, UMR 5253, ENSCM 34296 Montpellier Cedex, Francia.

50 La US 8.343.601 divulga composiciones de recubrimiento de poliuretano acuosas que contienen un componente de resina de policarbonato-poliuretano, un componente de resina de aminoplasto y un componente de poliol poliacrílico.

65

**SUMARIO DE LA INVENCION**

La presente descripción está dirigida a recubrimientos a base de agua que incluyen un sistema de auto-reticulación acuoso que comprende agua, una resina de acrilato y por lo menos un componente que se reticula con la resina de acrilato, y por lo menos un silano promotor de adhesión seleccionado de un silano aminofuncional y un oxisilano seleccionado de un oxisilano mono, di, tri o tetrafuncional, y combinaciones de los mismos. Los recubrimientos a base de agua pueden modificarse para su uso como recubrimientos por pulverización, recubrimientos por inmersión, recubrimientos por flujo, recubrimientos por giro, recubrimientos por cortina y recubrimientos por rodillo, etc. En un aspecto, los recubrimientos que se describen son recubrimientos de un solo recipiente. Los recubrimientos muestran una estabilidad mejorada, no contienen VOC o cantidades muy pequeñas de los mismos, son ácidos, y lo que entra en contacto con los recubrimientos puede limpiarse con limpiadores libres de solventes.

Cuando se aplica como un recubrimiento al vidrio, los recubrimientos proporcionan una película continua que muestra una dureza del lápiz significativamente mejorada. En una disposición, los recubrimientos a base de agua descritos en la presente incluyen un colorante. Cuando se aplica al vidrio, el recubrimiento que incluye colorante proporciona color al vidrio, a la vez que mantiene la transparencia a través del vidrio. En otra disposición, los recubrimientos a base de agua descritos en la presente pueden incluir un agente mateante o un agente opacificante. Cuando se aplican al vidrio, estos agentes alteran la apariencia del vidrio.

En un sistema de auto-reticulación, por ejemplo, un sistema de auto-reticulación en un recipiente, todos los componentes reactivos están presentes en el sistema. En otras palabras, todos los componentes que forman parte de la reacción de reticulación están presentes en el sistema de auto-reticulación, y no es necesario añadir ningún componente para comenzar la reacción de reticulación. Por ejemplo, en la presente descripción, un sistema de auto-reticulación acuoso adecuado incluye agua, una resina de acrilato y por lo menos un componente que se reticula con la resina de acrilato que es un alcohol con múltiples grupos -OH (por ejemplo, un componente de alcohol multifuncional) y/o un ácido con múltiples grupos -COOH (por ejemplo, un componente de ácido carboxílico multifuncional). La reticulación dentro del sistema puede iniciarse curando, por ejemplo, aplicando el recubrimiento a un sustrato y secando el recubrimiento. Aunque el curado puede producirse a temperatura ambiente o cerca de ella, también puede usarse calor para curar el recubrimiento. Aunque no desea estar limitado a ninguna teoría, puede ser que la evaporación del agua después de aplicar un recubrimiento sea lo que provoca la reticulación. El sistema tiene una buena estabilidad de almacenamiento a largo plazo, y puede usarse un mes después de la formulación y, a menudo, más tiempo después.

Las composiciones de recubrimiento a base de agua descritas en la presente, además del sistema de auto-reticulación acuoso, también incluyen por lo menos un promotor de adhesión de silano seleccionado de un silano amino-funcional y un oxisilano seleccionado de un mono, di, tri y oxisilano tetrafuncional.

Los recubrimientos también pueden aplicarse a un material inorgánico, por ejemplo, una superficie metálica, una superficie de óxido metálico, una cerámica y, como se indica, un vidrio. Los recubrimientos pueden usarse para colorear el vidrio cuando se incluyen agentes colorantes como pigmentos, colorantes, etc. en las composiciones de recubrimiento.

La siguiente es una lista no exhaustiva, que se pretende que sea meramente ejemplar, de lo que puede recubrirse con los recubrimientos descritos en la presente: artículos de vidrio como recipientes, ventanas, espejos, partículas de vidrio, por ejemplo, escamas de vidrio, incluyendo pero no limitado a partículas de vidrio o mica transparente laminado que además comprenden una o más capas inorgánicas como una capa de óxido que incluye óxido de titanio ( $TiO_2$ ), sílice ( $SiO_2$ ), óxido de hierro o combinaciones de los mismos, pigmentos fotónicos, cerámicas y metales.

Los recubrimientos de la presente invención pueden prepararse en una variedad de texturas superficiales como texturas lisas, texturas rugosas, texturas con entramado sombreado y otras. Los recubrimientos, después de la aplicación a una superficie y curado, pueden proporcionar al artículo recubierto características decorativas y protectoras. Por ejemplo, puede seleccionarse una amplia gama de colores. Los colorantes, pigmentos, etc., que muestran los colores seleccionados pueden incluirse en las composiciones de recubrimiento, permitiendo que el vidrio u otro sustrato adopte una amplia gama de acabados de color. La selección del color puede ser realizada por un cliente, proveedor de vidrio y/o fabricante para proporcionar un acabado de color personalizado deseado. También pueden añadirse colores estándar de la industria a los recubrimientos. Además, los recubrimientos proporcionan una resistencia química y mecánica superior a los sustratos recubiertos.

Las composiciones de recubrimiento muestran una estabilidad mejorada, un pH bajo y contienen VOC de cero a bajo, lo que permite el uso de agua pura para reemplazar el solvente de limpieza orgánico usado actualmente. A diferencia de los sistemas de dos recipientes de epoxi o poliacrílicos/poliuretano, la disolución y el curado térmico de los acrilatos de auto-reticulación en agua no requieren co-solventes orgánicos. Por tanto, los VOC, si los hay, derivan de cantidades traza que surgen de la producción de las materias primas de la composición.

Como resultado, puede usarse agua para limpiar lo que entra en contacto con las composiciones de recubrimiento. Esto reduce aún más el impacto sobre el medio ambiente.

5 Los recubrimientos también proporcionan preferiblemente una buena resistencia química y mecánica. En una realización preferida, los recubrimientos de la presente invención imparten resistencia mejorada a la inmersión en agua y resistencia al lavado en lavavajillas. Los recubrimientos de la presente invención también muestran una dureza de lápiz significativamente mejorada.

10 Una de las ventajas que una composición de recubrimiento como se describe en la presente ofrece a la industria del vidrio es que pueden producirse productos de vidrio transparentes e incoloros, añadiéndose color como sea necesario mediante la aplicación de los recubrimientos actuales para satisfacer la demanda actual. Además, desde la perspectiva de la industria del reciclaje, la necesidad de clasificar en base al color se reduce en gran medida, si no se elimina. Las composiciones de recubrimiento pueden quemarse del vidrio antes de que el vidrio alcance su temperatura de fusión. Por tanto, los recicladores solo tendrían vidrio transparente para procesar, en lugar de trabajar con vidrio de dos o más colores que tendría que clasificarse.

15 Las partículas de vidrio y las micas pueden recubrirse con los recubrimientos descritos en la presente. Tales partículas recubiertas pueden ser más robustas que las disponibles actualmente, en las que los colorantes se adsorben en la superficie (por ejemplo, colorantes con laca). Con las presentes composiciones de recubrimiento, puede realizarse una paleta de colores más amplia y no es probable que las partículas recubiertas exudan color. Las partículas recubiertas de la presente descripción pueden encontrar uso en artes gráficas y las composiciones de recubrimiento pueden encontrar uso en recubrimientos arquitectónicos, industriales, plásticos o automotrices, y posiblemente también en aplicaciones cosméticas.

25 Los recubrimientos a base de agua descritos en la presente pueden ser ácidos (por ejemplo, un pH inferior a 7), al contrario que las formulaciones del estado de la técnica. En una realización, los presentes recubrimientos a base de agua tienen un pH de 1 a 6. En otra realización, los presentes recubrimientos a base de agua tienen un pH de 2 a 5. En otra realización, los presentes recubrimientos a base de agua tienen un pH de 3 a 4. La acidez de los presentes recubrimientos a base de agua puede ser suficiente para hacer innecesaria la inclusión de antimicrobianos (para prevenir el crecimiento bacteriano o fúngico), aunque los antimicrobianos aún pueden incluirse opcionalmente. Además, la inclusión de aminas volátiles para controlar el pH puede no ser necesaria en los presentes recubrimientos a base de agua, lo que puede mejorar la viscosidad, la estabilidad, reducir el olor y dar como resultado un impacto favorable en el medio ambiente. Además, como los organosilanos son más estables en soluciones ácidas que en las soluciones básicas, puede mejorarse adicionalmente la estabilidad de la viscosidad de los presentes recubrimientos a base de agua.

### **DESCRIPCIÓN DETALLADA**

40 Debe entenderse que la descripción resumida anterior y la siguiente descripción detallada son solo ejemplares y explicativas, y no son restrictivas de ninguna materia reivindicada.

A menos que se defina lo contrario, todos los términos técnicos y científicos usados en la presente tienen el mismo significado que el entendido comúnmente por un experto en la técnica referente a la materia descrita en la presente.

### **DEFINICIONES**

50 Como se usa en la presente, el uso del singular incluye el plural a menos que se indique específicamente lo contrario. Por ejemplo, se pretende que las formas singulares "un", "uno" y "el" incluyan las formas plurales, a menos que el contexto indique claramente lo contrario.

Como se usa en la presente, el uso de "o" significa "y/o" a menos que se indique lo contrario.

55 Como se usa en la presente, los términos "comprende" y/o "que comprende" especifican la presencia de las características, números enteros, pasos, operaciones, elementos y/o componentes expuestos, pero no excluyen la presencia o adición de uno o más de otras características, números enteros, pasos, operaciones, elementos, componentes y/o grupos de los mismos. Además, en la medida en que los términos "incluye", "que tiene", "tiene", "con", "compuesto", "comprendido" o variantes de los mismos se usan en la descripción o en las reivindicaciones, se pretende que tales términos sean inclusivos de una manera similar al término "que comprende".

