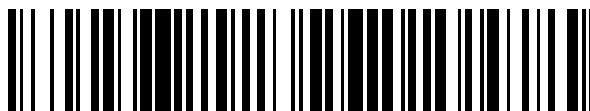


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 461 169**

51 Int. Cl.:

C08L 75/04 (2006.01)

C08J 3/12 (2006.01)

C08J 3/215 (2006.01)

C08K 9/08 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **16.03.2010 E 10711492 (8)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **26.02.2014 EP 2414455**

54 Título: **Composición de recubrimiento y método de fabricación y uso de la misma**

30 Prioridad:

31.03.2009 US 164986 P

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

19.05.2014

73 Titular/es:

**3M INNOVATIVE PROPERTIES COMPANY
(100.0%)**

**3M Center Post Office Box 33427
Saint Paul, MN 55133-3427, US**

72 Inventor/es:

**JING, NAIYONG;
ZHANG, YIFAN;
RIDDLE, JUSTIN A.;
YORKGITIS, ELAINE M. y
LEGATT, MICHELLE L.**

74 Agente/Representante:

DE ELZABURU MÁRQUEZ, Alberto

ES 2 461 169 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 de recubrimiento y método de fabricación y uso de la misma

Campo técnico

La presente descripción se refiere en general a composiciones útiles para el recubrimiento de un sustrato.

5 Antecedentes

Se han realizado muchos esfuerzos para desarrollar composiciones que puedan aplicarse a sustratos a fin de proporcionar una capa protectora beneficiosa con propiedades deseables tales como una o más de fácil limpieza, prevención de manchas, rendimiento de larga duración, inhibición de depósito de residuos de jabón, y semejantes. Muchas composiciones desarrolladas para tales aplicaciones se basan en materiales (por ejemplo, disolventes orgánicos volátiles) que pueden presentar problemas ambientales y/o involucrar procesos de aplicación complejos. Además, los problemas que se refieren a una vida útil inadecuada siguen afectando a los desarrolladores de productos de dichas composiciones.

Por tanto, para muchos productos se busca generalmente un compromiso entre los atributos deseados, la calidad medioambiental de los materiales, la estabilidad de almacenaje satisfactoria, y la facilidad de uso por un usuario relativamente inexperto.

Sigue habiendo una necesidad de composiciones respetuosas con el medio ambiente estables durante el almacenaje que puedan ser recubiertas sobre un sustrato (por ejemplo, un accesorio de baño o una ventana) para proporcionar protección de la acumulación de suciedad y manchas de larga duración, especialmente si pueden ser manejadas fácilmente por un usuario relativamente no especializado.

El documento de patente europea EP 0 823 450 A1 revela un material compuesto que tiene una estructura en la que sílice coloidal cargada negativamente tiene un diámetro de partícula medio no mayor de 50 nm y permanece sustancialmente en forma de partículas primarias que están unidas a la superficie externa de las partículas de polímero cargadas negativamente.

El documento de patente internacional WO 2008/028640 A2 revela una composición de recubrimiento óptico que comprende nano partículas de núcleo-cubierta, en donde las nano partículas comprenden: (a) un material de núcleo que comprende un polímero; y (b) un material de cubierta que comprende un óxido metálico.

Compendio

En un aspecto, la presente descripción proporciona una composición que comprende:

una fase líquida continua acuosa; y

partículas de núcleo-cubierta dispersas en la fase líquida continua acuosa, cada partícula de núcleo-cubierta comprende un núcleo de polímero rodeado de una cubierta que consiste esencialmente en partículas de sílice esféricas no porosas dispuestas sobre el polímero del núcleo, en donde las partículas de sílice no porosas esféricas tienen un diámetro de partícula promedio en volumen de 60 nanómetros o menos, en donde la composición tiene un valor de pH de menos de 5. En algunas realizaciones, el núcleo del polímero comprende al menos un polímero, en donde la relación de peso de una cantidad total de partículas de sílice esféricas no porosas en la composición a la cantidad total del al menos un polímero en la composición está en un intervalo de 85:15 a 95:5. En otras realizaciones, la composición comprende además un tensioactivo. En algunas realizaciones, el núcleo del polímero comprende un polímero termoplástico que forma una película que puede comprender un segmento de poliuretano.

En algunas realizaciones, las composiciones precedentes están libres de partículas de sílice aciculares. En otro aspecto, el presente documento proporciona un método para hacer un artículo que comprende aplicar la composición a una superficie de un sustrato y al menos parcialmente secar la composición. En algunas realizaciones, la superficie comprende al menos uno de vidrio, metal, fibra de vidrio, o cerámica. En algunas realizaciones, el sustrato se selecciona del grupo que consiste en los alrededores de las duchas, bañeras, lavabos, fregaderos, grifos, ventanas, y espejos. En algunas realizaciones, el sustrato comprende una superficie pintada o una superficie de capa transparente.

En aún otro aspecto, el presente documento proporciona artículos realizados por el método anterior.

En aún otro aspecto, el presente documento proporciona un método que comprende:

combinar una primera dispersión acuosa que comprende partículas de sílice esféricas no porosas y una segunda dispersión acuosa que comprende partículas de polímero para proporcionar una dispersión alcalina que tiene un valor de pH mayor de 7; y

5 acidular gradualmente la dispersión alcalina de tal manera que una porción importante de las partículas de polímero se conviertan en partículas de núcleo-cubierta, proporcionando así una dispersión de partícula de núcleo-cubierta, cada partícula de núcleo cubierta comprende un núcleo de polímero rodeado de una cubierta que consiste esencialmente de partículas de sílice esféricas no porosas dispuestas sobre el núcleo del polímero, en donde las partículas de sílice esféricas no porosas tienen un diámetro de partícula medio en volumen de 60 nanómetros o menos; en donde la dispersión de partículas de núcleo-cubierta tiene un valor de pH de menos de 5. En algunas realizaciones, el método además comprende poner en contacto la composición con una resina de intercambio de catión protonada.

10 En algunas realizaciones, la dispersión de las partículas núcleo-cubierta contiene menos del 0,1 por ciento en peso de partículas de sílice aciculares basado en el peso total de la dispersión de partículas núcleo-cubierta. En algunas realizaciones del método precedente, la dispersión de partículas de núcleo-cubierta está libre de partículas de sílice aciculares.

15 Ventajosamente, las composiciones según el presente documento proporcionan unos niveles de protección duraderos de las manchas minerales y depósitos de jabón cuando se aplican a sustratos comunes que tienen una superficie dura; por ejemplo, aquellos que se pueden encontrar en o alrededor de la casa u oficina. Además, las composiciones pueden formularse de manera que contengan poco o ningún disolvente orgánico volátil, sean normalmente fáciles de aplicar, y puedan mostrar estabilidad de almacenaje extendida.

En esta solicitud:

el término "poliuretano" incluye cualquier material polimérico que tiene al menos un segmento de poliuretano;

20 el término "segmento de poliuretano" se refiere a al menos dos grupos uretanos y/o urea que están conectados por un grupo orgánico.

Breve descripción de los dibujos

La Figura 1 es una vista transversal de un artículo de ejemplo según la presente descripción; y

La figura 2 es una fotomicrografía de la composición del Ejemplo 112.

25 Descripción detallada

Las composiciones según el presente documento comprenden una fase líquida continua acuosa, y partículas de polímero orgánico dispersas que tienen una cubierta de partículas de sílice sobre ellas, en donde las partículas de sílice tienen un tamaño de partícula promedio de 60 nm o menos.

30 Como se usa aquí, el término "cubierta" se refiere a un ensamblaje de partículas de sílice esféricas no porosas dispuestas sobre y cubriendo, (por ejemplo cubriendo densamente) la superficie de un núcleo de polímero. Las partículas de sílice esféricas no porosas pueden opcionalmente unirse covalentemente una a la otra.

