



19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 319 885**

51 Int. Cl.:

B05D 7/00 (2006.01)

C09C 1/00 (2006.01)

C09C 1/04 (2006.01)

C09C 1/24 (2006.01)

C09C 1/28 (2006.01)

C09D 7/12 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **03709143 .6**

96 Fecha de presentación : **18.02.2003**

97 Número de publicación de la solicitud: **1476254**

97 Fecha de publicación de la solicitud: **17.11.2004**

54

Título: **Composición curable formadora de película que presenta una mejorada resistencia a la degradación por luz ultravioleta.**

30

Prioridad: **20.02.2002 US 358283 P**
06.02.2003 US 360256

73

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

45

Fecha de publicación de la mención BOPI:
14.05.2009

72

Inventor/es: **Vanier, Noel R. y**
Munro, Calum H.

45

Fecha de la publicación del folleto de la patente:
14.05.2009

74

Agente: **Carpintero López, Mario**

ES 2 319 885 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

Composición curable formadora de película que presenta una mejorada resistencia a la degradación por luz ultravioleta.

5

Campo de la invención

La presente invención se refiere a nuevas composiciones curables formadoras de película que contienen partículas submicrométricas y que tienen una mejorada resistencia a la degradación por luz ultravioleta, a pigmentos de tamaño submicrométrico usados en tales composiciones curables formadoras de película y a composiciones de revestimiento de material compuesto de múltiples componentes que comprenden un revestimiento de base pigmentado o coloreado y un revestimiento de cobertura transparente o claro.

10

Antecedentes de la invención

15

Los sistemas de revestimiento transparente más color que implican la aplicación de un revestimiento de base coloreado o pigmentado a un sustrato seguida de la aplicación de un revestimiento de cobertura transparente o claro al revestimiento de base se han hecho muy populares como acabados originales para automóviles. Los sistemas de color más transparente tienen un brillo y una definición de imagen sobresalientes. El revestimiento transparente es particularmente importante para estas propiedades.

20

A causa de la casi constante exposición a la radiación ultravioleta (luz solar) en aplicaciones de automóviles, es imperativo que las composiciones de revestimiento usadas en tales aplicaciones sean resistentes a la degradación causada por la exposición a la radiación ultravioleta. La degradación de los sistemas de revestimiento debida a la exposición a la luz ultravioleta puede causar problemas de aspecto y, en casos graves, la rotura de la adherencia y la deslaminación de una o varias capas de revestimiento.

25

Los intentos de la técnica anterior para mejorar la resistencia a la radiación ultravioleta de composiciones de revestimiento han incluido la adición de absorbentes orgánicos de la radiación ultravioleta, UV(A), y de estabilizadores frente a la radiación de amina con impedimento, caros, a composiciones, que incluyen imprimaciones, revestimientos de base y revestimientos transparentes. Estos adhesivos orgánicos son en sí susceptibles a la fotodegradación, limitándose por ello su eficacia con el tiempo. Estas pequeñas moléculas orgánicas son móviles en sistemas de revestimiento curados y no curados y, como resultado de ello, pueden migrar, por ejemplo, de un revestimiento transparente a las capas subyacentes, reduciendo la protección proporcionada a las capas de cobertura. Además, estos materiales frecuentemente son volátiles y se pueden perder parcialmente de los revestimientos que se curan a elevadas temperaturas. Otros esfuerzos implican la adición de pigmentos opacos tales como negro de carbón, pero tales pigmentos no son adecuados para uso en composiciones transparentes (de revestimiento transparente).

35

La patente U.S. n.º. 5.846.310, expedida a Noguchi y otros, describe partículas de sílice revestidas con partículas de TiO_2 , Fe_2O_3 , ZnO o ZrO_2 para uso como pigmentos en revestimientos, o como agentes de filtración solar. La naturaleza bifásica de estas partículas, sin embargo, puede conducir a problemas de enturbiamiento y de mala durabilidad. Los índices de refracción de TiO_2 , Fe_2O_3 , ZnO y ZrO_2 son significativamente más altos que los de una composición plástica o de revestimiento, lo que rápidamente conduce a turbiedad al aumentar el tamaño y la concentración de la fase. Además, el TiO_2 y, en menor cuantía, el Fe_2O_3 , son fotoactivos, lo que puede dar por resultado una fotodegradación acelerada del revestimiento o el plástico, que típicamente es indeseable. También el ZnO es químicamente inestable frente a ácidos y bases. Además, el Fe_2O_3 puede conducir a coloración y el ZrO_2 no absorbe (A) UV.

45

Sumario de la invención

Es objetivo de la presente invención proporcionar una composición curable formadora de película que dé un revestimiento curado que presenta una mejorada resistencia a la degradación por luz ultravioleta (UV) a la vez que mantenga otras propiedades de aspecto y comportamiento.

50

La invención se refiere a partículas de pigmento que tienen un tamaño medio de partícula inferior a 100 nm, que comprenden de 1 a 99% en peso de uno o varios óxido(s) metálicos, en los que los metales se seleccionan entre al menos uno de zinc, titanio, cerio, manganeso, bismuto, cobre, zirconio y hierro, y de 1 a 99% en peso de sílice como óxidos metálicos complejos que comprenden una mezcla homogénea o solución en estado sólido de los mencionados óxidos.

55

Además, la presente invención se refiere a partículas de pigmento que tienen un tamaño medio de partícula inferior a 100 nm, que comprenden de 1 a 99% en peso de uno o varios óxido(s) metálicos, en los que los metales se seleccionan entre al menos uno de zinc, titanio, cerio, manganeso, bismuto, cobre, zirconio y hierro, de 1 a 99% en peso de sílice, siendo las partículas obtenibles por un procedimiento que comprende: (a) introducir los reactantes en una cámara de reacción, (b) calentar rápidamente los reactantes por medio de un plasma a una seleccionada temperatura de reacción suficiente para que resulte un producto de reacción gaseoso, (c) enfriar rápidamente el producto de reacción gaseoso haciendo pasar el producto de reacción gaseoso a través de una boquilla restrictiva convergente-divergente o poniendo en contacto el producto de reacción gaseoso con una superficie fría o un gas de enfriamiento, y (d) condensar el producto de reacción gaseoso para obtener partículas sólidas ultrafinas.

60

65

ES 2 319 885 T3

De acuerdo con otra realización, la presente invención se refiere a una composición curable formadora de película que comprende (i) de 10 a 90% en peso, en relación al peso total de los sólidos de resina de la composición formadora de película, de un agente de reticulación; (ii) de 10 a 90% en peso, en relación al peso total de los sólidos de resina de la composición formadora de película, de un polímero que contiene una pluralidad de grupos funcionales reactantes con el agente de reticulación, y (iii) de 5 a 85% en volumen, en relación al volumen total de la composición formadora de película, de las partículas anteriores, que tienen un índice de refracción (n) que es mayor que o inferior al de la mezcla del agente de reticulación (i) y el polímero (ii) en una cantidad igual a o menor que Δn_{\max} , determinándose Δn_{\max} por la ecuación

$$\Delta n_{\max} = H/d^2$$

en la que H es un factor de turbiedad permisible y es inferior a 200, y d es el tamaño medio de partícula de las partículas (iii) en nanómetros.

También se proporciona una composición de revestimiento de material compuesto de multicomponentes. La composición de revestimiento comprende una composición curable formadora de película pigmentada que actúa como revestimiento de base y una composición formadora de película transparente que actúa como revestimiento de cobertura sobre el revestimiento de base. El revestimiento de cobertura transparente, o revestimiento claro, deriva de la composición curable formadora de película descrita antes.

También se proporcionan sustratos en los que las composiciones curables de revestimiento o las composiciones de revestimiento de material compuesto de multicomponentes descritos antes se aplican a un sustrato y se curan para formar un revestimiento curado; teniendo el revestimiento curado un espesor de como mínimo 5 micrómetros y una absorbancia de la luz ultravioleta de como mínimo 0,5 a 350 nm; mientras que un revestimiento curado similar sin las partículas tiene una absorbancia de la luz ultravioleta de no más de 0,2 a 350 nm.