60 Como se usa en la presente, los términos "(met)acrilato" o "ácido (met)acrílico" incluyen ambos compuestos de acrilato y metacrilato, y tanto ácido acrílico como ácido metacrílico.

65 Como se usa en la presente, "monofuncional" significa que tiene un grupo funcional.

5 Como se usa en la presente, "multifuncional" significa que tiene dos o más grupos funcionales. Un compuesto multifuncional, por ejemplo un monómero multifuncional, puede ser, por ejemplo, difuncional, trifuncional, tetrafuncional o incluso tener un número mayor de grupos funcionales. Dos o más grupos funcionales son, a menos que se indique expresamente, independientes entre sí y, por ejemplo, pueden ser iguales o diferentes.

10 Como se usa en la presente, se pretende que los términos "monómero" o "monómeros" abarquen monómeros, oligómeros y mezclas de los mismos.

10 Como se usa en la presente, los términos "polímero" y "polímeros" incluyen copolímeros a menos que se indique lo contrario.

15 Como se usa en la presente, los términos "tintas y recubrimientos", "tintas", "composiciones" y "fluidos" se usan indistintamente.

15 A lo largo de esta divulgación, todas las partes y porcentajes son en peso (% en peso o % en masa en base al peso total) y todas las temperaturas están en °C a menos que se indique lo contrario.

20 Los recubrimientos de la presente divulgación proporcionan, tras el recubrimiento, vehículos de alto rendimiento y seguros para el medio ambiente para suministrar un componente o propiedad al sustrato. Por ejemplo, los recubrimientos pueden usarse para colorear o proteger el vidrio, como recipientes de vidrio y partículas de vidrio, a través del suministro de un colorante o un protector al vidrio que se incluye en el recubrimiento. El vidrio es solo un ejemplo de un sustrato que puede recubrirse con los recubrimientos descritos actualmente. También pueden recubrirse otros materiales (por ejemplo, cerámica, metales, óxidos metálicos, etc.).

25 En una disposición preferida, los recubrimientos a base de agua de la presente descripción son estables como sistemas en un recipiente. Por ejemplo, todos los componentes de los recubrimientos a base de agua pueden permanecer en un estado fluido, acuoso, utilizable durante por lo menos una semana, más preferiblemente, durante por lo menos un mes desde el momento en que se formulan las composiciones, por ejemplo, los componentes se mezclan entre sí. Los recubrimientos a base de agua incluyen el sistema de auto-reticulación acuoso, por ejemplo, una resina de acrilato, como una resina de poli(acrilato), agua y por lo menos un componente que se reticula con la resina de acrilato. Tales componentes incluyen materiales multifuncionales como alcoholes multifuncionales y ácidos carboxílicos multifuncionales. El sistema a base acuoso de agua puede incluir uno o más alcoholes multifuncionales y uno o más ácidos carboxílicos multifuncionales. Los recubrimientos a base de agua también incluyen por lo menos un silano, por ejemplo, por lo menos un oxisilano, como un promotor de la adhesión.

35 Después de aplicar el recubrimiento a un sustrato, como un artículo de vidrio, el recubrimiento comenzará a secarse, a medida que el agua se evapora del mismo. El secado puede comenzar la reacción de reticulación. El secado puede ser el resultado de la exposición al aire, y en otros casos, puede aplicarse calor para provocar el secado.

40 Un sistema ejemplar de auto reticulación acuosa incluye un componente de agua, un componente de resina de acrilato y uno o más componentes que se reticulan con el componente de resina de acrilato. El componente de resina de acrilato puede ser, por ejemplo, una resina de poli(acrilato). El uno o más componentes que se reticulan con el componente de resina de acrilato se seleccionan de un alcohol multifuncional, un ácido carboxílico multifuncional y combinaciones de los mismos. El ácido carboxílico multifuncional puede ser, por ejemplo, un poli(ácido carboxílico). En una realización, el sistema de reticulación acuosa incluye un componente de agua, un componente de resina de acrilato, un alcohol multifuncional y un ácido carboxílico multifuncional.

50 Las composiciones de recubrimiento a base de agua descritas en la presente incluyen uno o más promotores de adhesión de silano para proporcionar equilibrio entre reactividad/adhesión a sustratos y estabilidad de la composición de recubrimiento general. Los silanos que son adecuados para su uso como promotores de la adhesión incluyen alcoxisilanos amino-funcionales y alcoxisilanos que tienen uno, dos, tres o cuatro grupos alcoxi.

55 Los silanos que son adecuados para su uso como promotores de la adhesión incluyen alcoxisilanos amino-funcionales y alcoxisilanos que tienen uno, dos, tres o cuatro grupos alcoxi.

60 Los recubrimientos a base de agua descritos en la presente pueden curarse después de aplicarse a un sustrato. En una disposición, el curado se efectúa mediante la adición de calor. El curado por calor promueve una reacción de reticulación térmica que implica la resina de acrilato y el componente de reticulación, por ejemplo, el ácido carboxílico multifuncional, el alcohol multifuncional y/o ambos. En una disposición, la reacción de reticulación térmica produce una película termoestable. Con los componentes de reticulación mencionados anteriormente, el único subproducto de la reticulación puede ser agua.

65 Los recubrimientos a base de agua también pueden incluir composiciones de sol-gel de sílice catalizadas por ácido diluibles en agua y/o reticulantes adicionales, para mejorar la resistencia a la inmersión en agua y la

resistencia al lavado en lavavajillas. La composición de color y la textura de las composiciones pueden lograrse añadiendo diferentes dispersiones de pigmentos, colorantes, agentes mateantes/opacificantes, o combinaciones de los mismos. Se ha demostrado que con los cambios en las composiciones de recubrimiento, la superficie puede alterarse desde el acabado brillante, hasta el mate y la escarcha.

5 Una serie de sistemas de auto reticulación acuosos disponibles comercialmente que incluyen resinas de acrilato son adecuados para su uso en los presentes recubrimientos a base de agua. A modo de ejemplo, esos sistemas incluyen, pero no están limitados a: ACRODUR® 950 L, ACRODUR® DS 3530, ACRODUR® DS 3515, ACRODUR® DS 3558, RHOPLEX® HA-8, RHOPLEX® HA-12, RHOPLEX® ECO-100 y RHOPLEX® ECO-3482. Los sistemas ACRODUR® están disponibles de BASF. Los sistemas RHOPLEX® están disponibles de Dow Chemical. Estos sistemas acuosos contienen preferiblemente resinas de acrilato, ácidos carboxílicos multifuncionales y alcoholes multifuncionales en un contenido de sólidos del 50% en pesos. Los sistemas reticulan a una temperatura de no más de 300° C, más preferiblemente no más de 250° C, y lo más preferible no más de 200° C. Por ejemplo, los sistemas reticulan a temperaturas en el intervalo de 50° C a 300° C; más preferiblemente, en un intervalo de 100° C a 250° C; e incluso más preferiblemente, en un intervalo de 150° C a 200° C.

Los sistemas de auto-reticulación acuosos son ácidos, preferiblemente con un pH en el intervalo de 1 a 6. Más preferiblemente, el pH está en un intervalo de 2 a 5, y lo más preferible de 3 a 4. La viscosidad de los sistemas de auto-reticulación acuosos (con un contenido de sólidos del 50% en peso) es preferiblemente de 50 a 5000 cP, más preferiblemente de 500 a 3500 cP y lo más preferible de 1000 a 2500 cP, como se determina con husillo Brookfield DV-2T, LV-63, 15, 30 o 60 RPM.

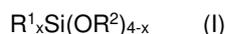
Además de lo que se describe en la presente, también pueden emplearse otros sistemas de auto-reticulación acuosos que incluyen acrilatos en el presente recubrimiento a base de agua. Además, pueden usarse dos o más sistemas en combinación en el recubrimiento a base de agua.

El recubrimiento a base de agua también puede incluir polímeros acrílicos y/o polímeros de estireno-acrílico que no se reticulan por sí mismos. Ejemplos de los mismos incluyen, pero no están limitados a: ACRONAL® N 285 (BASF), JONCRYL® 1540 (BASF), ENCOR® 163S (Arkema), ENCOR® 169S (Arkema), para modificar las propiedades químicas y físicas de los recubrimientos. Los polímeros sin reticulación pueden disminuir la densidad de reticulación y reducir la dureza, produciendo un recubrimiento más flexible con menos resistencia química. También pueden usarse combinaciones de estos polímeros.

Los sistemas de auto-reticulación acuosos pueden contener uno o más monómeros de acrilato incluyendo, pero no limitado a, alquilo, arilo, (met)acrilatos de alcarilo, ésteres de ácido acrílico y metacrílico con alcoholes que contienen por lo menos un heteroátomo adicional además del átomo de oxígeno en el grupo alcohol y/o que contienen un anillo alifático o aromático, y similares, como metil metacrilato, metil acrilato, n-butil acrilato, etil acrilato y 2-etilhexil acrilato, 2-etoxietil acrilato, 2-butoxietil (met)acrilato, dimetilaminoetil (met) acrilato, dietilaminoetil (met)acrilato, (met)acrilatos, ciclohexil (met)acrilato, feniletil (met)acrilato o fenilpropil (met)acrilato, hidroxietil (met)acrilato, poli(etilenglicol) metacrilato, y N,N-dimetilaminoetil metacrilato, y acrilatos de alcoholes heterocíclicos, como furfural (met)acrilato. Los acrilatos de auto-reticulación también pueden contener otros monómeros que tienen enlaces dobles olefínicos capaces de experimentar polimerización por radicales libres incluyendo, pero no limitados a, ésteres de vinilo, compuestos vinilaromáticos, nitrilos, haluros de vinilo, hidrocarburos y similares como laurato de vinilo, estearato de vinilo, propionato de vinilo, acetato de vinilo, viniltolueno,  $\alpha$ - y p-estireno,  $\alpha$ -butilestireno, 4-n-butilestireno, 4-n-decilestireno, estireno, compuestos etilénicamente insaturados sustituidos con cloro, flúor o bromo, cloruro de vinilo, cloruro de vinilideno, butadieno, isopreno y cloropreno.