35 La fase líquida continua acuosa comprende al menos 5 por ciento en peso de agua, por ejemplo, la fase líquida continua acuosa puede comprender al menos 50, 60, 70, 80, o 90 por ciento en peso de agua, o más. Mientras que la fase líquida continua acuosa está preferiblemente esencialmente libre de (esto es, contiene menos del 0,1 por ciento en peso basado en el peso total de la fase líquida continua acuosa) disolventes orgánicos, especialmente disolventes orgánicos volátiles, los disolventes orgánicos pueden opcionalmente ser incluidos en una cantidad menor si se desea. Si están presentes, los disolventes orgánicos deberían preferiblemente ser miscible en agua, o al menos solubles en agua en las cantidades en que se usan, aunque esto no es requerido. Ejemplos de disolventes orgánicos incluyen acetona y éteres y/o alcoholes de peso molecular más bajo tales como el metanol, etanol, 40 isopropanol, n-propanol, glicerina, etilenglicol, trietilenglicol, propilenglicol, etilenglicol monometil o monoetil éter, dietileno o dipropilenglicol metil o etil éter, etileno o propilenglicol dimetil éter, y trietilen o tripropilenglicol monometil o monoetil éter, n-butanol, isobutanol, s-butanol, t-butanol, y acetato de metilo.

45 Con el fin de minimizar la turbidez, las partículas de sílice esféricas no porosas tienen un diámetro de partícula promedio en volumen (esto es, un D_{50}) de 60 nanómetros (nm) o menos. Preferiblemente, las partículas de sílice esféricas no porosas tienen un diámetro promedio de partícula en volumen en un intervalo de desde 2 a 60 nm, más preferiblemente en el intervalo de desde 1 a 20 nm, y aún más preferiblemente en un intervalo de desde 2 a 10 nm. Las partículas de sílice pueden tener una distribución de tamaño de partícula consistente con el anterior diámetro de partícula promedio de volumen de 60 nm; por ejemplo, la distribución del tamaño de partícula puede ser monomodal o polimodal.

50 Partículas de sílice esféricas no porosas en medio acuoso (soles), son bien conocidas en la técnica y están disponibles comercialmente; por ejemplo, como soles de sílice en agua o en soluciones de alcohol acuosas bajo las designaciones comerciales LUDOX de E. I. du Pont de Nemours y Co., Wilmington, Delaware), NYACOL de Nyacol Co. de Ashland, Massachusetts, o NALCO de Nalco Chemical Co. de Naperville, Illinois. Un sol de sílice útil con un tamaño de partícula promedio de volumen de 5 nm, un pH de 10,5, y un contenido de sólidos nominal de 15 por

ciento en peso, está disponible como NALCO 2326 de Nalco Chemical Co. Otros soles de sílice disponibles comercialmente incluyen aquellos disponibles como NALCO 1115 y NALCO 1130 de Nalco Chemical Co., como REMASOL SP30 de Remet Corp. de Utica, Nueva York, y como LUDOX SM de E. I. du Pont de Nemours y Co.

5 Los soles de sílice esféricos no acuosos son dispersiones de soles de sílice esféricos en donde la fase líquida es un disolvente orgánico. Generalmente, los soles de sílice se escogen de forma que su fase líquida es compatible con los componentes remanentes de la fase líquida continua. Generalmente, las partículas de sílice esféricas no porosas estabilizadas de sodio deberían ser aciduladas antes de disolverlas con un disolvente orgánico tal como etanol, ya que la dilución antes de la acidulación puede producir un recubrimiento pobre o no uniforme. Las nanopartículas de sílice estabilizadas de amonio pueden generalmente diluirse y acidularse en cualquier orden.

10 El núcleo de polímero puede comprender cualquier polímero, generalmente uno que pueda ser preparado como látex, más generalmente como un látex estable a pH alcalino. Polímeros de ejemplo incluyen polímeros acrílicos, polímeros de estireno, copolímeros de acetato de vinilo-etileno, acetato de polivinilo, cauchos de estireno-butadieno, poliuretanos (incluyendo polímeros de uretano-acrílico), poliésteres, y poliamidas. Preferiblemente, el polímero es un polímero que forma película. El polímero puede ser termoendurecible o termoplástico. Preferiblemente, el polímero
15 comprende un segmento de poliuretano como en el caso de un poliuretano o un polímero de uretano-acrílico (que tiene generalmente segmentos poliacrílicos y de poliuretano). Látex de polímeros adecuados y métodos para hacerlos son ampliamente conocidos en la técnica, y muchos están disponibles comercialmente.

Ejemplos de polímeros de látex disponibles comercialmente incluyen aquellas emulsiones de poliuretano alifático disponibles como NEOREZ R-960, NEOREZ R-967, NEOREZ R-9036, y NEOREZ R-9699 de DSM NeoResins, Inc.
20 de Wilmington, Massachusetts; dispersiones acuosas de poliuretano aniónico disponibles como ESSENTIAL CC4520, ESSENTIAL CC4560, ESSENTIAL R4100, y ESSENTIAL R4188 de Essential Industries, Inc. de Merton, Wisconsin; dispersiones de poliuretano de poliéster disponibles como SANCURE 843, SANCURE 898, y SANCURE 12929 de Lubrizol, Inc. de Cleveland, Ohio; una dispersión acuosa de poliuretano autoreticulado alifático disponible como TURBOSET 2025 de Lubrizol, Inc.; y una dispersión acuosa iónica de poliuretano autoreticulado alifático, libre
25 de co-disolvente, disponible como BAYHYDROL PR240 de Bayer Material Science, LLC de Pittsburgh, Pensilvania.

Combinaciones de polímeros pueden incluirse en el núcleo de polímero. Por ejemplo, un núcleo de polímero individual puede comprender dos o más polímeros. Además, la composición puede contener dos tipos de núcleos de polímero, cada uno comprendiendo un tipo diferente de polímero, por ejemplo, como sería obtenido por la mezcla de un látex acrílico y un látex de poliuretano. Generalmente, las partículas en los látex de polímero son sustancialmente
30 de forma esférica. Generalmente, el núcleo del polímero comprende uno o más polímeros insolubles en agua, aunque esto no es requerido.

Tamaños de partícula de polímeros útiles incluyen aquellos típicos de los látex y otras dispersiones o emulsiones. Tamaños de partículas de polímeros típicos están en el intervalo de entre 0,01 micrómetros a 100 micrómetros, preferiblemente en un intervalo de desde 0,01 a 0,2 micrómetros, aunque esto no es un requerimiento.

35 Partículas de núcleo-cubierta pueden prepararse generalmente a partir de una dispersión estable de partículas de polímero de pH alcalino y un sol de sílice esférico alcalino. Generalmente, dichas dispersiones de partículas de polímero son inestables con la acidulación a valores de pH de 5 o menos. Por lo tanto, es inesperado que mediante la adición del sol de sílice esférico no poroso alcalino a la dispersión acuosa de las partículas de polímero, con la acidulación, se originen las partículas de núcleo-cubierta que son estables a valores de pH bajos.

40 Para conseguir formar la cubierta las partículas de sílice esféricas no porosas generalmente deberían ser más pequeñas que el núcleo de polímero, aunque esto no es requerido. Por ejemplo, el diámetro de partícula promedio en volumen (D50) de las partículas de polímero puede estar en el orden de al menos 3 veces mayor que el diámetro de partícula promedio en volumen (D50) de las partículas de sílice esféricas. Más típicamente, el diámetro de partícula promedio de las partículas de polímero en volumen típicamente debería estar en el orden de al menos 5
45 veces, al menos 10 veces, o incluso al menos 50 veces mayor que el diámetro de partícula promedio en volumen de las partículas de sílice esféricas. Para tamaños de partícula de polímero típicos, una relación de peso de las partículas de sílice esféricas no porosas a la una o más partículas de polímero está en un intervalo de desde 30:70 a 97:3, preferiblemente 80:20 a 95:5, y más preferiblemente 85:15 a 95:5.

50 Sin desear estar limitado por la teoría, se cree que durante la acidulación gradual de una tal dispersión de partículas de polímero (por ejemplo, de partículas de látex) y partículas de sílice esféricas no porosas en el vehículo líquido acuoso, las partículas de sílice esféricas no porosas se depositan sobre la superficie de las partículas de látex del polímero, eventualmente en cantidad suficiente para formar una cubierta (generalmente al menos una mono capa de partículas de sílice esféricas) que sirve para estabilizar la dispersión y reducir o prevenir la aglomeración y precipitación de las partículas del polímero. Se cree además que tras la adición de la base para elevar el pH las
55 partículas de sílice esféricas no porosas se disocian de las partículas de látex del polímero y regeneran una mezcla de los dos tipos de partículas.