Se proporciona además un procedimiento para la preparación de partículas pigmentadas que tienen un tamaño medio de partícula inferior a 100 nm, que comprenden de 1 a 99% en peso de uno o varios óxido(s) metálico(s), seleccionándose los metales entre al menos uno de zinc, titanio, cerio, manganeso, bismuto, cobre, zirconio y hierro, y de 1 a 99% en peso de sílice, por:

- (a) introducción de los reactantes en una cámara de reacción,
- (b) calentamiento rápido de los reactantes por medio de un plasma a una seleccionada temperatura de reacción suficiente para que resulte un producto de reacción gaseoso,
- (c) enfriamiento rápido del producto de reacción gaseoso haciendo pasar el producto de reacción gaseoso a través de una boquilla restrictiva convergente-divergente o poniendo en contacto el producto de reacción gaseoso con una superficie fría o un gas de enfriamiento, y
- (d) condensación del producto de reacción gaseoso para obtener partículas sólidas ultrafinas.

Descripción detallada

Con excepción de los ejemplos operativos, o cuando se indica lo contrario, todos los números que expresan cantidades de ingredientes, condiciones de reacción, etc. usados en la memoria y las reivindicaciones han de entenderse como modificados en todos los casos por el término “aproximadamente”. Consecuentemente, a no ser que se indique lo contrario, los parámetros numéricos indicados en la memoria siguiente y las reivindicaciones anexas son aproximaciones que pueden variar dependiendo de las propiedades deseadas a obtener por la presente invención. Como mínimo, y no como un intento para limitar la aplicación de la doctrina de equivalentes al alcance de las reivindicaciones, cada parámetro numérico debe interpretarse al menos a la luz del número de dígitos significativos dado y aplicando técnicas ordinarias de redondeo.

A pesar de que los intervalos y parámetros que delimitan el amplio alcance de la invención son aproximaciones, los valores numéricos dados en los ejemplos específicos se expresan de la forma más precisa posible. Cualesquier valores numéricos, sin embargo, contienen ciertos errores que necesariamente resultan de la desviación estándar encontrada en las respectivas medida del ensayo.

Ha de entenderse también que está previsto que cualquier intervalo numérico dado en esta memoria incluya todos los subintervalos subsumidos. Por ejemplo, un intervalo de “1 a 10” está previsto que incluya todos los subintervalos entre (inclusive) el valor mínimo 1 dado y el valor máximo 10 dado, esto es, que tiene un valor mínimo igual a o mayor que 1 y un valor máximo igual a o menor que 10.

Las composiciones formadoras de película de la presente invención pueden ser sólidas (en partículas o como polvo) o más comúnmente están en un medio líquido.

ES 2 319 885 T3

Las composiciones formadoras de película de la presente invención comprenden de 10 a 90% en peso de un agente de reticulación como componente (i). Entre los ejemplos de agentes de reticulación adecuados está incluido cualquier agente de reticulación conocido útil en composiciones líquidas formadoras de película curables, tales como aminoplásticos, ácidos y anhídridos policarboxílicos, poliisocianatos, polioles y poliepóxidos.

Los aminoplásticos se obtienen por reacción de formaldehído con una amina o amida. Las aminas o amidas más comunes son melamina, urea o benzoguanamina. Sin embargo, se pueden usar condensados con otras aminas o amidas. Si bien el aldehído más frecuentemente usado es formaldehído, se pueden usar otros aldehídos tales como acetaldehído, crotonaldehído y benzaldehído.

El aminoplástico contiene grupos metilol y usualmente como mínimo una porción de estos grupos está eterificada con un alcohol para modificar la respuesta al curado. A este fin se puede emplear cualquier alcohol monohidroxílico, incluidos metanol, etanol e isómeros de butanol y hexanol.

Muy frecuentemente, los aminoplásticos son condensados de melaminaformaldehído, ureaformaldehído o benzoguanaminaformaldehído eterificados con un alcohol que contiene de uno a cuatro átomos de carbono.

Entre los ejemplos de ácidos policarboxílicos que son adecuados para uso como agente de reticulación (i) en la composición de la presente invención están incluidos los descritos en la patente U.S. n.º. 4.681.811, en la columna 6, línea 45 a columna 9, línea 54. Entre los polianhídridos adecuados están incluidos los descritos en la patente U.S. n.º. 4.798.746, en la columna 10, líneas 15-50 y en la patente U.S. n.º. 4.732.790, columna 3, líneas 41 a 57.

En la composición de la presente invención se pueden usar agentes de reticulación poliisocianato y típicamente están rematados, al menos parcialmente. Usualmente, el agente de reticulación poliisocianato es un poliisocianato totalmente rematado con grupos isocianato sustancialmente no libres. Típicamente, el poliisocianato es un poliisocianato alifático. Se prefieren los diisocianatos, aunque se pueden usar poliisocianatos superiores en vez de diisocianatos o en combinación con diisocianatos. Para uso como agentes de reticulación en la composición de la presente invención no se prefieren poliisocianatos aromáticos, en particular los que contienen grupos isocianato a los que están unidos grupos aromáticos. Esto es, cualesquier grupos aromáticos presentes en el poliisocianato no están unidos directamente a los grupos isocianato. Se cree, sin que ello signifique un condicionamiento por razones teóricas, que estos grupos estructurales pueden contribuir a la degradación de la composición de revestimiento después de exposición a la radiación UV.

Son ejemplos de diisocianatos alifáticos adecuados, diisocianatos alifáticos de cadena lineal tales como 1,4-tetrametilendiisocianato y 1,6-hexametilendiisocianato. También se pueden emplear diisocianatos cicloalifáticos. Entre los ejemplos están incluidos isoforonadiisocianato y 4,4'-metilenebis-(ciclohexilisocianato).

También se pueden usar prepolímeros de isocianato, por ejemplo, productos de reacción de poliisocianatos con polioles tales como neopentilglicol y trimetilolpropano o con polioles polímeros tales como policaprolactonadiholes y trioles (relación en equivalentes NCO/OH mayor que 1).

Como agente de remate para el poliisocianato se puede usar cualquier monoalcohol de alquilo alifático, cicloalifático o aromático o compuesto fenólico adecuado, por ejemplo, alcoholes alifáticos inferiores tales como metanol, etanol y n-butanol; alcoholes cicloalifáticos tales como ciclohexanol; alcoholes alquilaromáticos tales como fenilcarbinol y metilfenilcarbinol; y compuestos fenólicos tales como el propio fenol y fenoles sustituidos en los que los sustituyentes no afectan a las operaciones de revestimiento, tales como cresol y nitrofenol. También se pueden usar glicoléteres como agente de remate. Entre los glicoléteres están incluidos etilenglicol metil éter, dietilenglicol butil éter, etilenglicol metil éter y propilenglicol metil éter. Entre los glicoléteres el preferido es dietilenglicol butil éter.

Entre otros agentes de remate adecuados figuran oximas tales como metil etil cetoxima, acetona oxima y ciclohexanona oxima, lactamas tales como ϵ -caprolactama, y aminas secundarias tales como dibutilamina.

Como agentes de reticulación para polímeros anhídridofuncionales se pueden usar polioles, y entre ellos están incluidos los descritos en la patente U.S. n.º. 4.046.729, columna 7, línea 52 a columna 8, línea 9; columna 8, línea 29 a columna 9, línea 66; y en la patente U.S. n.º. 3.919.315, columna 2, línea 64 a columna 3, línea 33.

Como agentes de reticulación para polímeros con funcionalidad de ácido carboxílico se pueden usar poliepóxidos y entre ellos están los descritos en la patente U.S. n.º. 4.681.811, columna 5, líneas 33-58.

Típicamente, el agente de reticulación (i) está presente en la composición curable formadora de película en una cantidad que es de como mínimo 10% en peso, preferiblemente de como mínimo 25% en peso, en relación al peso total de sólidos de resina en la composición formadora de película. El agente de reticulación (i) típicamente también está presente en la composición curable formadora de película de la presente invención en una cantidad inferior a 90% en peso, preferiblemente inferior a 75% en peso, en relación al peso total de sólidos de resina en la composición formadora de película. La cantidad de agente de reticulación (i) presente en la composición curable formadora de película de la presente invención puede variar entre cualquier combinación de estos valores, inclusive los valores indicados.