El silano amino-funcional presente como un promotor de la adhesión en las composiciones a base de agua puede ser por lo menos uno de un silano amino-funcional y un alcoxisilano mono, di, tri o tetrafuncional. El aminosilano y el alcoxisilano mono, di, tri o tetrafuncional deben ser compatibles con el acrilato de auto-reticulación y deben formar una composición de recubrimiento que, tras curarse, produzca un recubrimiento con las propiedades tratadas en la presente.

Los silanos amino-funcionales pueden tener uno o más grupos oxisilano y pueden estar representados por la fórmula (I):



60 x es un número entero de 1, 2 o 3; cada R<sup>1</sup> es independientemente H, un grupo alquilamino C<sub>1</sub> a C<sub>10</sub>, un grupo alquilamino funcionalizado C<sub>1</sub> a C<sub>10</sub>, un grupo alquilenamino C<sub>1</sub> a C<sub>10</sub>, un grupo arilamino C<sub>1</sub> a C<sub>10</sub>, o un grupo alquil eteramino C<sub>1</sub> a C<sub>10</sub>, en donde no todos los R<sup>1</sup> son H; cada R<sup>2</sup> es independientemente H, un grupo alquilo C<sub>1</sub> a C<sub>5</sub>, un grupo acetilo C<sub>1</sub> a C<sub>5</sub>, o un grupo -Si(OR<sup>3</sup>)<sub>3-y</sub>R<sup>4</sup><sub>y</sub> donde y es un número entero de 0, 1, 2 o 3; cada R<sup>3</sup> es independientemente H, un grupo alquilo C<sub>1</sub> a C<sub>5</sub>, un grupo acetilo C<sub>1</sub> a C<sub>5</sub> u otro grupo  
65 -Si(OR<sup>3</sup>)<sub>3-y</sub>R<sup>4</sup><sub>y</sub>; cada R<sup>4</sup> es independientemente H, un grupo alquilo C<sub>1</sub> a C<sub>10</sub>, un grupo alquilo funcionalizado C<sub>1</sub> a

C<sub>10</sub>, un grupo alquileo C<sub>1</sub> a C<sub>10</sub>, un grupo arilo, un grupo alquil éter C<sub>1</sub> a C<sub>10</sub>, un grupo alquilamino C<sub>1</sub> a C<sub>10</sub>, un grupo alquilamino funcionalizado C<sub>1</sub> a C<sub>10</sub>, un grupo alquilenamino C<sub>1</sub> a C<sub>10</sub>, un grupo arilamino, o un grupo alquil eteramino C<sub>1</sub> a C<sub>10</sub>, y combinaciones de los mismos.

5 Los ejemplos de tales silanos amino-funcionales son 3-aminopropiltrimetoxisilano, 3-aminopropiltriethoxisilano, 3-aminopropildiisopropiletoxosilano, 3-aminopropildimetietoxisilano, 3-aminopropilmetildietoxisilano, (p,m)-aminofeniltrimetoxisilano, 3-aminopropiltris(metoxietoxietoxi)silano, 3-aminopropilsilanetriol, 3-(3-aminofenoxi)propiltrimetoxisilano, 4-aminobutiltriethoxisilano, N-(6-aminohexil)aminopropiltrimetoxisilano, N-(6-aminohexil)aminometiltriethoxisilano, 3-(2-aminoetilamino)propiltrimetoxisilano, (aminoetilaminometil)feniltrimetoxisilano, y combinaciones de los mismos.

10 El recubrimiento a base de agua puede incluir por lo menos un oxisilano mono, di, tri o tetrafuncional como agente promotor de la adhesión. Los oxisilanos mono, di, tri o tetrafuncionales pueden representarse mediante la fórmula (II):



15 Donde x es un número entero de 0, 1, 2 o 3; cada R<sup>5</sup> es independientemente H, un grupo alquilo C<sub>1</sub> a C<sub>20</sub>, un grupo alquilo funcionalizado C<sub>1</sub> a C<sub>20</sub>, un grupo alquileo C<sub>1</sub> a C<sub>20</sub>, un grupo arilo C<sub>1</sub> a C<sub>20</sub>, o un grupo alquil éter C<sub>1</sub> a C<sub>20</sub>; cada R<sup>6</sup> es independientemente H, un grupo alquilo C<sub>1</sub> a C<sub>20</sub>, un alquil éter C<sub>1</sub> a C<sub>20</sub>, un grupo acetilo C<sub>1</sub> a C<sub>20</sub>, un grupo -Si(OR<sup>7</sup>)<sub>3-y</sub>R<sup>8</sup>; o colectivamente, OR<sup>6</sup> forma un grupo carboxilato; y es un número entero de 0, 1, 2 o 3, cada R<sup>7</sup> es independientemente H, un grupo alquilo C<sub>1</sub> a C<sub>20</sub>, un grupo acetilo C<sub>1</sub> a C<sub>20</sub>, u otro grupo Si(OR<sup>7</sup>)<sub>3-y</sub>R<sup>8</sup>; cada R<sup>8</sup> es independientemente H, un grupo alquilo C<sub>1</sub> a C<sub>20</sub>, un grupo alquilo funcionalizado C<sub>1</sub> a C<sub>20</sub>, un grupo alquileo C<sub>1</sub> a C<sub>20</sub>, un grupo arilo, o un grupo alquil éter C<sub>1</sub> a C<sub>20</sub>, y combinaciones de los mismos.

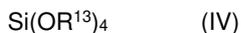
20 Cuando el silano promotor de la adhesión es por lo menos un oxisilano mono, di o trifuncional, puede representarse por la fórmula (III):



25 Donde x es un número entero de 1, 2 o 3; cada R<sup>9</sup> es independientemente H, un grupo alquilo C<sub>1</sub> a C<sub>20</sub>, un grupo alquilo funcionalizado C<sub>1</sub> a C<sub>20</sub>, un grupo alquileo C<sub>1</sub> a C<sub>20</sub>, un grupo arilo, o un grupo alquil éter C<sub>1</sub> a C<sub>20</sub>; cada R<sup>10</sup> es independientemente H, un grupo alquilo C<sub>1</sub> a C<sub>20</sub>, un grupo acetilo C<sub>1</sub> a C<sub>20</sub>, o un grupo -Si(OR<sup>11</sup>)<sub>3-y</sub>R<sup>12</sup>; y es un número entero de 0, 1, 2 o 3; cada R<sup>11</sup> es independientemente H, un grupo alquilo C<sub>1</sub> a C<sub>20</sub>, un grupo acetilo C<sub>1</sub> a C<sub>20</sub>, u otro grupo -Si(OR<sup>11</sup>)<sub>3-y</sub>R<sup>12</sup> y grupo; cada R<sup>12</sup> es independientemente H, un grupo alquilo C<sub>1</sub> a C<sub>20</sub>, un grupo alquilo funcionalizado C<sub>1</sub> a C<sub>20</sub>, un grupo alquileo C<sub>1</sub> a C<sub>20</sub>, un grupo arilo, o un grupo alquil éter C<sub>1</sub> a C<sub>20</sub>, y combinaciones de los mismos.

30 Ejemplos de tales silanos mono, di o trifuncionales son etoxitrimetilsilano, metoxitrimetilsilano, metiltrimetoxisilano, metiltriethoxisilano, dimetildimetoxisilano, dimetildietoxisilano, propiltrimetoxisilano, isobutiltrimetoxisilano, n-octiltriethoxisilano, feniltrimetoxisilano, feniltriethoxisilano, etiltrimetoxisilano, difenildietoxisilano, viniltrimetoxisilano, viniltriacetoxisilano, trimetoxisilil propil metacrilato.

35 Cuando el silano promotor de la adhesión es por lo menos un oxisilano tetrafuncional, puede representarse por la fórmula (IV):



40 Donde cada R<sup>13</sup> es independientemente H, un grupo alquilo C<sub>1</sub> a C<sub>20</sub>, un grupo alquil éter C<sub>1</sub> a C<sub>20</sub>, un grupo -Si(OR<sup>14</sup>)<sub>3</sub>, o colectivamente, OR<sup>13</sup> forma un grupo carboxilato; donde cada R<sup>14</sup> es independientemente H, un grupo alquilo C<sub>1</sub> a C<sub>20</sub>, un grupo alquil éter C<sub>1</sub> a C<sub>20</sub>, otro grupo -Si(OR<sup>14</sup>)<sub>3</sub>, o colectivamente, OR<sup>14</sup> forma un grupo carboxilato; y combinaciones de los mismos.

45 Ejemplos de silanos tetrafuncionales son tetrametil ortosilicato, tetraetil ortosilicato, tetrapropil ortosilicato, tetrakis(isopropil) ortosilicato, tetrabutil ortosilicato, tetrakis(isobutil) ortosilicato, tetrakis(metoxietoxi)silano, tetrakis(metoxipropoxi)silano, tetrakis(etoxietoxi)silano, tetrakis(metoxietoxietoxi)silano, tetrakis(metoxipropoxi)silano, tetrakis(etoxietoxi)silano, tetrakis(metoxietoxietoxi)silano, trimetoxietoxisilano, dimetoxidietoxisilano, trietoximetoxisilano, poli(dimetoxisiloxano), poli(dietoxisiloxano), poli(dimetoxidietoxisiloxano), tetrakis(trimetoxisiloxi)silano, tetrakis(trietoxisiloxi)silano y similares. Ejemplos de silanos tetrafuncionales con funcionalidades de carboxilato son el tetraacetato de silicio, el tetrapropionato de silicio y el tetrabutirato de silicio.

50 Las composiciones de recubrimiento a base de agua pueden incluir opcionalmente una composición de sol-gel de sílice catalizada por ácido diluible en agua. La composición de sol-gel de sílice puede ser cualquier composición de sol-gel de sílice que sea compatible con el acrilato del sistema de auto-reticulación acuoso y los promotores de la adhesión de silano, y que proporcione una composición de recubrimiento que, tras curarse,

produzca un recubrimiento de vidrio con las propiedades descritas en la presente. La composición sol-gel de sílice catalizada por ácido acuosa puede tener un contenido de sólidos del 1% en peso al 50% en peso, más preferiblemente del 10% en peso al 50% en peso, incluso más preferiblemente del 20% en peso al 40% en peso.