Cada partícula de núcleo-cubierta comprende un núcleo de polímero rodeado por una cubierta que consiste esencialmente en partículas de sílice esféricas no porosas dispuestas sobre el núcleo del polímero. En

consecuencia, la cubierta está sustancialmente libre de otras partículas, y especialmente de partículas de sílice aciculares.

Además, para facilitar el recubrimiento, las composiciones de recubrimiento según la presente invención tienen un pH de menos de 5, más preferiblemente menos de 4, y más aun preferentemente de menos de 3. Para facilitar la manipulación, las composiciones de recubrimiento tienen preferiblemente un pH de al menos 1, más preferiblemente de al menos 2. En los casos revelados en este documento que envuelven un sustrato sensible a los ácidos, puede ser adecuado ajustar el pH a un valor de aproximadamente 5 a aproximadamente 7,5, aunque esto puede tender a alterar la estructura de las partículas de núcleo-cubierta.

Las composiciones pueden ser aciduladas para el nivel del pH deseado con un ácido que tiene un pK_a de menos de 5, preferiblemente menos de 2,5, y más preferiblemente menos de 1. Ácidos útiles incluyen tanto ácidos orgánicos como ácidos inorgánicos tales como, por ejemplo, el ácido oxálico, ácido cítrico, ácido benzoico, ácido acético, ácido metoxiacético, ácido fórmico, ácido propiónico, ácido bencenosulfónico, H_2SO_3 , H_3PO_4 , HCl, HBr, HI, $HBrO_3$, HNO_3 , $HClO_4$, H_2SO_4 , CH_3SO_3H , CF_3SO_3H , CF_3CO_2H , y CH_3OSO_3H . Ácidos preferidos incluyen HCl, H_2SO_4 , y H_3PO_4 . También se pueden usar combinaciones de ácidos orgánicos e inorgánicos. El uso de ácidos más débiles que tienen un pK_a mayor de 5 puede no dar lugar a un revestimiento uniforme que tenga las propiedades deseables tales como la transmisividad, facilidad de limpieza y/o durabilidad.

Las composiciones según la presente descripción pueden incluir opcionalmente al menos un agente tensioactivo. El término "tensioactivo" como se usa en este documento describe moléculas con segmentos hidrófilos (polar) e hidrófobos(no-polar) en la misma molécula, y que son capaces de reducir la tensión superficial de la composición. Los ejemplos de tensioactivos útiles incluyen: tensioactivos aniónicos tales como el dodecilmecanosulfonato de sodio, éster de dioctilo del ácido sulfosuccinico sódico, sulfato del éter de alquilo (C12) polietoxilado, sal de amonio, y sales de sulfato de hidrógeno alifáticas; tensioactivos catiónicos tales como los cloruros de alquildimetilbencilamonio y el cloruro de di-tallowdimetilamonio; tensioactivos no iónicos tales como los copolímeros de bloque de polietilenglicol y polipropilenglicol, el polioxietileno (7) lauril éter, polioxietileno (9) lauril éter, y polioxietileno (18) lauril éter; y tensioactivos anfóteros tales como el ácido N-coco-aminopropiónico. También se pueden utilizar agentes tensioactivos de silicona y compuestos fluorados tales como los disponibles bajo la denominación comercial de FLUORAD de la compañía 3M de St. Paul, Minnesota. Si está presente, la cantidad de tensioactivo es típicamente en una cantidad de menos de aproximadamente 0,1 por ciento en peso de la composición, preferiblemente entre aproximadamente 0,003 y 0,05 por ciento en peso de la composición.

La composición puede también contener opcionalmente un agente antimicrobiano. Muchos agentes antimicrobianos están disponibles comercialmente. Los ejemplos incluyen los disponibles como: Kathon CG o LX disponibles de Rohm y Haas Co. de Filadelfia, Pensilvania; 1,3-dimetilol-5,5-dimetilhidantoina; 2-fenoxietanol; metil-p-hidroxibenzoato; propil-p-hidroxibenzoato; cloruro de alquildimetilbencilamonio; y benzoisotiazolinona.

Las composiciones según la presente descripción pueden hacerse por cualquier técnica de mezcla adecuada. Una técnica útil incluye la combinación de un polímero de látex alcalino con un sol de sílice esférico alcalino de tamaño de partícula adecuado y luego ajustar el pH hasta el nivel final deseado.

En algunas formas de realización, las composiciones están libres de diversas impurezas incluyendo no solo esferas de sílice, partículas porosas de sílice, partículas y agentes de reticulación añadidos (por ejemplo, poliaziridinas u ortosilicatos). Por consiguiente, las composiciones según la presente descripción pueden contener menos de 0,1 por ciento en peso o menos de 0,01 por ciento en peso de partículas de sílice aciculares, y, si se desea, pueden estar libres de partículas de sílice aciculares.

Las composiciones según la presente descripción son útiles, por ejemplo, para el recubrimiento de un sustrato. Haciendo ahora referencia a la figura 1, un artículo 100 comprende un sustrato 120 que tiene una capa 110 dispuesta sobre el mismo. La capa 110 se forma mediante la aplicación de una composición según la presente descripción a una superficie de un sustrato y al menos la eliminación parcial de la fase líquida continua acuosa de la composición.

Sustratos adecuados pueden incluir, por ejemplo, vidrio (por ejemplo, las ventanas (incluyendo ventanas arquitectónicas y de vehículos a motor) y elementos ópticos tales como, por ejemplo, lentes y espejos), cerámica (por ejemplo, baldosas de cerámica), cemento, piedra, superficies pintadas y/o con recubrimientos transparentes (por ejemplo, paneles de automóvil o carrocería de camión o paneles de cierre, las superficies de embarcaciones, partes de motocicletas, tractores de camión, motos de nieve, motos de agua, vehículos todo terreno y remolques de camiones), electrodomésticos, las películas protectoras de plástico que están respaldadas con adhesivos sensibles a la presión, los metales (por ejemplo, columnas arquitectónicas, partes de fontanería), fibra de vidrio, polímeros de termocurado, compuestos para moldear láminas, termoplásticos (por ejemplo, policarbonatos, acrílicos, poliolefinas, poliuretanos, poliésteres, poliamidas, poliimidadas, resinas fenólicas, diacetato de celulosa, triacetato de celulosa, poliestireno y copolímeros de estireno-acrilonitrilo) y combinaciones de los mismos. Sustratos ejemplares adicionales incluyen bañeras, lavabos, fregaderos, grifos, espejos, y ventanas.

Las composiciones según la presente descripción son particularmente útiles en el recubrimiento de los paneles de automóvil que presentan superficies pintadas o de capa transparente, ejemplos de los cuales incluyen: composiciones poliacrílico-poliol-poliisocianato (por ejemplo, como se describe en el documento de patente de los Estados Unidos No. 5.286.782 (Lamb, et al.); composiciones de hidroxilo funcionalizados acrílico-poliol-poliisocianato (por ejemplo, como se describe en el documento de patente de los Estados Unidos No. 5.354.797 (Anderson, et al.); composiciones de poliisocianato-carbonato melamina (por ejemplo, como se describe en el documento de patente de los Estados Unidos No. 6.544.593 (Nagata et al.); composiciones de polisiloxano de alto contenido de sólidos (por ejemplo, como se describe en el documento de patente de los Estados Unidos No. 6.428.898 (Barsotti et al.)). Las capas transparentes son recubrimientos transparentes protectores (típicamente recubrimientos reticulados que comprenden un polímero orgánico) aplicados sobre una capa de pintura para aumentar la protección y/o el brillo. Ejemplos de capas transparentes incluyen la disponible como CERAMICLEAR de PPG Industries, Pittsburgh, Pensilvania y RK8014, una capa transparente de acrilato de uretano disponible de E. I. du Pont de Nemours y Co.

En algunas formas de realización, las composiciones según la presente descripción, cuando se recubren sobre un sustrato y al menos parcialmente se secan proporcionan una mejor capacidad de limpieza por medio de una reducida tendencia a acumular suciedad y otros contaminantes. Por "limpiable" se quiere significar que las composiciones según la presente descripción, cuando se secan y curan, proporcionan un revestimiento que es más fácil de limpiar por contacto con agua que fluye o una pulverización de agua a fin de desplazar fácilmente la contaminación subyacente, eliminando de este modo una porción sustancial de la contaminación del recubrimiento. El efecto lámina del agua permite que las salpicaduras de la carretera, nieve, suciedad de agua nieve, restos de jabón y manchas minerales en el agua de lluvia y el agua de aclarado sustancialmente se unan a la lámina y se enjuaguen y escurran de la superficie del sustrato, lo que significativamente reduce la cantidad y la concentración localizada de los contaminantes que se han depositado después de que el agua se seca.