ES 2 319 885 T3

Las composiciones formadoras de película de la presente invención comprenden además de 10 a 90% en peso de un polímero como componente (ii), que contiene una pluralidad de grupos funcionales reactantes con el agente de reticulación (i). Los polímeros que se pueden usar como componente (ii) en la composición formadora de película de la presente invención se pueden seleccionar entre como mínimo uno de polímeros acrílicos, poliéster y poliuretano. Téngase en cuenta que por “polímeros” se entiende materiales polímeros, materiales oligómeros, copolímeros y homopolímeros de varios monómeros. Los polímeros contienen una pluralidad de grupos funcionales que son reactantes con el agente de reticulación de (i), por ejemplo, grupos funcionales hidroxilo, carboxilo, carbamato, epoxi y/o amida.

Entre los polímeros acrílicos que contienen grupos funcionales adecuados están incluidos los preparados a partir de uno o varios ésteres alquílicos de ácido acrílico o ácido metacrílico y, opcionalmente, uno o varios otros monómeros polimerizables etilénicamente insaturados. Entre los ésteres acrílicos de ácido acrílico o metacrílico adecuados están incluidos metacrilato de metilo, metacrilato de etilo, metacrilato de butilo, acrilato de etilo, acrilato de butilo y acrilato de 2-etilhexilo. Cuando se desea un polímero acrílico con funcionalidad de ácido carboxílico se pueden usar monómeros etilénicamente insaturados con funcionalidad de ácido carboxílico, por ejemplo, ácido o anhídrido acrílico o metacrílico. Los polímeros acrílicos amidofuncionales se pueden formar por polimerización de monómeros acrilamida etilénicamente insaturados, tales como N-butoximetilacrilamida y N-butoxietilacrilamida con otros monómeros etilénicamente insaturados polimerizables. Entre los ejemplos no limitativos de otros monómeros polimerizables etilénicamente insaturados están incluidos nitrilos tales como acrilonitrilo y metacrilonitrilo, haluros de vinilo y vinilideno tales como cloruro de vinilo y fluoruro de vinilideno, y ésteres de vinilo tales como acetato de vinilo. Para uso en cantidades sustanciales no se prefieren compuestos aromáticos de vinilo, tales como estireno y viniltolueno, a causa de su relativamente mala resistencia a la degradación causada por la radiación ultravioleta.

Los polímeros acrílicos pueden contener la funcionalidad hidroxilo que se puede incorporar al polímero acrílico usando monómeros hidroxilofuncionales tales como acrilato de hidroxietilo, acrilato de hidroxipropilo, metacrilato de hidroxietilo y metacrilato de hidroxipropilo que se pueden copolimerizar con los otros monómeros acrílicos mencionados antes.

El polímero acrílico se puede preparar a partir de monómeros con funcionalidad beta-hidroxiéster etilénicamente insaturados. Tales monómeros derivan de la reacción de un monómero ácidofuncional etilénicamente insaturado tal como un ácido monocarboxílico, por ejemplo, ácido acrílico, y un compuesto epoxídico que no participa en la polimerización iniciada por radicales libres con el monómero ácido insaturado. Son ejemplos de tales compuestos epoxídicos éteres y ésteres de glicidilo. Entre los éteres de glicidilo adecuados están incluidos éteres de glicidilo de alcoholes y fenoles, tales como butil glicidil éter, octil glicidil éter, fenil glicidil éter y similares. Entre los ésteres de glicidilo adecuados están incluidos los obtenibles comercialmente de Shell Chemical Company bajo la marca comercial CARDURA® E, y de Exxon Chemical Company bajo la marca comercial GLYDEXX®-10.

Alternativamente, los monómeros con funcionalidad beta-hidroxiéster se preparan a partir de un monómero epoxifuncional etilénicamente insaturado, por ejemplo, metacrilato de glicidilo y alil glicidil éter, y un ácido carboxílico saturado, tal como un ácido monocarboxílico saturado, por ejemplo, ácido isoesteárico. Típicamente, el polímero acrílico se prepara mediante técnicas de polimerización en solución en presencia de iniciadores adecuados tales como peróxidos orgánicos o compuestos azoicos, por ejemplo, peróxido de benzoílo o N,N-azobis(isobutironitrilo). La polimerización se puede realizar por procedimientos convencionales en la técnica en una solución orgánica en la que son solubles los monómeros.

Al polímero acrílico se pueden incorporar grupos funcionales carbamato pendientes o terminales por copolimerización del monómero acrílico con un monómero vinílico carbamatofuncional tal como un éster alquílico de ácido metacrílico. Estos ésteres alquílicos carbamatofuncionales se preparan haciendo reaccionar, por ejemplo, un carbamato de hidroxialquilo, tal como el producto de reacción de amoniaco y carbonato de etileno o carbonato de propileno, con anhídrido metacrílico. Otros monómeros vinílicos carbamatofuncionales pueden incluir el producto de reacción de metacrilato de hidroxietilo, isoforonadiisocianato y carbamato de hidroxipropilo. Se pueden usar otros monómeros vinílicos carbamatofuncionales, tales como el producto de reacción de ácido isocianico (HNCO) con un monómero acrílico o metacrílico hidroxifuncional tal como acrilato de hidroxietilo, y los monómeros vinílicos carbamatofuncionales descritos en la patente U.S. n.º. 3.479.328.

En el polímero acrílico se pueden incorporar también grupos carbamato por una reacción de “transcarbamoilación” en la que un polímero acrílico hidroxilofuncional se hace reaccionar con un carbamato de bajo peso molecular derivado de un alcohol o un glicol éter. Los grupos carbamato se intercambian con los grupos hidroxilo dando por resultado el polímero acrílico carbamatofuncional y el alcohol o glicol éter original.

El material carbamatofuncional de bajo peso molecular derivado de un alcohol o glicol éter se prepara primeramente haciendo reaccionar el alcohol o glicol éter con urea en presencia de un catalizador tal como ácido butilestanoico. Entre los alcoholes adecuados están incluidos alcoholes alifáticos, cicloalifáticos y aromáticos de bajo peso molecular tales como metanol, etanol, propanol, butanol, ciclohexanol, 2-etilhexanol y 3-metilbutanol. Entre los glicol éteres adecuados están incluidos etilenglicol metil éter y propilenglicol metil éter. Se prefiere el propilenglicol metil éter.

También, los polímeros acrílicos hidroxilofuncionales se pueden hacer reaccionar con ácido isocianico dando por resultado grupos carbamato pendientes. Se señala que la producción de ácido isocianico se describe en la patente

ES 2 319 885 T3

U.S. n.º. 4.364.913. Análogamente, los polímeros acrílicos hidroxilo-funcionales se pueden hacer reaccionar con urea para que resulte un polímero acrílico con grupos carbamato pendientes.

5 Los polímeros acrílicos epoxifuncionales se preparan típicamente por polimerización de uno o varios monómeros epoxifuncionales etilénicamente insaturados, por ejemplo, (met)acrilato de glicidilo y alil glicidil éter, con uno o varios monómeros etilénicamente insaturados que no tienen funcionalidad epoxidica, por ejemplo, (met)acrilato de metilo, (met)acrilato de isobornilo, (met)acrilato de butilo y estireno. Entre los ejemplos de monómeros epoxifuncionales etilénicamente insaturados que se pueden usar en la preparación de polímeros acrílicos epoxifuncionales están incluidos, no limitativamente, (met)acrilato de glicidilo, (met)acrilato de 3,4-epoxiciclohexilmetilo, (met)acrilato de 2-(3,4-epoxiciclohexil)etilo y alil glicidil éter. Entre los ejemplos de monómeros etilénicamente insaturados que no tienen funcionalidad epoxidica están incluidos los descritos antes así como los descritos en la patente U.S. n.º. 5.407.707, en la columna 2, líneas 17 a 56, cuya descripción se incorpora a esta memoria por referencia. En una realización de la presente invención, el polímero acrílico epoxifuncional se prepara a partir de una mayoría de monómeros (met)acrilato.