5 Los sol-geles de sílice catalizados por ácido diluibles en agua pueden tener un pH de 2 a 6, y más preferiblemente de 3 a 5. Tales sol-geles están disponibles como productos comerciales. Ejemplos de los mismos incluyen, pero no están limitados a, LUDOX® HSA (GRACE), LUDOX® CL-P (GRACE) y DYNASYLAN® SIVO 110 (Evonik). También pueden usarse composiciones de sol-gel de sílice estabilizadas alcalina y neutralmente.

10 También pueden combinarse varios aditivos con la composición sol-gel para ajustar el pH o mejorar aún más la resistencia química y al agua. Los ejemplos de agentes de neutralización alcalina, aditivos hidro y oleófilos incluyen, pero no están limitados a, Dynasylan SIVO 111 y SIVO 113. Además, las soluciones de sílice usadas en la composición pueden contener no solo partículas de SiO<sub>2</sub> acuosas, amorfas sino también otros materiales formadores de sol-gel como óxidos, por ejemplo, óxido de aluminio, óxido de silicio/aluminio, óxido de titanio, óxidos de circonio, óxido de zinc o combinaciones de los mismos. Además de los geles de solución basados en sílice, la composición de sol-gel puede incluir opcionalmente silanos organofuncionales como 3-glicidiloxipropiltrimetoxisilano, 3-glicidiloxipropiltriethoxisilano, 3-glicidiloxipropilmetildimetoxisilano, 3-glicidiloxipropilmetildietoxisilano y mezclas de los mismos.

20 Opcionalmente, en los recubrimientos a base de agua pueden incluirse agentes de reticulación adicionales, por ejemplo, además del alcohol multifuncional y/o el ácido carboxílico multifuncional. La inclusión de agentes de reticulación adicionales puede mejorar el rendimiento de los recubrimientos a base de agua. Los agentes de reticulación adicionales reaccionan con los grupos funcionales del alcohol multifuncional, los grupos funcionales del ácido carboxílico multifuncional y/o los grupos funcionales de la resina acrílica. Los ejemplos de reticulantes adicionales y productos disponibles comercialmente adecuados incluyen, pero no están limitados a: carbodiimidas (por ejemplo, CARBODILITE® SV-02, Nisshinbo Chemical), aziridinas (por ejemplo, CX-100®, DSM), epóxidos (por ejemplo, TGIC®, Sigma-Aldrich), uretanos protegidos (por ejemplo, API-BI795®, Advanced Polymer, Inc.) y melamina (por ejemplo, Cymel® 303 LF, Allnex®), por ejemplo, uretanos en los que el uretano está protegido por un grupo de bloqueo y se activa al calentarlo. En la composición pueden incluirse combinaciones de los mismos.

30 Para colorear un sustrato, la composición de recubrimiento a base de agua puede incluir uno o más colorantes. Los colorantes adecuados incluyen, pero no están limitados a, pigmentos orgánicos o inorgánicos (en diversas formas, no limitadas a pigmento seco, pero pueden usarse como tortas de presión o dispersiones) y colorantes. Los colorantes incluyen, pero no están limitados a, colorantes azoicos, colorantes de antraquinona, colorantes de xanteno, colorantes de azina, etc., y combinaciones de los mismos. Los pigmentos orgánicos pueden ser un pigmento o una combinación de pigmentos, como por ejemplo Pigmentos Amarillos Números 12, 13, 14, 17, 35 74, 83, 114, 126, 127, 174, 188; Pigmentos Rojos Números 2, 22, 23, 48:1, 48:2, 52, 52:1, 53, 57:1, 112, 122, 166, 170, 184, 202, 266, 269; Pigmentos Naranjas Números 5, 16, 34, 36; Pigmentos Azules Números 15, 15:3, 15:4; Pigmentos Violetas Números 3, 23, 27; y/o Pigmento Verde Número 7. Los pigmentos inorgánicos pueden incluir, pero no están limitados a: pigmentos no limitantes como óxidos de hierro, dióxidos de titanio, óxidos de cromo, ferrocianuros de amonio férrico, negros de óxido férrico, Pigmento Negro Número 7 y/o Pigmentos Blancos Números 6 y 7. Pueden emplearse otros pigmentos y colorantes orgánicos e inorgánicos. Pueden mezclarse diferentes tipos de colorantes en combinación para lograr los colores deseados.

45 Los colorantes naturales adecuados incluyen, pero no están limitados a, pigmentos y colorantes orgánicos o inorgánicos. Los colorantes naturales incluyen, pero no están limitados a, henna, rubia roja, espurulina, combinaciones de los mismos y similares. Los pigmentos orgánicos naturales incluyen, pero no están limitados a, rojo cochinilla, verde clorofilina, amarillo caroteno, amarillo cúrcuma, azul antocianina, etc., y combinaciones de los mismos. Los pigmentos inorgánicos naturales incluyen, pero no están limitados a, azul ultramarino, negro de carbón vegetal, combinaciones de los mismos y similares. También pueden emplearse otros pigmentos y colorantes orgánicos e inorgánicos naturales, así como combinaciones que logran los colores deseados.

55 En una realización, los colorantes empleados en la presente invención pueden ser cualquier pigmento FD&C o D&C. Los pigmentos FD&C preferidos incluyen FD&C Rojo N° 40, FD&C Amarillo N° 5, FD&C Amarillo N° 6 y FD&C Azul N° 1, FD&C Azul N° 1 Laca de Aluminio, FD&C Azul N° 2, FD&C Azul N° 2 Laca de aluminio en 60 alúmina, FD&C Verde N° 3, FD&C Rojo N° 3, FD&C Rojo N° 40 y su laca de aluminio, FD&C Amarillo N° 5, FD&C Amarillo N° 5 Laca de aluminio, FD&C Amarillo N° 6, FD&C Lacas, Rojo Cítrico N° 2, etc. Los pigmentos D&C preferidos incluyen D&C Rojo N° 6, D&C Rojo N° 7, D&C Rojo N° 21, D&C Rojo N° 22, D&C Rojo N° 27, Rojo N° 28, D&C Rojo N° 30, D&C Rojo N° 33, D&C Rojo N° 34, D&C Rojo N° 36, D&C Naranja N° 5 y D&C Amarillo N° 10.

65 En una realización, el colorante puede estar en forma de una dispersión de colorante que está libre de resina (por ejemplo, libre de acrílicos a base de agua o acrílicos de estireno). En otra realización, la dispersión de colorante está libre de resina, a base de surfactante, y/o libre de alquil fenil etoxilato (APEO), que es ecológico.

La composición de recubrimiento a base de agua puede incluir uno o más agentes mateantes/opacificantes.

Los agentes mateantes/opacificantes adecuados incluyen, pero no están limitados a, partículas orgánicas o inorgánicas. Las partículas orgánicas incluyen, entre otras, polímero opaco ROPAQUE® ULTRA (Dow), pigmento universal ROPAQUE® OP-96 (Dow), Deuteron® MK (Deuteron GmbH), Deuteron® MK-F (Deuteron GmbH), Deuteron® PMH C (Deuteron GmbH), Deuteron® MM 684 (Deuteron GmbH), SOOFINE® JJ Powder® (J Color Chemicals), SOOFINE® JMV Microsphere (J Color Chemicals), micro-perlas SOOFINE® MV (J Color Chemicals), combinaciones de los mismos y similares. Las partículas inorgánicas incluyen, pero no están limitadas a, ACEMATT® 82 (Evonik), ACEMATT® HK 440 (Evonik), ACEMATT® OK 412 (Evonik), ACEMATT® 3600 (Evonik), Mistron® Monomix G (Imerys), Jetfine® 1H (Imerys), Syloid® 161 (Grace), Syloid® 308 (Grace), etc., y combinaciones de los mismos. También pueden emplearse otras partículas orgánicas e inorgánicas, así como combinaciones que logran el efecto superficial deseado.

El sistema de auto-reticulación acuoso puede comprender del 5% en peso al 90% en peso, preferiblemente el 10% en peso al 80% en peso, y más preferiblemente del 15% en peso al 60% en peso, e incluso más preferiblemente del 20% en peso al 50% en peso de los recubrimientos a base de agua. Los alcoxisilanos amino-funcionales pueden comprender del 0,5% en peso al 5% en peso, preferiblemente del 1% en peso al 4% en peso, y más preferiblemente del 2% en peso al 3% en peso de los recubrimientos a base de agua. Los alcoxisilanos mono, di, tri y tetrafuncionales pueden comprender del 0,1% en peso al 3% en peso, preferiblemente del 0,5% en peso al 2,5% en peso, y más preferiblemente del 1% en peso al 2% en peso de los recubrimientos a base de agua.

Con respecto a las inclusiones opcionales, los colorantes, si los hay, pueden incluirse en las cantidades de recubrimientos a base de agua del 0,5 al 50% en peso, preferiblemente del 1% al 40% en peso, y más preferiblemente del 5% en peso al 30% en peso, y pueden estar en forma de dispersiones de pigmentos o agentes mateantes/opacificantes. Las composiciones de sol-gel de sílice catalizadas por ácido diluibles con agua, si están incluidas, pueden estar presentes en los recubrimientos a base de agua en cantidades del 0,1% en peso al 20% en peso, preferiblemente del 1% en peso al 15% en peso, y más preferiblemente del 2% en peso al 10% en peso. Los reticulantes adicionales, si los hay, pueden incluirse en los recubrimientos a base de agua en cantidades del 0,1% en peso al 15% en peso, preferiblemente del 0,5% en peso al 10% en peso, y más preferiblemente del 1% en peso al 5% en peso. Los solventes como solventes orgánicos, si están incluidos, puede estar presente en los recubrimientos a base de agua en cantidades del 0,1% en peso al 15% en peso, preferiblemente del 0,5% en peso al 10% en peso, más preferiblemente del 1% en peso al 5% en peso. Todos los valores se basan en el peso total de la formulación. En el caso de vidrio transparente no coloreado, no se necesitan colorantes.