En algunas realizaciones, la composición proporciona una capa resistente a la abrasión que ayuda a proteger el sustrato de daños causados tales como rasguños, abrasión y disolventes.

Las composiciones se recubren preferentemente en el artículo utilizando técnicas de recubrimiento convencionales, tales como un pincel, barra, rodillo, toallita, cortina, rotograbado, aerosol o técnicas de recubrimiento por inmersión. Para facilitar y simplificar, un método preferido es frotar la formulación de recubrimiento usando una tela tejida o no tejida, esponja, o espuma. Tales materiales de aplicación son preferiblemente resistentes a los ácidos y pueden ser de naturaleza hidrófila o hidrófoba, preferentemente hidrófilos. Otro método para controlar el grosor y apariencia final resultante consiste en aplicar el recubrimiento utilizando cualquier método adecuado y después permitir que una parte del disolvente se evapore, para enjuagar el exceso de composición con una corriente de agua, mientras que el sustrato está todavía totalmente o sustancialmente humedecido con la composición.

Las composiciones según el presente documento se aplican preferentemente a un sustrato en un espesor medio en húmedo uniforme que varía de 0,5 a 50 micrómetros, y más preferiblemente de 1 a 10 micrómetros, con el fin de evitar las variaciones de color de interferencias visibles en el recubrimiento, aunque otros espesores pueden utilizarse también.

El espesor óptimo de revestimiento seco depende de la composición particular que se recubre, pero en general el espesor promedio del espesor de recubrimiento de la composición está entre 0,05 a 5 micrómetros, preferiblemente de 0,05 a 1 micrómetro; por ejemplo, como se estima a partir de microscopía de fuerza atómica y/o perfilometría de superficie. Por encima de este intervalo, las variaciones de espesor de revestimiento en seco típicamente causan efectos de interferencia óptica, que conduce a la iridiscencia visible (efecto arco iris) del revestimiento seco que es particularmente evidente en los sustratos más oscuros. Por debajo de este intervalo el espesor del revestimiento en seco puede ser insuficiente para conferir una durabilidad suficiente para la mayoría de los revestimientos expuestos al desgaste ambiental.

Después de recubrir la superficie del sustrato, el artículo resultante normalmente se seca a temperatura ambiente o caliente sin la necesidad de calor de alta temperatura, radiación u otro método de curado. Aunque una temperatura más elevada puede aumentar la velocidad del proceso de secado, tales temperaturas por lo general no son prácticas o convenientes y se debe tener cuidado para evitar daños en el sustrato.

Preferiblemente, las composiciones según la presente descripción son estables cuando se almacenan en forma líquida, por ejemplo, no se gelifican, no se hacen opacas, no forma precipitados o aglomerados de partículas, o de otra manera se deterioran significativamente.

Los objetivos y las ventajas de esta invención se ilustran adicionalmente mediante los siguientes ejemplos no limitativos, pero los materiales particulares y sus cantidades indicadas en estos ejemplos, así como otras condiciones y detalles, no se deben entender de modo que limiten indebidamente esta invención.

Ejemplos

A menos que se indique lo contrario, todas las partes, porcentajes, relaciones, etc, en los ejemplos y el resto de la memoria son en peso. Todos los ángulos de contacto descritos en los ejemplos son ángulos de contacto estáticos descritos en grados.

- 5 Las siguientes abreviaturas se usan en los ejemplos a continuación:
- NPS1: Una dispersión acuosa coloidal de sílice esférica de 16,2 por ciento de sólidos (nominalmente 15 por ciento de sólidos) disponible como NALCO 2326 de NALCO Chemical Company de Naperville, Illinois;
- NPS2: Una dispersión acuosa coloidal de sílice esférica de 16,5 por ciento de sólidos (nominalmente 15 por ciento de sólidos), disponible como NALCO 1115 de NALCO Chemical Company;
- 10 NPS3: Una dispersión acuosa coloidal de sílice esférica de 50 por ciento de sólidos, disponible como NALCO 1050 de NALCO Chemical Company;
- NPS4: Una dispersión acuosa coloidal de sílice no esférica de 20 por ciento de sólidos, disponible como ST-UP de Nissan Chemical America Corporation de Houston, Texas;
- 15 NPS5: Una dispersión acuosa coloidal de sílice no esférica de 20 por ciento de sólidos, disponible como ST-PS-S de Nissan Chemical America Corporation;
- NPS6: Una dispersión acuosa coloidal de sílice no esférica de 20 por ciento de sólidos, disponible como ST-PS-M de Nissan Chemical America Corporation ;
- PU1: Una emulsión acuosa de poliuretano alifático de 33 por ciento de sólidos, disponible como NEOREZ R-960 de DSM NeoResins, Inc. de Wilmington, Massachusetts;
- 20 PU2: Una emulsión acuosa de poliuretano alifático de 40 por ciento de sólidos, disponible como NEOREZ R-967 de DSM NeoResins, Inc.;
- PU3: Una emulsión acuosa de poliuretano alifático de 40 por ciento de sólidos, disponible como NEOREZ R-936 de DSM NeoResins, Inc.;
- 25 PU4: Una emulsión acuosa de poliuretano alifático de 40 por ciento de sólidos, disponible como NEOREZ R-9699 de DSM NeoResins, Inc.;
- PU5: Una dispersión acuosa aniónica de poliuretano de 35 por ciento de sólidos, disponible como ESSENTIAL CC4520 de Essential Industries, Inc. de Merton, Wisconsin;
- PU6: Una dispersión acuosa aniónica de poliuretano de 32 por ciento de sólidos, disponible como ESSENTIAL CC4560 de Essential Industries, Inc.;
- 30 PU7: Una dispersión acuosa aniónica de poliuretano de poliéster alifático de 33 por ciento de sólidos, disponible como ESSENTIAL R4100 de Essential Industries, Inc.;
- PU8: Una dispersión acuosa aniónica de poliuretano de poliéster alifático de 38 por ciento de sólidos, disponible como ESSENTIAL R4188 de Essential Industries, Inc.;
- 35 PU9: Una dispersión acuosa de poliuretano de poliéster alifático de 32 por ciento de sólidos, disponible como SANCURE 843 de Lubrizol, Inc. de Cleveland, Ohio;
- PU10: Una dispersión acuosa de poliuretano de poliéster alifático de 32 por ciento de sólidos, disponible como SANCURE 898 de Lubrizol, Inc.;
- PU11 Una dispersión acuosa de poliuretano de poliéster alifático de 40 por ciento de sólidos, disponible como SANCURE 12929 de Lubrizol, Inc.;
- 40 PU12: Una dispersión acuosa de poliuretano autoreticulado alifático de 36 por ciento de sólidos, disponible como TURBOSET 2025 de Lubrizol, Inc.;
- PU13: Una dispersión de poliuretano autoreticulado alifático aniónico, libre de codisolvente, de 40 por ciento de sólidos, disponible como BAYHYDROL PR240 de Bayer Material Science, LLC de Pittsburgh, Pensilvania;
- 45 PU14: Una emulsión acuosa de poliuretano alifático, de 35 por ciento de sólidos disponible como NEOREZ R-2180 de DSM NeoResins, Inc.;
- PA1: Una emulsión acuosa de ácido acrílico alifático, de 42 por ciento de sólidos disponible como NEOCRYL A-633 de DSM NeoResins, Inc.;

PA2: Una emulsión acuosa de ácido acrílico alifático, de 44 por ciento de sólidos disponible como NEOCRYL A-655 de DSM NeoResins, Inc.;

PA3: Una emulsión acuosa de ácido acrílico alifático, de 45 por ciento de sólidos disponible como NEOCRYL XK-90 de DSM NeoResins, Inc.;

5 PS1: Una emulsión acuosa de poliestireno de 10,1 por ciento de sólidos;

HCl: Ácido clorhídrico, 36,5 - 38,0 por ciento a menos que se especifique de otra manera;

OA: Ácido oxálico

10 TP1: Un panel de prueba de aluminio que tiene las siguientes capas: CORMAX 6EP e-capa, 708DM730 imprimación, 648DN027 capa base negra y Du Pont RK8014 capa transparente, obtenido de ACT Laboratories de Hillsdale, Michigan;

TP2: Un panel de prueba de aluminio que tiene las siguientes capas: CORMAX 6EP e-capa, 708DM730 imprimación, 648DN027 capa base blanca y Du Pont RK8014 capa transparente, obtenido de ACT Laboratories;

TP3: Un panel de prueba de aluminio que tiene las siguientes capas: PC8000 e-capa, 615S imprimación, Du Pont IMRON 6000 LOO06H capa base blanca y Du Pont 3440S capa transparente, obtenido de ACT Laboratories;

15 TP4: Un panel de prueba de acero que tiene las siguientes capas: una e-capa no especificada de automóvil, 765224EH imprimación, 270AB921 capa base negra, y Du Pont RK8148 capa transparente, obtenido de ACT Laboratories;

TP5: Un panel de prueba de poli(metil metacrilato);

TP6: Un panel de prueba de poliestireno-fibra de vidrio.