15 El polímero acrílico que contiene grupos funcionales típicamente tiene un Mn que varía de 500 a 30.000 y, preferiblemente, de 1.000 a 5.000. Típicamente, el polímero acrílico tiene un peso equivalente de grupos funcionales en el intervalo de 15 a 150 y, preferiblemente, de menos de 50, en relación a los equivalentes de grupos funcionales reactantes.

20 Los ejemplos no limitativos de polímeros poliéster que contienen grupos funcionales adecuados para uso como polímero (ii) en la composición curable formadora de película de la presente invención pueden incluir poliésteres lineales o ramificados que tienen funcionalidad hidroxilo, carboxilo, anhídrido, epoxi y/o carbamato. Tales polímeros poliéster se preparan generalmente por poliesterificación de un ácido policarboxílico o un anhídrido de él con polioles y/o un epóxido usando técnicas conocidas por los expertos en el campo. Usualmente, los ácidos policarboxílicos y los polioles son ácidos dibásicos y dioles alifáticos o aromáticos. También es posible la transesterificación de ésteres de ácidos policarboxílicos usando técnicas convencionales.

25 Los polioles que usualmente se emplean para preparar el poliéster (o el polímero de poliuretano, según se describe más adelante) incluyen alquilenglicoles tales como etilenglicol y otros dioles, tales como neopentilglicol, bisfenol A hidrogenado, ciclohexanodiol, butiletilpropanodiol, trimetilpentanodiol, ciclohexanodimetanol, caprolactonadiol, por ejemplo, el producto de reacción de ϵ -caprolactona y etilenglicol, y similares. También se pueden usar polioles de más alta funcionalidad. Entre los ejemplos están incluidos trimetilopropano, trimetiletano, pentaeritritol, isocianurato de tris-hidroxietilo y similares.

30 El componente ácido usado para preparar el polímero poliéster puede incluir, por ejemplo, ácidos o anhídridos carboxílicos, principalmente monómeros, que tienen de 2 a 16 átomos de carbono por molécula. Entre los ácidos que se pueden usar están ácidos y anhídridos cicloalifáticos tales como ácido ftálico, ácido isoftálico, ácido tereftálico, ácido tetrahidronaftálico, ácido hexahidroftálico, ácido metilhexahidroftálico, ácido 1,3-ciclohexanodicarboxílico y ácido 1,4-ciclohexanodicarboxílico. Entre otros ácidos adecuados están ácido adípico, ácido azelaico, ácido sebácico, ácido maleico, ácido glutárico, diácido decanoico, diácido dodecanoico y otros varios ácidos dicarboxílicos de varios tipos. El poliéster puede incluir cantidades minoritarias de ácidos monobásicos tales como ácido benzoico, ácido esteárico, ácido acético y ácido oleico. También se pueden emplear ácidos carboxílicos superiores tales como ácido trimelítico y ácido tricarbálico. Cuando se hace referencia a los anteriores ácidos, se entiende que se pueden usar sus anhídridos en vez del ácido. También se pueden usar ésteres de alquilo inferior de diácidos, tales como glutarato de dimetilo y tereftalato de dimetilo.

35 En el poliéster se pueden incorporar grupos funcionales carbamato pendientes y/o terminales formando primeramente un carbamato de hidroxialquilo que se puede hacer reaccionar con los poliácidos y polioles usados en la formación del poliéster. El carbamato de hidroxialquilo se condensa con funcionalidad ácida en el poliéster, obteniéndose la funcionalidad carbamato. Los grupos funcionales carbamato también se pueden incorporar en el poliéster haciendo reaccionar un poliéster hidroxilofuncional con un material carbamatofuncional de bajo peso molecular mediante un procedimiento de transcarbamoilación similar al descrito antes en cuanto a la incorporación de grupos carbamato en los polímeros acrílicos o haciendo reaccionar ácido isocianico con un poliéster hidroxilofuncional.

40 Los poliésteres epoxifuncionales se pueden preparar por procedimientos reconocidos en la técnica, que típicamente incluyen preparar primeramente un poliéster hidroxifuncional que luego se hace reaccionar con epíclorhidrina. Los poliésteres que tienen funcionalidad hidroxilo se pueden preparar por procedimientos reconocidos en la técnica, que incluyen hacer reaccionar ácidos carboxílicos (y/o sus ésteres) que tienen funcionalidades ácido (o éster) de como mínimo 2, y polioles que tienen funcionalidades hidroxilo de como mínimo 2. Como lo saben los expertos en la técnica de cualificación normal, la relación en equivalentes molares de grupos ácido carboxílico a grupos hidroxilo de los reactantes se selecciona de manera que el poliéster resultante tenga funcionalidad hidroxilo y el peso molecular deseado.

45 La funcionalidad amido se puede introducir en el polímero poliéster usando reactantes adecuadamente funcionales en la preparación del polímero, o por conversión de otros grupos funcionales en grupos amido usando métodos conocidos por los expertos en la técnica. Análogamente, se pueden incorporar otros grupos funcionales que se desean usando reactantes adecuadamente funcionales si están disponibles o por reacciones de conversión según sea necesario.

ES 2 319 885 T3

El polímero poliéster que contiene grupos funcionales típicamente tiene un M_n que varía de 500 a 30.000, preferiblemente de aproximadamente 1.000 a 5.000. Típicamente, el polímero poliéster tiene un peso equivalente calculado de grupos funcionales dentro del intervalo de 15 a 150, preferiblemente de 20 a 75, sobre la base de equivalentes de grupos funcionales reactantes pendientes o terminales.

Entre los ejemplos no limitativos de polímeros poliuretano adecuados que tienen grupos pendientes y/o terminales están incluidos los productos polímeros de reacción de polioles, que se preparan haciendo reaccionar los poliesterpolioles o polioles acrílicos, tales como los mencionados antes, con un poliisocianato tal que la relación OH/NCO en equivalentes sea mayor que 1:1 de manera que estén presentes grupos hidroxilo libres en el producto. Alternativamente, los poliuretanos isocianatofuncionales se pueden preparar usando reactantes similares en cantidades relativas tales que la relación OH/NCO en equivalentes sea menor que 1:1. Tales reacciones emplean condiciones típicas para la formación de uretano, por ejemplo, temperaturas de 60°C a 90°C y hasta presión ambiente, como lo saben los expertos en la técnica.

Entre los poliisocianatos orgánicos que se pueden usar para preparar el polímero poliuretano que contiene grupos funcionales están incluidos uno o varios diisocianatos alifáticos o poliisocianatos superiores. No son preferidos para uso en la preparación del poliuretano los poliisocianatos aromáticos, en particular los que contienen grupos isocianato a los que están unidos grupos aromáticos.

Entre los ejemplos de diisocianatos alifáticos adecuados están incluidos diisocianatos alifáticos de cadena lineal tales como 1,6-hexametilendiisocianato. También se pueden emplear diisocianatos cicloalifáticos. Entre los ejemplos figuran isoforonadiisocianato y 4,4'-metilbis-(ciclohexilisocianato). Los ejemplos de poliisocianatos superiores incluyen el triisocianato de 1,2,4-benceno e isocianato de polimetilfenilo.

En el poliuretano se pueden incorporar grupos funcionales carbamato terminales y/o pendientes haciendo reaccionar un poliisocianato con un poliesterpoliol que contiene los grupos carbamato terminales/pendientes. Alternativamente, los grupos carbamatofuncionales se pueden incorporar en el poliuretano haciendo reaccionar un poliisocianato con un poliesterpoliol y un carbamato de hidroxialquilo o ácido isocianico como reactantes separados. Los grupos carbamatofuncionales se pueden incorporar también en el poliuretano haciendo reaccionar un poliuretano hidroxifuncional con un material carbamatofuncional de bajo peso molecular mediante un proceso de transcaramatización similar al descrito antes en relación a la incorporación de grupos carbamato en el polímero acrílico. Además, se puede hacer reaccionar un poliuretano isocianatofuncional con un carbamato de hidroxialquilo para que resulte un poliuretano carbamatofuncional.