Otros aditivos opcionales pueden estar en la composición de recubrimiento a base de agua, como antiespumantes, agentes humectantes, agentes niveladores, dispersantes, surfactantes, plastificantes, antimicrobianos, fotocatalizadores, absorbentes de ultravioleta, antioxidantes y combinaciones de los mismos. La cantidad de inclusiones puede estar entre el 0,05% en peso y el 5% en peso, en base al peso de la formulación total de los recubrimientos a base de agua.

Los presentes recubrimientos a base de agua pueden prepararse mediante varios procesos, dando como resultado composiciones de recubrimiento estables con una larga vida útil. Tras la aplicación y el curado de los presentes recubrimientos a base de agua, se produce un sustrato recubierto, por ejemplo, un sustrato de vidrio recubierto, que tiene propiedades deseables. Por ejemplo, puede añadirse un sistema de auto-reticulación acuoso y silanos promotores de la adhesión a una dispersión de pigmento en secuencia y mezclarse durante un período de tiempo, dando como resultado un recubrimiento a base de agua que incluye pigmento que tiene una estabilidad mejorada. Cuando se aplican al vidrio y luego se curan, tales composiciones de recubrimiento colorean el vidrio mientras son sustancialmente transparentes y cumplen con todos los requisitos químicos y físicos para los recubrimientos de vidrio.

Las composiciones de recubrimiento a base de agua pueden contener, como máximo, el 15% en peso de VOC. Sin embargo, como se ha indicado, la cantidad de VOC en las composiciones puede ser mucho menor que eso. Por ejemplo, las composiciones pueden contener, como máximo, el 10% en peso de VOC, más preferiblemente, como máximo el 5% en peso de VOC, y lo más preferible de todo, los recubrimientos pueden estar esencialmente libres de VOC (por ejemplo, VOC presentes en cantidades traza. Los VOC puede ser perjudiciales para el medio ambiente y presentar un peligro para la salud.

Las composiciones de recubrimiento a base de agua pueden contener un plastificante, por ejemplo, un material plastificante de fosfato.

Las composiciones de la presente divulgación pueden aplicarse mediante métodos convencionales, como recubrimiento por pulverización, recubrimiento por inmersión, recubrimiento por flujo, recubrimiento por giro, recubrimiento por cortina, recubrimiento por rodillos, etc. para formar una película superficial continua. Los recubrimientos pueden curarse por exposición al calor, preferiblemente a una temperatura en el intervalo de 50° C a 300° C, más preferiblemente de 100 a 250° C, y lo más preferible de 150 a 200° C durante un tiempo de 5 minutos a 12 horas. El espesor del recubrimiento se puede variar mediante la técnica de aplicación. Generalmente se utilizan recubrimientos que tienen un espesor de 0,5 a 20 µm, y más deseablemente de 1 a 10 µm.

**EJEMPLOS**

5 Los siguientes ejemplos ilustran aspectos específicos de las presentes composiciones de recubrimiento a base de agua.

10 Por ejemplo, en los ejemplos que siguen, un sustrato se recubre por pulverización con las composiciones de recubrimiento a base de agua, aunque es posible aplicar los recubrimientos a base de agua por otros métodos. El experto en la técnica podrá ajustar las composiciones de recubrimiento a base de agua para la viscosidad, reología, etc., para adaptarlas (si es necesario) para su aplicación por otro método, como recubrimiento por inmersión, recubrimiento por flujo, recubrimiento por giro, recubrimiento por cortina y recubrimiento por rodillos.

**Ejemplos 1-3: Recubrimientos de color transparente**

15 En la Tabla 1 se describen tres (3) composiciones de recubrimiento a base de agua que incluyen colorantes. Cuando se aplican a un sustrato de vidrio, los recubrimientos son transparentes.

20 En el Ejemplo 1, la composición de recubrimiento a base de agua incluye un sistema de auto reticulación acuoso que está disponible comercialmente con el nombre comercial ACRODUR® 950L, una solución de polímero disponible de BASF. Se mezcló un 56% en peso de ACRODUR® 950 L, con un contenido de sólidos del 50% en peso, con un 44% en peso de agua desionizada. La solución de polímero en la cantidad indicada en la tabla se añadió gradualmente a una base de color (SUNSPERSE® Rojo 122) con mezcla continua, seguido de la adición del promotor de la adhesión de silano y los otros aditivos mencionados. Se añadió agua desionizada después de que se incluyesen los componentes para ajustar la viscosidad.

25 Las composiciones de recubrimiento a base de agua de los Ejemplos 2 y 3 incluyen un sistema de auto reticulación a base de agua acuoso que está disponible comercialmente con el nombre comercial ACRODUR® DS 3515 de BASF. Este sistema incluye una dispersión polimérica. Se mezcló un 65% en peso de ACRODUR® DS 3515, que tenía un 50% en peso de contenido de sólidos con un 35% en peso de agua desionizada. El antiespumante y el agente humectante se añadieron secuencialmente a la dispersión polimérica (en las cantidades de dispersión polimérica indicadas en la tabla), seguidos, si los había, del sol-gel de sílice catalizado por ácido diluible en agua, aditivo hidrofobizante, componentes de reticulación adicionales y plastificante. Las dispersiones de pigmento (SUNSPERSE® Azul 15:0 y SUNSPERSE® Rojo 122, respectivamente) y los promotores de la adhesión de silano se añadieron hacia el final del proceso de formulación.

35 Como se muestra en la Tabla 1, la inclusión de un sol-gel de sílice y un componente de reticulación adicional (Ejemplo 2) mejoró la resistencia a la inmersión en agua y la resistencia al lavado en lavavajillas.

40 Todas las cantidades enumeradas en las tablas que siguen están en% en peso.

Tabla1

Componente	Material	Ejemplo 1 (% en peso)	Ejemplo 2 (% en peso)	Ejemplo 3 (% en peso)
5	Dispersión de Pigmento	SUNSPERSE® Rojo 122	11.10	7.50
10	Dispersión de Pigmento	SUNSPERSE® Azul 15:0	7.35	
15	Sistema de Acrilato de Auto-reticulación Acuoso	Solución de Polímero ACRODUR® 950 L	59.30	
20	Sistema de Acrilato de Auto-reticulación Acuoso	Dispersión de Polímero ACRODUR® DS 3515	68.61	88.25
25	Antiespumante	BYK-016	0.18	
30	Antiespumante	BYK-015	0.91	1.00
35	Silano Funcional Amino	Silquest A-1100	1.77	
40	Silano Difuncional	Dimetildietoxisilano		1.00
45	Silano Difuncional	XIAMETER OFS-6697	2.00	0.60
50	Sol-Gel de Sílice	Dynasylan SIVO 110	9.07	
55	Aditivo Hidrofobizante	Dynasylan SIVO 113	0.91	
60	Reticulador Adicional	API-BI795	3.63	
65	Agente Humectante	Carbowet GA-100	1.77	
	Agente Humectante	BYK-348	0.45	0.50
	Plastificante	Tris(2-butoxi)etil fosfato	1.35	1.15
	Diluyente	Agua Desionizada (DI)	25.88	5.72
	<b>Total</b>	<b>100.00</b>	<b>100.00</b>	<b>100.00</b>
	<b>Viscosidad (cP)</b>	<b>32</b>	<b>68</b>	<b>28</b>
	<sup>1</sup> Resistencia a la Inmersión en Agua	<b>4</b>	<b>5</b>	<b>4</b>
	<sup>2</sup> Ciclos de Lavavajillas	<b>1</b>	<b>15</b>	<b>1</b>

<sup>1</sup>La resistencia a la inmersión en agua se evaluó usando la siguiente escala: 1 = Pobre (eliminación total); 2 = regular/pobre (eliminación significativa); 3 = Regular (eliminación moderada); 4 = Buena (eliminación leve); 5 = Excelente (sin eliminación).

<sup>2</sup>Los ciclos de lavado en lavavajillas son indicativos de la resistencia al lavado en lavavajillas. Se registró el número de ciclos de lavado en lavavajillas en los que los recubrimientos permanecieron intactos.

#### 55 **Ejemplos 4 y 5: Recubrimiento blanco opaco**

Los Ejemplos 4 y 5 son composiciones de recubrimiento a base de agua blanca opaca, con los componentes de las mismas identificándose en la Tabla 2. La composición del Ejemplo 4 incluye un sistema de auto reticulación acuoso que incluye un acrilato que es una solución de polímero que incluye un 71% en peso de ACRODUR® 950 L (50% en peso de sólidos) y 29% en peso de agua desionizada. Se añadieron gradualmente el ACRODUR® 950 L y el JONCRYL® 1540, disponibles comercialmente de BASF, una emulsión acrílica hidroxilo funcional que no participa en la reticulación, y se mezclaron. Se añadió gradualmente una lechada de dióxido de titanio (KRONOS® 4311) a la mezcla de dispersiones poliméricas de ACRODUR® 950 L y JONCRYL® 1540, seguido de la adición de los promotores de adhesión de oxisilano amino-funcionales y de oxisilano tetra-funcionales y los aditivos que se mencionan. Se añadió agua desionizada al final para ajustar la viscosidad. La mezcla final se

molió con un minimolinillo Eiger de 50 ml (EMI Engineered Mills, Inc.) a 5000 RPM durante 5 minutos en presencia del 80% en volumen de 0,8 µm de medio de trituración Y TZ® (Tosoh Corporation).

La composición de recubrimiento a base de agua del Ejemplo 5 incluye pigmento seco de óxido de titanio (TiO<sub>2</sub>) en lugar de la lechada pre-dispersa incluida en la composición del Ejemplo 4. El agente dispersante se añadió al sistema de acrilato de auto-reticulación acuoso en solución de polímero (80% en peso de ACRODUR® 950 L, 20% en peso de agua desionizada) con mezclado continuo. Luego se añadió el antiespumante. Se añadió gradualmente pigmento de TiO<sub>2</sub> seco (TiONA 595) con mezclado continuo, que continuó hasta que el pigmento se hubo dispersado completamente. Se añadieron los otros aditivos mencionados y el oxisilano amino-funcional y los promotores de adhesión de oxisilano tetra-funcionales y se continuó mezclando. Se añadió agua desionizada al final para ajustar la viscosidad. La composición de recubrimiento a base de agua del Ejemplo 5 no se molió.