20 TP7: Vidrio flotado de Cardinal Glass, Eden Prairie. Minnesota.

Medición del ángulo de contacto

25 Se realizaron mediciones de ángulo de contacto de agua estática (SWCA) usando agua purificada y filtrada, disponible como OMNISOLV de EM Science de Gibbstown, Nueva Jersey. El analizador de ángulo de contacto usó un instrumento manual construido a medida equipado con un goniómetro-microscopio obtenido de Gaertner Scientific Corporation de Chicago, Illinois, montado en un dispositivo de posicionamiento horizontal, número de modelo UNISLIDE SERIES A2500 fabricado por Velmex, Inc. de Holcomb, Nueva York. Gotitas de agua de aproximadamente 0,5 microlitros (μ l) de volumen se dispensaron con una jeringa de 1 centímetro (cm^3) cúbico que tenía una aguja de punta plana, obtenida de Henke Sass Wolf GmbH, Tuttlinger, Alemania, usando un dedal, barril y husillo de micrómetro, N° de parte 263, de L. S. Starrett de Athol, Massachusetts. La punta de la aguja de la jeringa se aplanó usando papel de lija fino. La jeringa se montó en un soporte de doble brazo que después se bajó por medio de una manivela de tornillo para depositar la gota de agua en la muestra de ensayo que se encontraba en una plataforma ajustable. La gota fue retroiluminada a través de una pantalla de papel traslúcido con una lámpara pequeña. La nivelación del instrumento de ángulo de contacto se monitorizó con un nivel de ojo de buey circular, ajustable por medio de cuatro tornillos de nivelación. El ángulo de contacto se midió en gotas de agua sécil aproximadamente 30 segundos después de la deposición, y el valor dado es el promedio de las mediciones hechas en al menos tres gotas separadas en cada panel de prueba.

Mezcla de residuos de jabón

40 Se añadió jabón IVORY triturado (The Procter and Gamble Co. de Cincinnati, Ohio, 1,6 gramos) a agua del grifo caliente (192 gramos) en un primer recipiente y después se sonicó la mezcla durante 30 minutos a 60° C. A continuación, se añadió sebo artificial (1,2 gramos) y se sonicó la mezcla durante 10 minutos más. Se cargó un segundo recipiente con agua de grifo caliente (600 gramos), CLAIROL TOTALLY TWISTED HERBAL ESSENCE champú (The Procter and Gamble Co., 1,6 gramos), y CLAIROL COLOR ME HAPPY HERBAL ESSENCE acondicionador (The Procter and Gamble Co., 4,0 gramos), y después se agitó durante 15 segundos. Se añadió ácido oleico (1,6 gramos) a la solución de champú y después se agitó durante 15 segundos más. El contenido de 45 ambas soluciones se combinó entonces y se mezcló durante 2 horas más.

Ejemplo 1

50 Se mezcló manualmente NPS1 (1,992 gramos (g)) con 4,404 g de agua desionizada. Se preparó un lote maestro de una dispersión de poliuretano de 4,5 por ciento de sólidos mezclando manualmente hasta homogeneidad, 5,125 g de PU1 con 32,113 g de agua desionizada a 22° C. Se preparó una dispersión con una relación sílice:poliuretano de 9:1 mezclando manualmente a 22° C hasta homogeneidad, el NPS diluido con 0,787 g del PU1 de 4,5 por ciento de sólidos. A esto se añadió 2 gotas de HCl, y se agitó la mezcla. La dispersión se diluyó entonces hasta un contenido total de sólidos de 0,5 por ciento en peso con agua desionizada, y se midió el pH usando papel de pH.

Ejemplos 2-11

5 Usando un proceso análogo al descrito en el Ejemplo 1, se preparó un lote maestro de NPS1 de 5,32 por ciento de sólidos mezclando manualmente hasta homogeneidad 30,013 g de NPS1 con 66,014 g de agua desionizada a 22° C. Se combinaron alícuotas (aproximadamente 6,4 g cada una) del lote maestro de NPS1 de 5,32 por ciento de sólidos con cantidades adecuadas de dispersiones de poliuretano PU2 y PU5 - PU13 de 4,5 por ciento de sólidos. Como se indica en la Tabla 1, se añadieron gotas de HCl a estas mezclas después de lo que cada dispersión NPS:PU fue entonces diluida a un contenido total de sólidos entre 0,50 - 1,00 por ciento y una relación sílice:poliuretano de entre 9:1 a 7:3. Las composiciones de los Ejemplos 1 - 11 se dan en la Tabla 1 (a continuación).

Los Ejemplos 3, 4, 8 y 10 son ejemplos de referencia.

10

TABLA 1

EJEMPLO	DISPERSIÓN DE POLIURETANO	RELACIÓN SÍLICE/ URETANO	GOTAS DE HCL	SÓLIDOS TOTALES, por ciento	pH
1	PU1	9:1	2	0,50	2,5
2	PU2	8:2	1	0,75	4,0
3	PU5	9:1	0	0,50	8,5
4	PU6	7:3	0	0,50	8,5
5	PU7	7:3	2	0,50	3,0
6	PU8	8:2	1	0,75	4,0
7	PU9	8:2	1	0,75	4,0
8	PU10	7:3	0	1,00	9,5
9	PU11	9:1	2	1,00	2,0
10	PU12	9:1	0	1,00	9,0
11	PU13	7:3	2	1,00	2,5

15 Se pulverizaron trozos de una pulgada por dos pulgadas (2,54 por 5,08 centímetros (cm)) de paneles de prueba de aluminio TP1, TP2 y TP3 con etanol y se restregaron hasta la sequedad antes de aplicar las dispersiones de prueba. En el proceso de recubrimiento, se puso una sola gota de cada dispersión de prueba sobre el panel de prueba y después se restregó a lo largo del eje del panel usando varios movimientos con una almohadilla rectangular grande de espuma, tipo CRITICAL SWAB, N° de catálogo 89022-984 de VWR Scientific de West Chester, Pensilvania. Los trozos de panel se colocaron horizontalmente y se secaron a 22° C durante 24 horas. Se midieron entonces los ángulos de contacto de agua estática (SWCA) en cada una de tres gotas separadas uniformemente espaciadas a lo largo del eje largo de cada trozo. Se sometieron entonces los trozos a dos ciclos de abrasión de esponja usando un probador BYK-Gardner Abrasion Tester, obtenido de BYK-Gardner Company de Columbia, Maryland. Se midió de nuevo el SWCA, después de lo cual se sometió a los trozos a otros 8 ciclos de abrasión después de lo cual se midió de nuevo el SWCA. Los resultados, presentados como el promedio (MED) de todos los trozos de prueba y con la desviación estándar (DE), se presentan en la Tabla 2 (a continuación).