La funcionalidad amida se puede introducir en el polímero poliuretano usando reactantes adecuadamente funcionales en la preparación del polímero, o por conversión de otros grupos funcionales en grupos amido usando métodos conocidos por los expertos en la técnica. Análogamente se pueden incorporar otros grupos funcionales que se deseen usando reactantes adecuadamente funcionales, si están disponibles o por reacciones de conversión según sea necesario.

Los polímeros poliuretano que contienen grupos funcionales típicamente tienen un M_n que varía de 500 a 20.000, preferiblemente de 1.000 a 5.000. El polímero poliuretano típicamente tiene un peso equivalente de grupos funcionales en el intervalo de 15 a 150, preferiblemente de 20 a 75, sobre la base de equivalentes de grupos funcionales reactantes pendientes o terminales.

El polímero (ii) que contiene grupos funcionales típicamente está presente en la composición curable formadora de película de la presente invención en una cantidad que es de como mínimo 10% en peso, preferiblemente de como mínimo 25% en peso, en relación al peso total de sólidos de resina en la composición formadora de película. El polímero (ii) que contiene grupos funcionales típicamente también está presente en la composición curable formadora de película de la presente invención en una cantidad inferior a 90% en peso, preferiblemente inferior a 75% en peso, en relación al peso total de sólidos de resina en la composición de revestimiento. La cantidad del polímero (ii) que contiene grupos funcionales en la composición curable formadora de película de la presente invención puede variar entre cualquier combinación de estos valores, inclusive los valores enumerados.

La composición curable formadora de película de la presente invención comprende además (iii) partículas submicrométricas según se ha definido antes en una cantidad de 5 a 85% en volumen, preferiblemente de 25 a 85% en volumen, en relación al volumen total de la composición formadora de película. Típicamente las partículas tienen un tamaño medio de partícula de menos de 100 nm, frecuentemente de menos de 50 nm, más frecuentemente de menos de 20 nm. Típicamente, las partículas tienen un tamaño medio de partícula mayor que 1 nm. El tamaño medio de partícula se puede determinar usualmente examinando una imagen micrográfica electrónica obtenida con un microscopio electrónico de transmisión ("MET"), midiendo el diámetro de las partículas en la imagen y calculando el tamaño medio de partícula sobre la base del aumento de la imagen de MET. Un experto en la técnica de cualificación normal indicará cómo preparar la imagen de MET y determinar el tamaño de partícula basándose en los aumentos de la imagen. El diámetro de la partícula se refiere a la esfera de menor diámetro que rodea completamente la partícula.

Un experto en la técnica reconocerá que en las composiciones de acuerdo con la presente invención se pueden incorporar mezclas de una o varias partículas que tienen tamaños medios de partícula diferentes para impartir a las composiciones las propiedades y características deseadas. Por ejemplo, en las composiciones de acuerdo con la presente invención se pueden usar tamaños de partícula variables. Cuando la distribución de tamaños de partícula es

ES 2 319 885 T3

sustancialmente bimodal, típicamente las partículas están presentes en una cantidad de hasta 85% en volumen en relación al volumen total de la composición formadora de película. Cuando la distribución de tamaños de partícula es sustancialmente monodispersa, las partículas típicamente están dispersas en una cantidad de hasta 75% en volumen en relación al volumen total de la composición formadora de película.

5 En una realización de la invención, las partículas (iii) tienen además un índice de refracción (n) que es mayor que o igual al de la mezcla de agente de reticulación (i) y el polímero (ii) en una cantidad igual a o menor que Δn_{\max} , que se define seguidamente.

10 Δn_{\max} , diferencia máxima del índice de refracción entre las partículas (iii) y la mezcla del agente de reticulación (i) y el polímero (ii), depende del tamaño (diámetro, d) en nm de las partículas (III) y se determina de acuerdo con la ecuación:

$$\Delta n_{\max} = H/d^2$$

15 siendo H un factor de turbiedad permisible.

20 Para una composición formadora de película que está sustancialmente exenta de turbiedad, H debe ser inferior a 200, preferiblemente inferior a 133, más preferiblemente inferior a 41. Por ejemplo, si el tamaño (d) de las partículas (iii) es 20 nm, preferiblemente Δn_{\max} es inferior a 0,333, más preferiblemente inferior a 0,103, mientras que si el tamaño de partícula (d) de las partículas (iii) es de 75 nm, preferiblemente Δn_{\max} es inferior a 0,024 nm, más preferiblemente inferior a 0,007.

25 Típicamente, el índice de refracción de las partículas varía entre 1,45 y 1,80. Las partículas también son sustancialmente incoloras. Tales propiedades ópticas permiten el uso de las partículas en composiciones formadoras de película sin afectar a su brillo o transparencia. Por tanto, la composición es particularmente adecuada para uso en aplicaciones que requieren unas excelentes propiedades de aspecto, tales como las aplicaciones en automóviles.

30 Cuando la composición formadora de película de la presente invención es un medio líquido, las partículas tienen una afinidad por el medio de la composición que es suficiente para que las partículas se mantengan en suspensión en el medio. La afinidad de las partículas por el medio es mayor que la afinidad de las partículas entre sí, lo que previene la aglomeración de las partículas con el medio. Esta propiedad es debida a la naturaleza de las propias partículas. Las partículas se preparan de manera que estén sustancialmente exentas de grupos funcionales, tales como grupos hidroxilo, en la superficie de la partícula. Las partículas también están sustancialmente exentas de cualquier tratamiento de superficie. Tales características distinguen las partículas usadas en la composición de la presente invención de partículas convencionales tales como la sílice coloidal comúnmente usada en la industria de revestimientos. Las partículas convencionales, que usualmente han sido tratadas en su superficie y cuya superficie es muy activa debido a la presencia en ella de grupos funcionales, tienden a aglomerarse durante su preparación o después de añadirlas a una composición. Por esta razón, las partículas convencionales tales como la sílice coloidal necesariamente han de ponerse en suspensión en un medio líquido antes de añadirlas a una composición de revestimiento. A diferencia, las partículas usadas en la composición de la presente invención se pueden añadir netas a la composición durante su formulación, y se pueden añadir cargas altas sin aumentos apreciables de la viscosidad, lo que permite la formulación de composiciones de revestimiento con una cantidad alta de sólidos.

45 La forma (o morfología) de las partículas puede variar dependiendo de la realización específica de la presente invención y de la aplicación prevista. Por ejemplo, generalmente se pueden usar morfologías esféricas, así como partículas cúbicas, planas o aciculares (alargadas o fibrosas). En general, las partículas tienen forma sustancialmente esférica.

50 En una realización, las partículas (iii) pueden ser un óxido metálico complejo que comprende una mezcla homogénea o solución en estado sólido de dos o más (hasta x) óxidos de metales, definidos en la reivindicación 1, marcados MO_1 , MO_2 , ..., MO_x , que además tienen un índice de refracción efectivo (n_{ef}) que es muy aproximado como media en volumen de los índices de refracción de los óxidos metálicos componentes, determinado de acuerdo con la ecuación:

$$n_{ef} = (C_{MO1} \cdot n_{MO1} / p_{MO1}) + (C_{MO2} \cdot n_{MO2} / p_{MO2}) + \dots + (C_{MOx} \cdot n_{MOx} / p_{MOx})$$

60 en la que n_{MO1} , n_{MO2} , ..., n_{MOx} son los índices de refracción de los óxidos metálicos MO_1 , MO_2 , ..., MO_x ; C_{MO1} , C_{MO2} , ..., C_{MOx} son las fracciones ponderales de los óxidos metálicos MO_1 , MO_2 , ..., MO_x , y p_{MO1} , p_{MO2} , ..., p_{MOx} son las respectivas densidades de los óxidos metálicos MO_1 , MO_2 , ..., MO_x .