**Tabla 2**

Componente	Material	Ejemplo 4 (% en peso)	Ejemplo 5 (% en peso)
Lechada de Dióxido de Titanio	Kronos 4311	16.38	
Pigmento de Dióxido de Titanio	TiONA 595		31.73
Sistema de Acrilato de Auto-reticulación Acuoso	Solución de Polímero ACRODUR® 950 L	46.40	39.93
Acrilato Funcional de Hidroxilo	Joncryl 1540	10.00	
Agente Dispersante	Disperbyk-180	0.55	
Agente Dispersante	TEGO Dispers 757		3.17
Antiespumante	BYK-016	0.14	
Antiespumante	BYK-015		0.82
Silano Funcional Amino	Silquest A-1100	1.31	1.68
Silano Tetrafuncional	XIAMETER OFS-6697	0.71	0.68
Agente Humectante	BYK-3455	1.31	
Agente Humectante	BYK-348		0.42
Agente Nivelador	BYK-378		0.08
Plastificante	Fosfato de Tributilo	1.37	
Plastificante	Fosfato de Tris(2-butoxietilo)		1.23
Diluyente	Agua DI	21.83	20.26
	<b>Total</b>	<b>100.00</b>	<b>100.00</b>
	<b>Viscosidad (cP)</b>	<b>50</b>	<b>115</b>

El recubrimiento a base de agua del Ejemplo 5 se aplicó con éxito a tres sustratos diferentes (vidrio, cerámica y metal de hierro) y se curó, como se describe a continuación. Los sustratos se recubrieron por pulverización con un aplicador manual. Las condiciones de pulverización fueron:

Aplicador: Una pistola de pulverización de aire con detalle ajustable neumático central de 4 oz.

Presión de aplicación: 207 kPa (30 psi).

Rotación del recipiente: 250-270 RPM.

Distancia de pulverización: 10-15 cm (4-6 pulgadas).

Ciclo de pulverización: 4-8 seg.

Después de recubrir por pulverización los sustratos, los recubrimientos se curaron por calor a 175° C durante 30 minutos. Los sustratos recubiertos se dejaron enfriar a temperatura ambiente, antes de la prueba. Este procedimiento de recubrimiento se siguió para todos los Ejemplos y Ejemplos comparativos.

Como se muestra en la Tabla 3, con respecto al recubrimiento a base de agua del Ejemplo 5, los tres sustratos recubiertos mostraron resultados similares, a pesar de las diferencias en los sustratos.

**Tabla 3**

	Vidrios	Cerámica	Metal de hierro
<sup>1</sup> Resistencia al roce de acetona	5	5	5
<sup>1</sup> Resistencia al roce de colonia	5	5	5
<sup>1</sup> Resistencia al roce de botella	5	5	5
<sup>1</sup> Adhesión de cinta a trama cruzada	5	5	5
Dureza de lápiz	8H	8H	8H

<sup>1</sup>La resistencia al roce de acetona, la resistencia al roce de la colonia, la resistencia al roce de la botella y la adhesión de la cinta a trama cruzada se evaluaron utilizando la siguiente escala: 1 = Pobre (eliminación total); 2 = Regular/Pobre (eliminación significativa); 3 = Regular (eliminación moderada); 4 = Buena (eliminación leve); 5 = Excelente (sin eliminación).

**Ejemplo 6: Composición de recubrimiento de escarcha a base de agua**

En la Tabla 4 se muestra una composición de recubrimiento a base de agua que incluye agentes mateantes cuya inclusión proporciona un recubrimiento de escarcha. El sistema de acrilato de auto-reticulación acuoso es una dispersión polimérica que incluye un 65% en peso de ACRODUR® DS 3515 (50% en peso de sólidos) y 35% en peso agua desionizada, usada en la cantidad expuesta en la Tabla 4 (por ejemplo, 68,89% en peso). Los agentes mateantes se añadieron gradualmente a la dispersión polimérica mientras se mezclaban, seguido de un promotor de adhesión de oxisilano tetrafuncional y los otros aditivos mencionados. Se añadió agua desionizada al final para ajustar la viscosidad.

**Tabla 4**

Componente	Material	% en peso
Sistema de Acrilato de Auto-reticulación Acuoso	Dispersión de Polímero ACRODUR® DS3515	68.89
Agente Mateante	Mistron Monomix G	10.46
Agente Mateante	Acematt OK-412	2.09
Antiespumante	BYK-015	0.49
Agente Humectante	BYK-3455	2.09
Silano Tetra-funcional	XIAMETER OFS-6697	0.86
Plastificante	Tris(2-butoxietil) fosfato	1.18
Diluyente	Agua	13.94
<b>Total</b>		<b>100.00</b>
<b>Viscosidad (cP) = 45</b>		

**Ejemplo comparativo 1: Una composición de recubrimiento comparativa**

Una composición de recubrimiento por pulverización comercial incluye tres partes: (1) una resina alquídica epoxidizada en un medio acuoso que contiene aproximadamente un 30% en peso de solventes orgánicos (Pinturas Benicarlo Barniz Brillante Base Agua); (2) una dispersión de pigmento para dar el color deseado aquí es una dispersión de pigmento que incluye SUNSPERSE® Rojo 122; y (3) un silano epoxi funcional (3-glicidoxipropiltrimetoxisilano) como promotor de la adhesión. Se añade agua desionizada como diluyente.

Tabla 5

Componente	Material	% en peso
Dispersión de Pigmento	SUNSPERSE® Rojo 122	12.00
Resina Alquílica Epoxidada	Pinturas Benicarló Barniz Brillante Base Agua	60.00
Silano Funcional Epoxi	3-Glicidoxipropiltrimetoxisilano	2.00
Diluyente	Agua DI	26.00
<b>Total</b>		<b>100.00</b>
<b>Viscosidad (cP) = 19</b>		

Se investigaron las vidas útiles del Ejemplo 1 y el Ejemplo Comparativo 1. Se determinó que la vida útil para el recubrimiento del Ejemplo Comparativo 1 era de solo 1 a 2 días, mientras que se determinó que la vida útil para el recubrimiento del Ejemplo 1 era de por lo menos 1 mes. La Tabla 6 muestra la viscosidad de las composiciones de recubrimiento a base de agua del Ejemplo 1 y el Ejemplo Comparativo 1 a lo largo del tiempo. Después del mezclado, la viscosidad de la composición de recubrimiento del Ejemplo Comparativo 1 casi se duplicó en 24 horas. Después de 48 horas, la viscosidad de esta composición es tan alta que es inutilizable para la aplicación por pulverización. Por el contrario, la viscosidad de la composición de recubrimiento a base de agua del Ejemplo 1 permaneció estable y adecuada para pulverización incluso después de 1 mes. Como resultado, los recubrimientos de la invención pueden fabricarse en 1 parte, mientras el Ejemplo Comparativo 1 es un sistema de 3 partes que no pueden mezclarse juntas hasta inmediatamente antes del uso, e incluso entonces, solo seguirán siendo utilizables durante aproximadamente 24-48 horas antes de que la viscosidad aumente rápidamente y la composición se vuelva inutilizable.

Los recubrimientos a base de agua descritos en la presente permanecen en un estado fluido y utilizable durante un período de un mes o más, según se determina a partir del momento en que se formulan las composiciones a base de agua, por ejemplo, los componentes de las composiciones se mezclan entre sí. Se esperaría que una composición que muestra una viscosidad de aproximadamente 200 cP o menos esté en un estado fluido y utilizable.

Tabla 6

Viscosidad (cP) después de mezclado	Ejemplo 1	Ejemplo Comparativo 1
1 hora	32	19
1 día	32	38
2 días	32	1484*
1 semana	38	Gelificado
1 mes	45	Gelificado
*Medido por el viscosímetro Brookfield DV-2T con husillo LV-63 a 30 RPM a temperatura ambiente.		

#### Ejemplo Comparativo 2: Otra composición de recubrimiento comparativa

Al contrario que la resina de acrilato de auto-reticulación de una componente usada en las composiciones de recubrimiento a base de agua de los Ejemplos 1-6, se usaron un poliacrílico hidroxilo-funcional (Bayhydrol A XP 2770, Bayer Material Science) y un poliisocianato alifático bloqueado. (Imprafix 2794 XP, Bayer Material Science) para formular un recubrimiento rojo transparente que es el asunto del Ejemplo Comparativo 2 (Tabla 7).

**Tabla 7**

Componente	Material	% en peso
Dispersión de Pigmento	SUNSPERSE® Red 122	26.47
Poliacrílicos Hidroxilo Funcionales	Bayhydrol A XP 2770	31.65
Poliisocianato Alifático Bloqueado	Imprafix 2794 XP	25.09
Agente Humectante	BYK-333	0.25
Cosolvente	Dipropilenglicol	1.22
Silano Tiocarboxilato Funcional	Silquest A-Link 599	0.14
Silano Amino Funcional	Dynasylan AMEO	0.14
Diluyente	Agua DI	15.04
	<b>Total</b>	<b>100.00</b>

En la Tabla 8 se muestra una comparación entre las propiedades de las composiciones de recubrimiento a base de agua de los Ejemplos 1-6 y las composiciones de recubrimiento de los Ejemplos Comparativos 1 y 2. La transparencia de las composiciones de recubrimiento a base de agua de los Ejemplos 1-3 es superior a la transparencia de las composiciones de recubrimiento de los Ejemplos Comparativos 1 y 2. Las propiedades de las composiciones de recubrimiento a base de agua de los Ejemplos 1-6 exceden o son iguales a las propiedades de los Ejemplos Comparativos 1 y 2. Notablemente, la dureza del lápiz de las composiciones de recubrimiento a base de agua de los Ejemplos 1-6 exceden la dureza de lápiz de los Ejemplos Comparativos 1 y 2. La dureza de lápiz superior es indicativa de una mayor resistencia al rayado.