20

TABLA 2

EJEMPLO	SWCA (Grados)		
	INICIAL (MED/DE)	DESPUÉS DE 2 CICLOS DE ABRASIÓN (MED/DE)	DESPUÉS DE 10 CICLOS DE ABRASIÓN (MED/DE)
1	6,8/8,6	15,9/7,5	23,5/8,5
2	64,5/11,8	57,5/15,9	59,3/4,6
3	63,5/8,2	62,6/7,1	54,8/9,5
4	71,6/2,2	64,3/7,0	54,9/11,9
5	58,5/10,6	53,5/13,4	51,9/6,8
6	30,4/24,1	41,2/16,7	40,9/13,8
7	30,3/22,5	42,9/22,1	42,1/13,5

ES 2 461 169 T3

8	69,7/2,6	60,5/10,9	57,5/5,8
9	3,4/4,9	14,6/5,4	21,1/6,1
10	63,6/6,3	66,3/3,2	63,5/7,3
11	48,0/4,3	50,9/7,8	56,3/9,7

Ejemplos 12-15 y ejemplos comparativos A-B

5 Se mezcló manualmente NPS1 2,069 gramos (g) con 4,226 g de agua desionizada. A esto se añadieron 0,655 g de una solución acuosa de PU1 de 5,0 por ciento de sólidos, y la dispersión se mezcló manualmente a 22° C hasta la homogeneidad. Se añadió una gota de HCl y la dispersión se mezcló de nuevo manualmente hasta la homogeneidad. Se registró un pH de 3 usando papel de pH. De esta dispersión, se diluyeron 0,5 g con 2,5081 g de agua desionizada para proporcionar una solución de prueba que tenía una concentración total de sólidos de 0,885 por ciento. Esta solución de prueba se aplicó entonces a una mitad de los paneles de prueba TP3 y TP4, que medía 3 pulgadas por 4 pulgadas (7,62 por 10,16 cm), usando un limpiador libre de pelusa, tipo KIM-WIPE EX-L, de Kimberly-Clark Corp. de Roswell, Georgia. Los paneles se secaron a 22° C, y después se unieron al lado posterior inferior de un vehículo. Después de conducir el vehículo durante 30 días, se realizaron mediciones del brillo en los paneles de prueba usando un medidor de brillo, modelo MICRO TRIGLOSS, de BYK-Gardner Company de Columbia, Maryland. Los resultados se describen en la tabla 3 siguiente.

TABLA 3

EJEMPLO	PANEL DE PRUEBA	TRATADO	NÚMERO DE DÍAS	BRILLO A 60 GRADOS	BRILLO A 85 GRADOS
Ejemplo Comparativo A	TP3	No	0	91,3	98,4
12	TP3	No	30	72,5	59,4
13	TP3	Sí	30	78,8	76,4
Ejemplo Comparativo B	TP4	No	0	93,0	99,0
14	TP4	No	30	74,3	61,3
15	TP4	Sí	30	80,0	69,7

Ejemplo 16

15 NPS1 (9,998 g) se mezcló con 21,992 g de agua desionizada en una botella de plástico. A esto se añadieron 3,939 g de una solución acuosa de PU1 de 4,5 por ciento de sólidos, y la dispersión se mezcló manualmente a 22° C hasta la homogeneidad. Se añadieron diez gotas de HCl, y la dispersión se mezcló de nuevo manualmente hasta la homogeneidad. Se registró un pH de entre 1 y 1,5 usando papel de pH. De esta dispersión, se diluyeron 9,997 g con 40,002 g de agua desionizada para proporcionar una solución de prueba que tenía una concentración total de sólidos de 0,885 por ciento. Se registró un pH de 1,5 usando papel de pH. Se aplicó la dispersión a la capota del lado del conductor de un vehículo usando un paño de poliéster/rayón, obtenido de Daego Company, Ltd. de Corea del Sur. A la capota del lado del pasajero se le aplicó un material comparable, 3M PERFORMANCE FINISH, de 3M Company de St. Paul, Minnesota, usando una bayeta de todo propósito de microfibra de 3M. Después de 33 días de conducción se lavó la capota con agua usando una manga de riego pulverizadora y se dejó secar a 22° C, sin frotar. 25 Las mediciones del brillo antes y después se presentan en la Tabla 4 (a continuación).

TABLA 4

SECCIÓN DE LA CAPOTA	TRATADA	NÚMERO DE DÍAS	BRILLO A 60 GRADOS, (MED/DE)	BRILLO A 85 GRADOS, (MED/DE)
Lado del Pasajero	No	0	88,4/1,1	98,6/2,0
Lado del Pasajero	Material comparable	0	87,6/1,2	98,8/1,5
Lado del Pasajero	Material comparable	33	73,5/3,2	73,8/3,0
Lado del conductor	No	0	89,7/1,3	99,2/1,2
Lado del conductor	Ejemplo 16	0	84,3/1,1	99,4/1,2
Lado del conductor	Ejemplo 16	33	80,2/1,9	91,9/1,5

Ejemplos 17-26

5 Se preparó un lote maestro de una dispersión NPS1 de 5,33 por ciento de sólidos mezclando manualmente hasta homogeneidad, 31,049 g de NPS1 con 63,389 g de agua desionizada a 22° C. Se hicieron dispersiones de poliuretano PU2 y PU5 - PU11 que contenían 5 por ciento de sólidos diluyendo las dispersiones tal cual recibidas con la cantidad apropiada de agua desionizada. Se mezclaron entonces aproximadamente 0,65 g de los poliuretanos diluidos con aproximadamente 6,3 g del lote maestro de NPS1 de 5,33 por ciento de sólidos para proporcionar una mezcla que tenía un contenido total de sólidos del 5,25 por ciento. Se añadió una gota de HCl a cada una de estas dispersiones de nano partículas de sílice-poliuretano y se registró el pH usando papel de pH. Se midieron los ángulos de contacto de estos ejemplos en paneles de prueba de TP2 de una pulgada por dos pulgadas (2,54 cm por 5,08 cm) que se habían recubierto restregando dos gotas aplicadas de cada recubrimiento usando limpiadores KIM-WIPE EX-L. Las dispersiones se diluyeron entonces a 2,5 por ciento de sólidos y se recubrieron paneles de prueba adicionales. Se midieron de nuevo los ángulos de contacto. Los resultados se describen en la tabla 5 siguiente.

El Ejemplo 21 es un Ejemplo de Referencia

15 TABLA 5

EJEMPLO	PU	5,3 POR CIENTO DE SÓLIDOS TOTALES		2,5 POR CIENTO DE SÓLIDOS TOTALES	
		pH	ÁNGULO DE CONTACTO DE AGUA ESTÁTICA	pH	ÁNGULO DE CONTACTO DE AGUA ESTÁTICA
17	PU2	1,5-2	39,3	2	47,3
18	PU5	2,5	17,3	4	16,8
19	PU6	2	7,9	2,5	12,5
8	PU7	2	5,7	2	10,9
21	PU8	2	21,5	5,5	26,9
22	PU9	2	6,9	2,5	15,7
23	PU10	2	4,1	2	8,6
24	PU11	1,5-2	19,3	2	26,2
25	PU12	2	3,9	2	0
26	PU13	2	19,1	2,5	20,8

Ejemplo 27

20 Se mezclaron 9,042 g de la dispersión NPS1 de 5,33 por ciento de sólidos con 1,010 gramos de PU8 de 5 por ciento de sólidos. Se aplicó una gota de esta mezcla a un panel de prueba de aluminio TP3 de una pulgada por dos pulgadas (2,54 por 5,08 cm) y se extendió usando un limpiador KIM-WIPE EX-L. La gota formó gotitas en la superficie y no mojó el trozo de prueba. La mezcla se acidificó después a un pH de 2,5, medido con papel de pH, usando una solución de ácido oxálico con 6,65 por ciento de sólidos. Una gota de la mezcla acidulada se extendió fácilmente en un segundo trozo de TP3 usando un limpiador KIM-WIPE EX-L. Se determinó que el promedio del ángulo de contacto de agua estática del trozo recubierto fue de 23,0 grados.

Ejemplos 101-109 y ejemplo comparativo C

25 Se prepararon dispersiones acuosas de PU1, NPS1, NPS2 y NPS3 de cinco por ciento de sólidos y después se mezclaron para proporcionar relaciones de sílice:poliuretano de 9:1, 8:2. Se ajustó entonces el pH gota a gota con HCl (1,0 N). Se obtuvo el tamaño de las partículas (Z-promedio) y el índice de polidispersión (PDI) con un instrumento de dispersión dinámica de la luz (DLS) modelo MALVERN ZETASIZER NANO ZS Series de Malvern Instruments Ltd. de Worcestershire, Reino Unido. Las mediciones se realizaron en una cubeta de cuarzo (1 cm) asumiendo un índice de refracción del material (n = 1,47). Todas las muestras se midieron en agua (n = 1,33) a 25° C. Los resultados se describen en la tabla 6 siguiente.