65 El metal de los óxidos metálicos se selecciona entre como mínimo uno entre zinc, titanio, cerio, manganeso, bismuto, cobre, zirconio y hierro. Cuando los óxidos metálicos están mezclados (esto se, es usa más de un tipo de óxido metálico) típicamente forman una mezcla homogénea dentro de la partícula. Las partículas comprenden además de 1 a 99% en peso de dióxido de silicio (sílice) en relación al peso total de las partículas.

ES 2 319 885 T3

En una realización de la invención, las partículas comprenden un óxido metálico que absorbe luz del espectro ultravioleta próximo y un óxido metálico transparente a la luz del espectro ultravioleta próximo. La luz del espectro ultravioleta próximo es de la región del ultravioleta con las más largas longitudes de onda, nominalmente el intervalo de 300 nm a 400 nm. La relación del óxido metálico que absorbe luz del espectro ultravioleta próximo a óxido metálico transparente al espectro próximo de luz ultravioleta es tal que el índice de refracción está en el intervalo de 1,5 a 1,6.

En una realización particular de la invención, las partículas comprenden de 1 a 75, por ejemplo, de 1 a 34% en peso, en relación al peso total de las partículas, de óxido de zinc, de 1 a 70% en peso, en relación al peso total de las partículas, de óxido de zirconio, y de 10 a 90% en peso, por ejemplo de 65-87% en peso, en relación al peso total de las partículas, de sílice.

En otra realización particular de la invención, las partículas comprenden de 1 a 75% en peso, como puede ser de 1 a 48% en peso, en relación al peso total de las partículas, de óxido de cerio; de 1 a 70% en peso, como puede ser de 1 a 34% en peso, en relación al peso total de las partículas, de óxido de zirconio, y de 10 a 90% en peso, como puede ser de 51 a 80% en peso, en relación al peso total de las partículas, de sílice.

En otra realización más de la invención, las partículas comprenden de 1 a 75% en peso, como puede ser de 1 a 18% en peso, en relación al peso total de las partículas, de óxido de hierro; de 1 a 70% en peso, como puede ser de 1 a 34% en peso, en relación al peso total de las partículas, de zirconio, y de 10 a 90% en peso, como puede ser de 65 a 94% en peso, en relación al peso total de las partículas, de sílice.

Las partículas usadas en la composición formadora de película de la invención se preparan haciendo reaccionar juntos los precursores de óxidos metálicos y cualesquier otros ingredientes en cualquiera de una variedad de procedimientos. Las partículas se pueden preparar por un procedimiento que comprende: (a) introducir los reactantes en una cámara de reacción; (b) calentar rápidamente los reactantes mediante un plasma a una temperatura de reacción seleccionada suficiente para que resulte un producto de reacción gaseoso; (c), preferiblemente, hacer pasar el producto de reacción gaseoso a través de una boquilla restrictiva convergente-divergente para efectuar un enfriamiento rápido, o utilizar un procedimiento alternativo de enfriamiento, tal como una superficie fría o un gas de enfriamiento, y (d) condensar el producto de reacción gaseoso para que resulten partículas sólidas ultrafinas.

En la patente U.S. n.º. 5.749.937 se describe totalmente un procedimiento para preparar las partículas (iii). El procedimiento comprende: (a) introducir una corriente de reactantes (en el caso de las partículas usadas en la presente invención, que comprende uno o varios precursores de óxido metálico) en un extremo axial de una cámara de reacción; (b) calentar rápidamente la corriente de reactantes mediante un plasma a una temperatura de reacción seleccionada de manera que la corriente de reactantes fluya axialmente a través de la cámara de reacción, resultando un producto de reacción gaseoso; (c) hacer pasar el producto de reacción gaseoso a través de una boquilla restrictiva convergente-divergente colocada coaxialmente dentro del extremo de la cámara de reacción para enfriar rápidamente el producto de reacción gaseoso adiabáticamente e isentrópicamente a medida que el producto de reacción gaseoso fluye a través de la boquilla, reteniendo un producto final deseado dentro de la corriente de gas que fluye, y (d), seguidamente, enfriar y ralentizar la velocidad del producto final deseado que sale de la boquilla, resultando partículas sólidas ultrafinas.

Entre los reactantes adecuados a usar como parte de la corriente de reactantes están incluidos óxido de zinc, dióxido de titanio, óxido de cerio, óxido ferroso, óxido de manganeso, óxido de bismuto, óxido de cobre, óxido de zirconio, óxido férrico y dióxido de silicio. La corriente de reactantes se puede introducir en la cámara de reacción como sólido, líquido o gas, pero usualmente se introduce como sólido.

Usualmente, la composición formadora de película preferiblemente contendrá catalizadores para acelerar el curado del agente de reticulación (i) y el polímero (ii). Entre los catalizadores adecuados para el curado de aminoplásticos están incluidos ácidos tales como fosfatos ácidos y ácido sulfónico o un ácido sulfónico sustituido. Entre los ejemplos figuran ácido dodecibencenosulfónico, ácido para-toluenosulfónico y similares. Entre los catalizadores adecuados para el curado de isocianatos están incluidos compuestos organoestaño tales como óxido de dibutilestaño, óxido de dioctilestaño, dilaurato de dibutilestaño y similares. Cuando sea necesario, como lo saben los expertos en la técnica, se pueden usar catalizadores adecuados para otros agentes de reticulación. Usualmente el catalizador está presente en una cantidad de aproximadamente 0,05 a aproximadamente 5,0% en peso, preferiblemente de aproximadamente 0,08 a aproximadamente 2,0% en peso, en relación al peso total de sólidos de resina en la composición formadora de película.

En la composición se pueden incluir ingredientes opcionales tales como, por ejemplo, plastificantes, tensioactivos, agentes tixotrópicos, agentes antigases, codisolventes orgánicos, controladores del deslizamiento, antioxidantes y aditivos similares convencionales en la técnica. Típicamente, estos ingredientes están presentes en hasta 40% en peso en relación al peso total de sólidos de resina.

Generalmente, la composición de revestimiento se puede aplicar en sí a un sustrato como un único revestimiento transparente o pigmentado, o como un revestimiento de base pigmentado y/o un revestimiento de cobertura transparente en un sistema de revestimiento "color más transparente" que incluye como mínimo un revestimiento de base pigmentado o coloreado y como mínimo un revestimiento transparente de cobertura.

ES 2 319 885 T3

La composición formadora de película de la presente invención preferiblemente se usa como la capa transparente de revestimiento en una composición de revestimiento de material de multicomponentes. La composición formadora de película del revestimiento de base en el sistema de color más transparente puede ser cualquiera de las composiciones útiles en aplicaciones de revestimiento, en particular en aplicaciones de automóviles. La composición formadora de película del revestimiento de base comprende un aglutinante resinoso y un pigmento que actúa como colorante. Son aglutinantes resinosos particularmente útiles, polímeros acrílicos, poliésteres, incluidos los alquídicos, y poliuretanos.

La composición de revestimiento de base puede ser cualquier composición en medio disolvente o en medio acuoso. En la patente U.S. n.º. 4.403.003 se describen revestimientos de base en medio acuoso de sistemas de color más transparente, y las composiciones resinosas usadas en la preparación de estos revestimientos de base se pueden usar en la práctica de esta invención. También se pueden usar como aglutinante resinoso en el revestimiento de base poliuretanos en medio acuoso tales como los preparados de acuerdo con la patente U.S. n.º. 4.147.679. Además, como revestimiento de base se pueden usar revestimientos en medio acuoso tales como los descritos en la patente U.S. n.º. 5.071.904.

El revestimiento de base contiene pigmentos para colorearlo. Las composiciones que contienen pigmentación por metales en escamas son útiles para la producción del acabado denominado "metálico glamuroso" principalmente sobre la superficie de carrocerías de automóvil. Entre los pigmentos metálicos adecuados están incluidos en particular las escamas de aluminio, de bronce de cobre y de mica revestida con óxido metálico.