**Tabla 8**

Ejemplo	1	2	3	4	5	6	CE* 1	CE* 2
Transparencia <sup>1</sup>	5	5	5	N/A	N/A	N/A	5	3
<sup>2</sup> Resistencia al roce de acetona	5	5	5	5	5	5	5	3
<sup>2</sup> Resistencia al roce de colonia	5	5	5	5	5	5	5	5
<sup>2</sup> Resistencia al roce de botella	5	5	5	5	5	5	5	5
<sup>2</sup> Adhesión de cinta a trama cruzada	5	5	5	5	5	5	5	5
Dureza de Lápiz	8H	8H	5H	6H	8H	8H	4H	2H
*CE = Ejemplo comparativo <sup>1</sup> La transparencia se evaluó de 1 a 5, siendo 1 muy confuso y 5 claro. Para los colores, excepto el blanco, el negro y escarcha, para la industria de la decoración de vidrio es más deseable un recubrimiento más claro. Los Ejemplos 4 y 5 son blancos, y el Ejemplo 6 es escarcha. Por lo tanto, no se informó de su transparencia en la tabla. <sup>2</sup> La resistencia al roce de acetona, la resistencia al roce de colonia, la resistencia al roce de la botella y la adhesión de la cinta de trama cruzada se evaluaron usando la siguiente escala: 1 = Pobre (eliminación total); 2 = regular/pobre (eliminación significativa); 3 = Regular (eliminación moderada); 4 = Buena (eliminación leve); 5 = Excelente (sin eliminación).								

**Métodos de prueba**

A menos que se indique lo contrario, la viscosidad se midió mediante un viscosímetro Brookfield DV-2T con husillo LV-61 a 60 RPM a temperatura ambiente.

La transparencia se evaluó mediante inspección visual.

La resistencia al roce de acetona se probó frotando el recubrimiento con una bola de algodón empapada en acetona de un lado a otro 100 veces. El color transferido a la bola de algodón indicó cualitativamente la cantidad de eliminación del recubrimiento durante la prueba.

## ES 2 806 640 T3

La resistencia al roce de colonia se probó frotando el recubrimiento con una bola de algodón empapada en colonia de un lado a otro 100 veces. En las pruebas se usó colonia Brut para hombres. El color transferido a la bola de algodón indicó cualitativamente la cantidad de eliminación del recubrimiento durante la prueba.

5 La resistencia al roce de botella se probó frotando las superficies de dos recipientes recubiertos, un recipiente en cada mano. Esta prueba se repitió varias veces en varios lugares en los recipientes. Se registraron casos de resistencia al rayado o al deslizamiento.

10 La adhesión de la cinta de trama cruzada se probó usando un probador de corte cruzado BYK-Gardner 5126. Primero, se realizó un patrón de celosía de 1 mm de espacio de corte en el recubrimiento (corte al sustrato de vidrio). Luego, se colocó cinta 3M 616 sobre el recubrimiento que cubre el patrón de corte, y se retiró lentamente sobre sí misma en un ángulo de aproximadamente 180°. Se calificó la cantidad de recubrimiento eliminada del sustrato a la cinta.

15 La dureza del lápiz se probó mediante el probador de dureza de lápiz BYK-Gardner PH-9500. Se movieron lápices de diferente dureza con una presión fija y un ángulo fijo sobre el recubrimiento. Se registró la dureza de lápiz que raya a través del recubrimiento.

20 La resistencia al agua se probó sumergiendo el recubrimiento en un baño de agua a 0° C y 25° C durante 48 horas, respectivamente, seguido de una prueba de adhesión de cinta de trama cruzada. Se calificó la cantidad de recubrimiento eliminada del sustrato a la cinta.

25 La resistencia al lavado en lavavajillas se probó siguiendo los procedimientos estándar BS EN 12875-1: 2005 siempre que fue posible. Sin embargo, debido a las limitaciones del equipo, se requirieron algunas modificaciones menores. El lavavajillas usado en la prueba fue el lavavajillas portátil Kenmore 14659 18", seleccionando el ciclo de lavado normal usando la opción de alta temperatura. Cada ciclo de lavado incluyó dos lavados a aproximadamente 140° F (60° C) y 4 enjuagues. El tiempo total para cada ciclo de lavado fue de aproximadamente 95 minutos. Después de cada ciclo de lavado, se inspeccionaron los recubrimientos en busca de defectos, anomalías y otros cambios en el recubrimiento. Se registró el número de ciclos del lavaplatos en los que los recubrimientos permanecieron intactos.

35 Las composiciones de recubrimiento a base de agua que son objeto de esta divulgación se han descrito anteriormente en detalle. Se apreciará por los expertos en la técnica, después de considerar la presente divulgación, que pueden realizarse modificaciones y/o mejoras en esta invención que caen dentro del alcance de las reivindicaciones adjuntas.

## REIVINDICACIONES

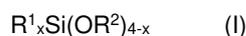
## 1. Un recubrimiento a base de agua que comprende:

5 un sistema de auto-reticulación acuoso que comprende agua, una resina de acrilato y por lo menos un componente que se reticula con la resina de acrilato; en donde el por lo menos un componente que se reticula con la resina de acrilato se selecciona de por lo menos un alcohol multifuncional, por lo menos un ácido carboxílico multifuncional, y combinaciones de los mismos;

10 y por lo menos un silano promotor de la adhesión seleccionado de un silano amino-funcional y un oxisilano seleccionado de un oxisilano mono, di, tri o tetrafuncional, y combinaciones de los mismos.

## 2. El recubrimiento a base de agua de la reivindicación 1, en el que el por lo menos un silano promotor de la adhesión comprende:

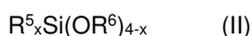
15 (i) un oxisilano amino-funcional, preferiblemente un oxisilano amino-funcional representado por la fórmula (I)



20 x es un número entero de 1, 2 o 3; cada R<sup>1</sup> es independientemente H, un grupo alquilamino C<sub>1</sub> a C<sub>10</sub>, un grupo alquilamino funcionalizado C<sub>1</sub> a C<sub>10</sub>, un grupo alquilenamino C<sub>1</sub> a C<sub>10</sub>, un grupo arilamino C<sub>1</sub> a C<sub>10</sub>, o un grupo alquil eteramino C<sub>1</sub> a C<sub>10</sub>, en donde no todos los R<sup>1</sup> son H; cada R<sup>2</sup> es independientemente H, un grupo alquilo C<sub>1</sub> a C<sub>5</sub>, un grupo acetilo C<sub>1</sub> a C<sub>5</sub>, o un grupo -Si(OR<sup>3</sup>)<sub>3-y</sub>R<sup>4</sup><sub>y</sub> donde y es un número entero de 0, 1, 2 o 3; cada R<sup>3</sup> es independientemente H, un grupo alquilo C<sub>1</sub> a C<sub>5</sub>, un grupo acetilo C<sub>1</sub> a C<sub>5</sub> u otro grupo -

25 Si(OR<sup>3</sup>)<sub>3-y</sub>R<sup>4</sup><sub>y</sub>; cada R<sup>4</sup> es independientemente H, un grupo alquilo C<sub>1</sub> a C<sub>10</sub>, un grupo alquilo funcionalizado C<sub>1</sub> a C<sub>10</sub>, un grupo alquileo C<sub>1</sub> a C<sub>10</sub>, un grupo arilo, un grupo alquil éter C<sub>1</sub> a C<sub>10</sub>, un grupo alquilamino C<sub>1</sub> a C<sub>10</sub>, un grupo alquilamino funcionalizado C<sub>1</sub> a C<sub>10</sub>, un grupo alquilenamino C<sub>1</sub> a C<sub>10</sub>, un grupo arilamino, o un grupo alquil eteramino C<sub>1</sub> a C<sub>10</sub>, y combinaciones de los mismos, por ejemplo un oxisilano amino-funcional seleccionado de 3-aminopropiltrimetoxisilano, 3-aminopropiltriethoxisilano, 3-aminopropildiisopropiletoxosilano, 3-aminopropildimetietoxisilano, 3-aminopropilmetildietoxisilano, (p,m)-aminofeniltrimetoxisilani, 3-aminopropiltris(metoxietoxietoxi)silano, 3-aminopropilsilanetriol, 3-(3-aminofenoxi)propiltrimetoxisilano, 4-aminobutiltriethoxisilano, N-(6-aminohexil)aminopropiltrimetoxisilano, N-(6-aminohexil)aminometiltriethoxisilano, 3-(2-aminoetilamino)propiltrimetoxisilano, (aminoetilaminometil)feniltrimetoxisilano, y combinaciones de los mismos.

35 (ii) un oxisilano seleccionado de un oxisilano mono, di, tri o tetrafuncional, preferiblemente un oxisilano mono, di, tri o tetrafuncional representado por la fórmula (II):



40 x es un número entero de 0, 1, 2 o 3; cada R<sup>5</sup> es independientemente H, un grupo alquilo C<sub>1</sub> a C<sub>20</sub>, un grupo alquilo funcionalizado C<sub>1</sub> a C<sub>20</sub>, un grupo alquileo C<sub>1</sub> a C<sub>20</sub>, un grupo arilo C<sub>1</sub> a C<sub>20</sub>, o un grupo alquil éter C<sub>1</sub> a C<sub>20</sub>; cada R<sup>6</sup> es independientemente H, un grupo alquilo C<sub>1</sub> a C<sub>20</sub>, un alquil éter C<sub>1</sub> a C<sub>20</sub>, un grupo acetilo C<sub>1</sub> a C<sub>20</sub>, un grupo -Si(OR<sup>7</sup>)<sub>3-y</sub>R<sup>8</sup><sub>y</sub>; o colectivamente, OR<sup>6</sup> forma un grupo carboxilato; y es un número entero de 0, 1, 2 o 3, cada R<sup>7</sup> es independientemente H, un grupo alquilo C<sub>1</sub> a C<sub>20</sub>, un grupo acetilo C<sub>1</sub> a C<sub>20</sub>, u otro grupo Si(OR<sup>7</sup>)<sub>3-y</sub>R<sup>8</sup><sub>y</sub>; cada R<sup>8</sup> es independientemente H, un grupo alquilo C<sub>1</sub> a C<sub>20</sub>, un grupo alquilo funcionalizado C<sub>1</sub> a C<sub>20</sub>, un grupo alquileo C<sub>1</sub> a C<sub>20</sub>, un grupo arilo, o un grupo alquil éter C<sub>1</sub> a C<sub>20</sub>, y combinaciones de los mismos, por ejemplo un silano mono di o trifuncional seleccionado de etoxitrimetilsilano, metoxitrimetilsilano, metiltrimetoxisilano, metiltriethoxisilano, dimetildimetoxisilano, dimetildietoxisilano, propiltrimetoxisilano, isobutiltrimetoxisilano, n-octiltriethoxisilano, feniltrimetoxisilano, feniltriethoxisilano, etiltrimetoxisilano, difenildietoxisilano, viniltrimetoxisilano, viniltriacetoxisilano, trimetoxisilil propil metacrilato y combinaciones de los mismos;