TABLA 6

EJEMPLO	NPS	RELACIÓN SÍLICE: POLIURETANO	pH	PROMEDIO DE DIÁMETRO Z, nm	PDI
Ejemplo Comparativo C	Nada	PU1	8	41	0,26
101	NPS2	9:1	4,0	113	0,199
102	NPS2	8:2	3	638,1	0,501
103	NPS2	8:2	2,5	830	0,539 (HCl)
104	NPS1	9:1	3	201,0	0,265
105	NPS1	9:1	2,5	220	0,383 (HCl)
106	NPS1	8:2	3	1023	0,968 (HCl)
107	NPS3	9:1	4,0	102	0,293 (IEX)
108	NPS3	1:9	5	172,2	0,262 (HCl)
109	NPS3	8:2	5	1213	0,863

Ejemplos 110-113 y ejemplo comparativo D

- 5 Se prepararon cuatro dispersiones de NPS2 y PU1 con una relación sílice:poliuretano de 9:1 generalmente según el método descrito en el Ejemplo 101, y se ajustaron con HCl (1,0 N) a los valores de pH respectivos de 1,5, 2,5, 3,0 y 4,0. Los tamaños de partícula y valores de PDI se presentan en la Tabla 7. Una micrografía de electrón de transmisión (TEM) de la muestra de NPS2:PU1 9:1 (Ejemplo 112), mostrado en la Fig. 2, confirma la naturaleza de núcleo-cubierta de la partícula.

TABLA 7

EJEMPLO	pH	PROMEDIO DE DIÁMETRO Z, nm	PDI
Ejemplo Comparativo D	8,0	41	0,264
110	4,0	113	0,199
111	3	144,6	0,233
112	2,5	121,9	0,215
113	1,5	123	0,220

Ejemplos 114-117

- 10 Se preparó una columna de intercambio de iones catiónicos empaquetando una jeringa desechable de 5 mililitros (5 ml) con lana de vidrio, seguido de una resina de intercambio de iones disponible como AMBERLITE IR-120 PLUS(H) de Dow Chemical Co. El lecho de resina empaquetada se lavó entonces dos veces con 2 mililitros (ml) de agua desionizada. Se hicieron una serie de dispersiones de sílice (NPS2):poliuretano (PU1), que tenían relaciones de 9:1, 8:2, 7:3 y 6:4 generalmente según el método descrito en el Ejemplo 101. Una porción (10 g) de cada dispersión se
15 pasó repetidamente por la columna de intercambio de iones catiónicos hasta que se alcanzó un pH de 3,0. Los tamaños de las partículas de núcleo-cubierta resultantes y valores PDI se presentan en la Tabla 8 (a continuación).

TABLA 8

EJEMPLO	RELACIÓN SÍLICE: POLIURETANO	pH	PROMEDIO DE DIÁMETRO Z, nm	PDI
114	9:1	3,0	62,4	0,256
115	8:2	3,0	56,0	0,283
116	7:3	3,0	102,2	0,515
117	6:4	3,0	166,2	0,890

Ejemplos 118-121 y ejemplos comparativos E-F

5 Dispersiones de sílice:poliuretano (9: 1) de NPS1 o NSP2 con PU1, a una concentración de 5 por ciento de sólidos, se prepararon según el método descrito en el Ejemplo 102. Se ajustó el pH a 2,0 con HCl (1,0 N). Las dispersiones se aplicaron a paneles de prueba TP5 y TP6 usando un limpiador KIM-WIPE EX-L y se las dejó secar a 22° C durante 2 horas. Entonces los paneles de prueba fueron sumergidos en la mezcla de residuos de jabón, sacados y secados durante 15 minutos a 22° C. El proceso de inmersión se repitió tres veces más con cada panel, después de lo cual los paneles se aclararon en 600 ml de agua desionizada.

10 Entonces se sometió a las muestras a tres ciclos de aclarado con una corriente de agua a presión baja a una velocidad de 600 ml/minuto. Las muestras se secaron con una corriente de aire comprimido después de cada ciclo. Las superficies de las muestras fueron entonces examinadas visualmente para determinar si algún residuo de jabón permanecía después del aclarado. La limpieza de cada recubrimiento se evaluó visualmente en una escala de 1-5 como se define a continuación.

5: excelente (residuo de jabón totalmente eliminado)

4: muy buena (el residuo de jabón permaneció en menos del 2 por ciento del área de superficie)

15 3: buena (el residuo de jabón permaneció en menos del 5 por ciento del área de superficie)

2: corriente (el residuo de jabón permaneció en menos del 10 por ciento del área de superficie)

1: mala (el residuo de jabón permaneció en más del 15-20 por ciento del área de superficie)

Los resultados se describen en la tabla 9 siguiente.

TABLA 9

EJEMPLO	NPS	PANEL DE PRUEBA	EVALUACIÓN DE LA LIMPIEZA (1 ^{ER} CICLO)	EVALUACIÓN DE LA LIMPIEZA (2 ^{DO} CICLO)	EVALUACIÓN DE LA LIMPIEZA (3 ^{ER} CICLO)
118	NPS2	TP5	4,5	4,5	4,5
119	NPS1	TP5	4,5	4,5	4,5
120	NPS2	TP6	4,5	4,5	4,5
121	NPS1	TP6	4,5	4,5	4,5
Ejemplo Comparativo E	solo agua desionizada	TP5	1	1	1
Ejemplo Comparativo F	solo agua desionizada	TP6	1	1	1

20 Ejemplos 122-126 y ejemplo comparativo C

Se prepararon los Ejemplos 122-126 (muestras de 10 g) mezclando PU1 con NPS2 individualmente en las relaciones descritas en la Tabla 10. Las mezclas se acidularon hasta los valores de pH indicados en la Tabla 10 por intercambio de iones (IEX) o por adición de ácido.

25 Para el procedimiento IEX (Método A de acidulación), se empaquetó una jeringa desechable (5 ml) con lana de vidrio seguido de 1-2 cm³ de resina de intercambio de iones AMBERLITE IR-120 PLUS(H). El lecho de cuentas empaquetadas se aclaró con agua desionizada (porciones de 2 x 2 ml) antes de pasar muestras de 10 gramos de la dispersión de recubrimiento por las cuentas de resina hasta que se obtuvo el valor de pH deseado, requiriendo pases múltiples a veces. Se monitorizó el pH después de cada pase con papel de pH.

30 Alternativamente, la dispersión de recubrimiento se aciduló con H₃PO₄ (1,0 M) hasta el pH anotado mientras se mezclaba en una placa de agitación con un agitador magnético (Método B de acidulación).

35 Se prepararon muestras de prueba para la prueba del residuo de jabón recubriendo paneles de vidrio flotado (3 pulgadas x 6 pulgadas) (7,6 cm x 15,2 cm) con las soluciones del ejemplo usando un limpiador de papel KIM-WIPE EX-L. Antes del recubrimiento, se limpiaron los paneles de vidrio con una solución limpiadora (ALCONOX POWDERED PRECISION CLEANER de Alconox, Inc. de White Plains, Nueva York) disuelta en agua según direcciones del fabricante. Se dejó secar las muestras al aire durante un periodo mayor de 2 horas antes de realizar la prueba. Se aplicaron tres pulverizaciones de mezcla de residuo de jabón usando una botella pulverizadora para cada muestra. Se dejó que las muestras se secaran al aire durante 15 minutos antes de aplicar tres pulverizaciones

más. Este proceso se repitió hasta un total de tres aplicaciones antes de que las muestras se enjuagaran con agua desionizada (600 ml/min) y secaran para completar un ciclo. Se determinaron las evaluaciones de limpieza como en el Ejemplo 121, y se dan en la Tabla 10, en donde:

Método A = la mezcla se sometió a acidulación por resina IEX y se mantuvo a 25° C durante 5 días.

5 Método B = la mezcla se aciduló con H₃PO₄ (1,0 M) y se usó inmediatamente.

Método C = la mezcla se sometió a acidulación por resina IEX y se mantuvo a 48° C durante 12 días.