Además de pigmentos metálicos, las composiciones de revestimiento de base pueden contener pigmentos colorantes que no son metales convencionalmente usados en revestimientos de superficies, incluidos pigmentos inorgánicos tales como dióxido de titanio, óxido de hierro, óxido de cromo, cromato de cromo y negro de carbón, y pigmentos orgánicos tales como azul de ftalocianina y verde de ftalocianina. En general, el pigmento se incorpora en la composición de revestimiento en cantidades de aproximadamente 1 a 80% en peso en relación al peso de sólidos del revestimiento. El pigmento de metal se emplea en cantidades de aproximadamente 0,5 a 25% en peso en relación al peso de sólidos del revestimiento.

Si se desea, la composición de revestimiento de base puede contener materiales adicionales bien conocidos en la técnica de formulación de revestimientos de superficies. Incluiría tensioactivos, agentes de control del deslizamiento, agentes tixotrópicos, cargas, agentes antiespuma, codisolventes orgánicos, catalizadores y otros coadyuvantes usuales. Estos materiales pueden constituir hasta un 40% en peso del peso total de la composición de revestimiento.

Las composiciones de revestimiento de base se pueden aplicar por varios procedimientos a los diversos sustratos a los que se adhieren, incluidos madera, metales, vidrio y plástico. Las composiciones se pueden aplicar por medios convencionales incluidos con brocha, por inmersión, por deslizamiento, por pulverización y similares, pero muy frecuentemente se aplican por pulverización. Se pueden usar las técnicas de pulverización usuales y el equipo usual para pulverización con aire y pulverización electrostática por procedimientos manuales o automáticos.

Durante la aplicación de la composición de base al sustrato se forma sobre el sustrato una película del revestimiento de base. Típicamente, el espesor del revestimiento de base será de aproximadamente 0,254 a 127 micrómetros, preferiblemente de 2,54 a 50,8 micrómetros.

Después de aplicar el revestimiento de base al sustrato, se forma una película sobre la superficie del sustrato eliminando disolvente, esto es, disolvente orgánico o agua, de la película del revestimiento de base por calentamiento o mantenimiento durante un período de secado al aire. Preferiblemente, el calentamiento se hará durante un corto período de tiempo, suficiente para asegurar que se pueda aplicar el revestimiento transparente al revestimiento de base sin disolver antes la composición de revestimiento de base. Las condiciones de secado adecuadas dependerán de la composición de revestimiento de base particular y de la humedad del ambiente con ciertas composiciones en medio acuoso, pero generalmente será adecuado un tiempo de secado de aproximadamente 1 a 5 minutos a una temperatura de 20 a 121°C para asegurar que se minimiza la mezcla de los dos revestimientos. Al mismo tiempo, la composición de revestimiento transparente moja adecuadamente la película de revestimiento de base de manera que se obtiene una adherencia entre revestimientos adecuada. Además, para lograr un aspecto óptimo se pueden aplicar más de un revestimiento de base y múltiples revestimientos transparentes. Usualmente, entre la aplicación de los revestimientos se atempera el revestimiento previamente aplicado, esto es, se expone a las condiciones ambientales durante 1 a 20 minutos.

La composición de revestimiento transparente de cobertura se puede aplicar al sustrato revestido de base por cualquier técnica convencional de revestimiento, como puede ser con brocha, por pulverización, inmersión o deslizamiento, pero se prefieren las aplicaciones por pulverización porque dan un brillo superior. Se puede emplear cualquiera de las técnicas de pulverización conocidas, tales como pulverización con aire a presión, pulverización electrostática y otros procedimientos manuales o automáticos.

Después de aplicar la composición de revestimiento clara al revestimiento de base, el sustrato revestido se calienta para curar las capas del revestimiento. En la operación de curado se eliminan los disolventes y se reticularon los materiales formadores de película de cada uno de los revestimientos de base y transparente. Usualmente, la operación de curado se realiza a una temperatura en el intervalo de 71 a 177°C pero, si es necesario, se pueden usar temperatura más bajas o más altas según convenga para activar los mecanismos de reticulación. El espesor del revestimiento transpa-

ES 2 319 885 T3

rente típicamente es de como mínimo 5 micrómetros, usualmente de 12,7 a 127 micrómetros, preferiblemente de 30,5 a 76,2 micrómetros.

5 Como se usa en esta memoria, el término “curado” referido a una composición, por ejemplo, “una composición curable”, significa que cualesquier componentes de la composición se reticulan al menos parcialmente. En ciertas realizaciones de la presente invención, la densidad de reticulación de los componentes curables, esto es, el grado de reticulación, varía de 5% a 100% de la reticulación completa. En otras realizaciones, la densidad de reticulación varía de 35% a 85% de la reticulación completa. En otras realizaciones, la densidad de reticulación varía de 50% a 85% de la reticulación completa. Un experto en la técnica sabe que la presencia y el grado de reticulación, esto es, la densidad de reticulación, se pueden determinar por una variedad de procedimientos tales como análisis térmico mecánico dinámico (DMTA) usando un analizador de DMTA MKIII de Polymer Laboratories operando bajo nitrógeno. Este procedimiento determina la temperatura de transición vítrea y la densidad de reticulación de películas libres de revestimientos de polímeros. Estas propiedades físicas de un material curado están relacionadas con la estructura de la red reticulada.

15 De acuerdo con este procedimiento, primeramente se mide la longitud, la anchura y el espesor de una muestra a analizar, se monta de forma segura la muestra en el aparato Polymer Laboratories MK III y se introducen en el aparato las medidas dimensionales. Se hace un barrido térmico a una velocidad de calentamiento de 3°C/min, una frecuencia de 1 Hz, una deformación de 120% y una fuerza estática de 0,01 N y las mediciones de la muestra se hacen cada 2 segundos. De acuerdo con este procedimiento se puede determinar el modo de deformación, la temperatura de transición vítrea y la densidad de reticulación de la muestra. Unos valores más altos de la densidad de reticulación indican un grado de reticulación del revestimiento más alto.

25 Los revestimientos formados a partir de las composiciones curadas de acuerdo con la presente invención pueden tener unas propiedades extraordinarias de aspecto y resistencia a la degradación por la luz ultravioleta, que se puede evaluar midiendo el brillo de los sustratos revestidos antes y después de exponer los sustratos revestidos, curados, a una exposición acelerada a la intemperie. El brillo inicial a 20° de un sustrato revestido de acuerdo con la presente invención se puede medir con un medidor estadístico del brillo a 20° NOVO-GLOSS 20, asequible de Gardner Instrument Company, Inc. En ciertas realizaciones, la composición curada o revestimiento de la presente invención tiene un brillo inicial a 20° (medido usando un medidor estadístico del brillo a 20° NOVO-GLOSS 20, asequible de Gardner Instrument Company, Inc.) de más de 70, puede ser mayor que 75 y, a menudo, puede ser mayor que 80. Esta composición de brillo alto puede ser curable en condiciones ambientales o térmicas.

35 El revestimiento de cobertura curado de la presente invención se puede someter a un ensayo simulado a la intemperie y, en tal ensayo, después del sometimiento a la intemperie, se retiene más de 50%, preferiblemente más de 70%, del brillo inicial a 20°. El número dado es el porcentaje del brillo inicial retenido (esto es, 100% x brillo sometido a la intemperie/brillo inicial) después del ensayo a la intemperie de acuerdo con ASTM D-1499-64. El dispositivo de exposición es Weather-O-Meter®, Tipo DMC, número serial WO-1305. El tipo de fuente luminosa es una lámpara de doble arco de carbono encerrada en un globo de sílice fundida. La temperatura negra operativa del panel es de 60°C. El agua de proyección es agua desionizada a una temperatura de aproximadamente 21°C. El número y tipo de boquillas de proyección que se usan es 4 boquillas n°. 50. Típicamente, el revestimiento de cobertura curado de la presente invención tiene una absorbancia a la luz ultravioleta de como mínimo 9,5 a 350 nm, mientras que un revestimiento similar sin partículas curado tiene una resistencia a la luz ultravioleta de no más de 0,2 a 350 nm.