50 (iii) un oxisilano tetrafuncional seleccionado de tetrametil ortosilicato, tetraetil ortosilicato, tetrapropil ortosilicato, tetrakispropil ortosilicato, tetrabutil ortosilicato, tetrakisobutil ortosilicato, tetrakis(metoxietoxi)silano, tetrakis(metoxipropoxi)silano, tetrakis(etoxietoxi)silano, tetrakis(metoxietoxietoxi)silano, tetrakis(metoxipropoxi)silano, tetrakis(etoxietoxi)silano, tetrakis(metoxietoxietoxi)silano, trimetoxietoxisilano, dimetoxidietoxisilano, trietoximetoxisilano, poli(dimetoxisiloxano), poli(dietoxisiloxano), poli(dimetoxidietoxisiloxano), tetrakis(trimetoxisiloxi)silano, tetrakis(trietoxisiloxi)silano, tetraacetato de silicio, tetrapropionato de silicio, tetrabutirato de silicio y combinaciones de los mismos; o

60 (iv) una combinación de por lo menos un silano amino-funcional y por lo menos un oxisilano seleccionado de un oxisilano mono, di, tri o tetra funcional.

## 3. El recubrimiento a base de agua de la reivindicación 1, en el que la resina de acrilato es una resina de poli(acrilato).

## 65 4. El recubrimiento a base de agua de la reivindicación 1, en el que el sistema de auto-reticulación acuoso es un

sistema de un recipiente.

5. El recubrimiento a base de agua de la reivindicación 1, en el que el acrilato de auto-reticulación se reticula a una temperatura en el intervalo de 50°C a 300°C, preferiblemente de 100°C a 250°C, por ejemplo de 150°C a 200°C

6. El recubrimiento a base de agua de la reivindicación 1, en el que la resina de acrilato se deriva de:

(i) uno o más monómeros de acrilato seleccionados de alquil, aril, alcaril (met)acrilatos, ésteres de ácido acrílico y metacrílico con alcoholes que contienen por lo menos un heteroátomo adicional además del átomo de oxígeno en el grupo alcohol y/o que contienen

(ii) uno o más monómeros de acrilato seleccionados de metacrilato de metilo, acrilato de metilo, acrilato de n-butilo, acrilato de etilo y acrilato de 2-etilhexilo, acrilato de 2-etoxietilo, (met)acrilato de 2-butoxietilo, (met)acrilato de dimetilaminoetilo, (met)acrilato de dietilaminoetilo, (met)acrilato de ciclohexilo, (met)acrilato de feniletilo, (met)acrilato de fenilpropilo, (met)acrilato de furfurilo, (met)acrilato de hidroxietilo, metacrilato de poli(etilenglicol) y metacrilato de N,N-dimetilaminoetilo; o

(iii) un monómero de acrilato y uno o más monómeros que tienen uno o más enlaces dobles olefínicos polimerizables por polimerización por radicales libres, preferiblemente un monómero de acrilato y uno o más monómeros que tienen uno o más enlaces olefínicos dobles polimerizables por polimerización por radicales libres seleccionados de ésteres de vinilo, compuestos de vinilo aromático, nitrilos, haluros de vinilo, e hidrocarburos.

7. El recubrimiento a base de agua de la reivindicación 1, que comprende además:

(i) una composición de sol-gel de sílice, por ejemplo, una composición de sol-gel de sílice catalizada por ácido que tiene un contenido de sólidos de >1% en peso al 50% en peso, preferiblemente del 10% en peso al 50% en peso, más preferiblemente del 20% en peso al 40% en peso; o

(ii) por lo menos un colorante, preferiblemente por lo menos un colorante seleccionado un pigmento o un colorante, por ejemplo un colorante seleccionado de colorantes azoicos, colorantes de antraquinona, colorantes de xanteno, colorantes de azina y combinaciones de los mismos, o por lo menos un pigmento orgánico seleccionado de Pigmentos Amarillos Números 12, 13, 14, 17, 74, 83, 114, 126, 127, 174, 188; Pigmentos Rojos Números 2, 22, 23, 48:1, 48:2, 52, 52:1, 53, 57:1, 112, 122, 166, 170, 184, 202, 266, 269; Pigmentos Naranjas Números 5, 16, 34, 36; Pigmentos Azules Números 15, 15:3, 15:4; Pigmentos Violetas Números 3, 23, 27; y Pigmento Verde Número 7, o por lo menos un pigmento inorgánico seleccionado de óxidos de hierro, dióxidos de titanio, óxidos de cromo, ferrocianuros de amonio férrico, negros de óxido férrico, Pigmento Negro Número 7, Pigmento Blanco Número 6 y Pigmento Blanco Número 7.

8. El recubrimiento a base de agua de la reivindicación 1, en el que el sistema de auto-reticulación acuoso comprende además un componente de reticulación adicional seleccionado de una carbodiimida, una aziridina, un epóxido, un uretano protegido, una melamina y combinaciones de los mismos.

9. El recubrimiento a base de agua de la reivindicación 1, en el que el sistema de auto-reticulación acuoso está presente en una cantidad del 5% en peso al 90% en peso, preferiblemente del 10% en peso al 80% en peso, más preferiblemente del 15% en peso al 60% en peso, por ejemplo de aproximadamente el 20% en peso al 50% en peso.

10. El recubrimiento a base de agua de la reivindicación 1, en el que el silano funcional está presente en una cantidad del 0,5% en peso al 5% en peso, preferiblemente del 1,0% en peso al 4% en peso, por ejemplo del 2% en peso al 3% en peso.

11. El recubrimiento a base de agua de la reivindicación 1, en el que el oxisilano está presente en una cantidad del 0,1% en peso al 3% en peso, preferiblemente del 0,5% en peso al 2,5% en peso, por ejemplo del 1% en peso al 2% en peso.

12. El recubrimiento a base de agua de la reivindicación 1, que comprende además uno o más de:

(i) uno o más colorantes presentes en una cantidad del 0.5% en peso al 50% en peso;

(ii) una composición de sol-gel de sílice presente en una cantidad del 0,1% al 20% en peso;

(iii) un componente de reticulación adicional presente en una cantidad del 0,1% en peso al 15% en peso; o

(iv) un solvente orgánico presente en una cantidad del 0,1% en peso al 15% en peso, preferiblemente del 0% en peso al 2% en peso, por ejemplo del 0% en peso al 1% en peso.

13. El recubrimiento a base de agua de la reivindicación 1, en el que el sistema de auto-reticulación acuoso tiene un pH <7, preferiblemente un pH de 1 a 6, y/o en el que la viscosidad del sistema de auto-reticulación acuoso al 50% en peso de solución acuosa es de 50 a 5000 cP, como se mide con un viscosímetro Brookfield DV-2T con husillo LV-61 a RPM a temperatura ambiente.

- 5 **14.** El recubrimiento a base de agua de la reivindicación 1, que comprende además uno o más aditivos seleccionados de antiespumantes, agentes humectantes, agentes niveladores, dispersantes, surfactantes, plastificantes, antimicrobianos, fotocatalizadores, absorbentes de ultravioleta y antioxidantes, preferiblemente que comprende además un plastificante a base de fosfato.
- 10 **15.** El recubrimiento a base de agua de la reivindicación 1, en el que la composición permanece en un estado utilizable fluido durante por lo menos una semana después de la formulación de la composición, preferiblemente durante por lo menos un mes después de la formulación de la composición.
- 16.** Un sustrato recubierto que comprende un sustrato recubierto con el recubrimiento a base de agua de cualquiera de las reivindicaciones 1 a 15.
- 15 **17.** El sustrato recubierto de la reivindicación 16, en donde el sustrato se selecciona de:
- (i) vidrio, un metal, y una cerámica, preferiblemente en donde el sustrato comprende además un óxido inorgánico seleccionado de óxido de titanio, sílice, óxido de hierro y combinaciones de los mismos; o
- 20 (ii) vidrio, vidrio transparente laminado, y partículas de mica, preferiblemente en donde el recubrimiento se aplica al sustrato mediante un método de recubrimiento seleccionado de recubrimiento por pulverización, recubrimiento por inmersión, recubrimiento por flujo, recubrimiento por giro, recubrimiento por cortina y recubrimiento por rodillos.
- 18.** Un sustrato recubierto coloreado que comprende un sustrato de vidrio recubierto con el recubrimiento a base de agua de la reivindicación 1, en donde el recubrimiento a base de agua comprende además un colorante, preferiblemente en donde el recubrimiento a base de agua comprende además una composición de sol-gel de sílice.
- 25 **19.** Un sustrato recubierto que comprende un sustrato de vidrio recubierto con el recubrimiento a base de agua de la reivindicación 1, en donde el recubrimiento orgánico a base de agua comprende además un agente mateante o un agente opacificante, preferiblemente en donde el recubrimiento a base de agua comprende además una composición de sol-gel de sílice.
- 30 **20.** El sustrato recubierto de la reivindicación 16 o 19, o el sustrato recubierto coloreado de la reivindicación 18, en donde el sustrato es un recipiente de vidrio.
- 35 **21.** El sustrato recubierto de la reivindicación 16, en donde el sustrato recubierto tiene una dureza de lápiz de  $\geq 6H$ , y/o en donde el sustrato recubierto tiene una resistencia al frote de  $\geq 4$  a uno o más de colonia, acetona, y botella.