45

50

55

60

65

REIVINDICACIONES

5 1. Partículas de pigmento que tienen un tamaño medio de partícula inferior a 100 nm, que comprenden de 1 a 99% en peso de uno o varios óxido(s) metálicos, en los que los metales se seleccionan entre al menos uno de zinc, titanio, cerio, manganeso, bismuto, cobre, zirconio y hierro, y de 1 a 99% en peso de sílice, como óxidos metálicos complejos que comprenden una mezcla homogénea o solución en estado sólido de los mencionados óxidos.

10 2. Las partículas de pigmento de la reivindicación 1, que tienen un tamaño medio de partícula inferior a 50 nm, preferiblemente inferior a 20 nm.

3. Las partículas de pigmento de la reivindicación 1, cuyo índice de refracción es de entre 1,5 y 1,6.

15 4. Partículas de pigmento que tienen un tamaño medio de partícula inferior a 100 nm, que comprenden de 1 a 99% en peso de uno o varios óxido(s) metálicos, en los que los metales se seleccionan entre al menos uno de zinc, titanio, cerio, manganeso, bismuto, cobre, zirconio y hierro, y de 1 a 99% en peso de sílice, siendo las partículas obtenibles por un procedimiento que comprende: (a) introducir los reactantes en una cámara de reacción, (b) calentar rápidamente los reactantes por medio de un plasma a una seleccionada temperatura de reacción suficiente para que resulte un producto de reacción gaseoso, (c) enfriar rápidamente el producto de reacción gaseoso haciendo pasar el producto de reacción gaseoso a través de una boquilla restrictiva convergente-divergente o poniendo en contacto el producto de reacción gaseoso con una superficie fría o un gas de enfriamiento, y (d) condensar el producto de reacción gaseoso para obtener partículas sólidas ultrafinas.

25 5. Una composición curable formadora de película que comprende (i) de 10 a 90% en peso, en relación al peso total de los sólidos de resina de la composición formadora de película, de un agente de reticulación; (ii) de 10 a 90% en peso, en relación al peso total de los sólidos de resina de la composición formadora de película, de un polímero que contiene una pluralidad de grupos funcionales reactantes con el agente de reticulación, y (iii) de 5 a 85% en volumen, en relación al volumen total de la composición formadora de película, de partículas de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1-4, que tienen un índice de refracción (n) que es mayor que o menor que el de la mezcla del agente de reticulación (i) y el polímero (ii) en una cantidad igual a o menor que Δn_{\max} , determinándose Δn_{\max} por la ecuación

$$\Delta n_{\max} = H/d^2$$

35 en la que H es un factor de turbiedad permisible y es inferior a 200, y d es el tamaño medio de partícula de las partículas (iii) en nanómetros.

40 6. La composición formadora de película de la reivindicación 5, en la que H es inferior a 133, preferiblemente inferior a 41.

7. La composición formadora de película de la reivindicación 5, en la que el polímero está presente en la composición formadora de película en cantidades de 25 a 75% en peso, en relación al peso total de sólidos de resina en la composición formadora de película.

45 8. La composición formadora de película de la reivindicación 5, en la que el agente de reticulación está presente en la composición formadora de película en cantidades de 25 a 75% en peso, en relación al peso total de sólidos de resina en la composición formadora de película.

50 9. La composición formadora de película de la reivindicación 5, en la que las partículas están presentes en la composición formadora de película en cantidades de 25 a 85% en volumen, en relación al volumen total de la composición formadora de película.

55 10. La composición formadora de película de la reivindicación 5, en la que las partículas comprenden de 1 a 75% en peso, en relación al peso total de las partículas, de óxido de zinc, de 1 a 70% en peso, en relación al peso total de las partículas, de óxido de zirconio, y de 10 a 90% en peso, en relación al peso total de las partículas, de sílice.

60 11. La composición formadora de película de la reivindicación 5, en la que las partículas comprenden de 1 a 75% en peso, en relación al peso total de las partículas, de óxido de cerio, de 1 a 70% en peso, en relación al peso total de las partículas, de óxido de zirconio, y de 10 a 90% en peso, en relación al peso total de las partículas, de sílice.

65 12. La composición formadora de película de la reivindicación 5, en la que las partículas comprenden de 1 a 75% en peso, en relación al peso total de las partículas, de óxido de hierro, de 1 a 70% en peso, en relación al peso total de las partículas, de óxido de zirconio, y de 10 a 90% en peso, en relación al peso total de las partículas, de sílice.

13. La composición formadora de película de la reivindicación 5, en la que las partículas comprenden como mínimo un óxido metálico absorbente de la luz ultravioleta y como mínimo un óxido metálico transparente a la luz ultravioleta, siendo tal la relación del óxido metálico absorbente de la luz ultravioleta al óxido metálico transparente a la luz ultravioleta, que el índice de refracción de la partícula está en el intervalo de 1,5 a 1,6.

ES 2 319 885 T3

14. La composición formadora de película de la reivindicación 13, en la que las partículas comprenden de 1 a 44% en peso, en relación al peso total de las partículas, de óxido de zinc, de 1 a 34% en peso, en relación al peso total de las partículas, de óxido de zirconio, y de 55 a 87% en peso, en relación al peso total de las partículas, de sílice.

5 15. La composición formadora de película de la reivindicación 13, en la que las partículas comprenden de 1 a 48% en peso, en relación al peso total de las partículas, de óxido de cerio, de 1 a 34% en peso, en relación al peso total de las partículas, de óxido de zirconio, y de 51 a 80% en peso, en relación al peso total de las partículas, de sílice.

10 16. La composición formadora de película de la reivindicación 13, en la que las partículas comprenden de 1 a 18% en peso, en relación al peso total de las partículas, de óxido de hierro, de 1 a 34% en peso, en relación al peso total de las partículas, de óxido de zirconio, y de 65 a 94% en peso, en relación al peso total de las partículas, de sílice.

17. La composición formadora de película de la reivindicación 5, composición que está en un medio líquido.

15 18. La composición formadora de película de la reivindicación 17, en la que las partículas tienen una afinidad por el medio de la composición que es suficiente para que las partículas se mantengan en suspensión en el medio, siendo la mencionada afinidad de las partículas por el medio mayor que la afinidad de las partículas entre sí, lo que evita la aglomeración de las partículas en el medio.

20 19. Un revestimiento de material compuesto de multicomponentes, que comprende una composición pigmentada formadora de película que actúa como revestimiento de base, y una composición transparente formadora de película que actúa como revestimiento transparente de cobertura sobre el revestimiento de base, siendo el revestimiento transparente de cobertura una composición curable formadora de película de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 5-18.

25 20. Un sustrato revestido en el que la composición de revestimiento curable de cualquiera de las reivindicaciones 5-18 o el revestimiento de material compuesto de multicomponentes de la reivindicación 19 se aplica y cura para formar un revestimiento curado; teniendo el revestimiento curado un espesor de como mínimo 5 micrómetros y una absorbancia de la radiación ultravioleta de como mínimo 0,5 a 350 nm, mientras que un revestimiento curado similar sin las partículas tiene una absorbancia de la radiación ultravioleta de no más de 0,2 a 350 nm.

30 21. Un procedimiento para la preparación de partículas pigmentadas que tienen un tamaño medio de partícula inferior a 100 nm, que comprenden de 1 a 99% en peso de uno o varios óxido(s) metálico(s), seleccionándose los metales entre al menos uno de zinc, titanio, cerio, manganeso, bismuto, cobre, zirconio y hierro, y de 1 a 99% en peso de sílice, por:

(a) introducción de los reactantes en una cámara de reacción,

40 (b) calentamiento rápido de los reactantes por medio de plasma a una seleccionada temperatura de reacción suficiente para que resulte un producto de reacción gaseoso,

(c) enfriamiento rápido del producto de reacción gaseoso haciendo pasar el producto de reacción gaseoso a través de una boquilla restrictiva convergente-divergente o poniendo en contacto el producto de reacción gaseoso con una superficie fría o un gas de enfriamiento, y

45 (d) condensación del producto de reacción gaseoso para obtener partículas sólidas ultrafinas.

50

55

60

65