TABLA 10

EJEMPLO	PANEL DE PRUEBA	COMPOSICIÓN	MÉTODO DE ACIDULACIÓN	pH	EVALUACIÓN DE LA LIMPIEZA
122	TP7	5% (9:1)-NPS2/PU1	A	4	3
123	TP7	5% (9:1)-NPS2/PU1	A	4,5	3
124	TP7	5% (9:1)-NPS2/PU1	B	4	3
50	TP7	5% (9:1)-NPS2/PU1	C	4,5	3
126	TP7	5% (9:1)-NPS2/PU1	A	4	2,5
Ejemplo Comparativo G		agua desionizada	-	-	1

Ejemplos 127-130 de la tabla 11 y ejemplos comparativos H-J

10 Para evaluar el efecto del envejecimiento en la limpieza se prepararon y probaron las soluciones de muestra 127 a 130 (10 g) de la Tabla 11 de la misma forma descrita en la Tabla 10 (anteriormente), pero envejecidas durante periodos de tiempo mostrados en la Tabla 11 (a continuación), en donde:

Método A = la mezcla se sometió a acidulación por resina IEX y se mantuvo a 25° C durante 5 días.

Método B = la mezcla se aciduló con H₃PO₄ (1,0 M) y se usó inmediatamente.

Método C = la mezcla se sometió a acidulación por resina IEX y se mantuvo a 48° C durante 12 días.

15

TABLA 11

EJEMPLO	COMPOSICIÓN	MÉTODO DE ACIDULACIÓN	pH	EVALUACIÓN DE LA LIMPIEZA
127	5% (9:1)-NPS2/PU1	A	4	3,5
128	5% (9:1)-NPS2/PU1	C	5	3,5
129	5% (9:1)-NPS2/PU1	B	4	3,5
130	5% (9:1)-NPS2/PU1	C	4,5	3,0
Ejemplo Comparativo H	agua desionizada	-	-	1

Ejemplos 134-159 de las tablas 12 a 16 y ejemplos comparativos H-J

20 Se prepararon las composiciones y se probaron en general según el método del Ejemplo 118 como se indica en las Tablas 12 - 16 a continuación. En las Tablas 12 - 15, se realizaron mediciones de los ángulos de contacto de agua estática en las muestras recubiertas secas usando agua desionizada como se recibió filtrada a través de un sistema de filtración obtenido de Millipore Corporation de Billerica, Massachusetts en un analizador de ángulo de contacto de video disponible con el número de producto VCA-2500XE de AST Products de Billerica, Massachusetts. Los valores publicados son los promedios de las mediciones en al menos tres gotas medidas en los lados derecho e izquierdo

ES 2 461 169 T3

de las gotas. Los volúmenes de las gotas fueron de un microlitro en las mediciones estáticas. En las Tablas 12-15 (a continuación), se ajustó el pH usando 0,1 N HCl.

Los Ejemplos 139, 140, 141, 158 y 159 son ejemplos de referencia.

TABLA 12

EJEMPLO	COMPOSICIÓN	pH	ÁNGULO DE CONTACTO (INICIAL)	ÁNGULO DE CONTACTO (1 ^{ER} CICLO)	ÁNGULO DE CONTACTO (2 ^{DO} CICLO)	ÁNGULO DE CONTACTO (3 ^{ER} CICLO)	EVALUACIÓN DE LA LIMPIEZA 3 ^{ER} CICLO
127	5%-(9:1)-NPS2/PU1	2	9,2	23,0	32,6	33,8	3,5
128	5%-(9:1)-NPS2/PU3	5	24,2	33,4	40,0	39,6	3,5
129	5%-(9:1)-NPS2/PU14	5	14,6	29,4	36,8	35,9	3,5
130	5%-(9:1)-NPS2/PU14	5	12,7	24,8	34,2	37,3	4,0
131	5%-(9:1)-NPS2/PU14	5	19,1	23,7	38,0	38,1	4
132	5%-(9:1)-NPS2/PU1	5	7,2	17,3	20,2	24,8	4,5
133	5%-(9:1)-NPS2/PU1	5	6,4	19,8	26,1	53,8	3,5
134	5%-(9:1)-NPS2/PU1	5	11,5	16,8	20,8	29,1	2,5
Ejemplo Comparativo H	agua desionizada		16,0	55,4	66,3	70,3	1

5

TABLA 13

EJEMPLO	COMPOSICIÓN	pH	ÁNGULO DE CONTACTO (INICIAL)	ÁNGULO DE CONTACTO (1 ^{ER} CICLO)	ÁNGULO DE CONTACTO (2 ^{DO} CICLO)	ÁNGULO DE CONTACTO (3 ^{ER} CICLO)	EVALUACIÓN DE LA LIMPIEZA 3 ^{ER} CICLO
135	5%-(95:5)-NPS2/PU1	5	8	31	34	38	3,5
136	5%-(9:1)-NPS2/PU1	2	9,2	23,0	32,6	33,8	3,5
137	5%-(85:15)-NPS2/PU1	5	11	25	27	32	3,5
138	5%-(70:30)-NPS2/PU1	5	13	26	28	29	3,5
139	5%-(60:40)-NPS2/PU1	5,5	21	28	32	50	2,5
Ejemplo Comparativo H	agua desionizada		16	55	66	70	1

TABLA 13

EJEMPLO	COMPOSICIÓN	pH	ÁNGULO DE CONTACTO (INICIAL)	ÁNGULO DE CONTACTO (1 ^{ER} CICLO)	ÁNGULO DE CONTACTO (2 ^{DO} CICLO)	ÁNGULO DE CONTACTO (3 ^{ER} CICLO)	EVALUACIÓN DE LA LIMPIEZA 3 ^{ER} CICLO
140	5%-(9:1)-NPS2/PU1	10	46	58	61	63	3
141	5%-(9:1)-NPS2/PU1	8	21	33	32	36	3
142	5%-(9:1)-NPS2/PU1	5	22	28	33	33	3
143	5%-(9:1)-NPS2/PU1	3	10	24	30	34	3,5
144	5%-(9:1)-NPS2/PU1	1,5	10	26	30	38	3,5
Ejemplo Comparativo H	agua desionizada		16	55	66	70	1

TABLA 15

EJEMPLO	COMPOSICIÓN	pH	ÁNGULO DE CONTACTO (INICIAL)	ÁNGULO DE CONTACTO (1 ^{ER} CICLO)	ÁNGULO DE CONTACTO (2 ^{DO} CICLO)	ÁNGULO DE CONTACTO (3 ^{ER} CICLO)	EVALUACIÓN DE LA LIMPIEZA 3 ^{ER} CICLO
145	5%-(9:1)-1115/R960	2	15	26	32	41	3,5
146	5%-(9:1)-1115/PS, PS1	2	13	33	37	42	3,0
147	5%-(9:1)-1115/A-PA2	2	10	33	42	51	3,5
148	5%-(9:1)-1115/A-PA1	2	10	33	45	45	3,0
149	5%-(9:1)-1115/PA3	2	23	39	43	50	3,5
150	5%-(9:1)-1115/R2180	2	15	37	42	42	4,0
151	5%-(9:1)-1115/R967	2	12	33	35	40	4,0
Ejemplo Comparativo H	agua desionizada		16	55	66	70	1

TABLA 16

EJEMPLO	SUSTRATO	COMPOSICIÓN	pH	EVALUACIÓN DE LA LIMPIEZA
152	TP5	5%-(9:1)-1115/R960	2	5
153	TP6	5%-(9:1)-1115/R960	2	5
154	TP5	5%-(7:3)-1115/R960	5	5
155	TP6	5%-(7:3)-1115/R960	5	5
156	TP5	5%-(9:1)-2326/R960	1,5	5
157	TP6	5%-(9:1)-2326/R960	1,5	5
158	TP5	5%-(4:1)-ST-UP/R960	6	2
159	TP6	5%-(4:1)-ST-UP/R960	6	3
Ejemplo Comparativo I	TP5	agua desionizada		1
Ejemplo Comparativo J	TP6	agua desionizada		1

Ejemplos 160-169

5 Se empaquetó una jeringa desechable (5 ml) con lana de vidrio seguido de resina de intercambio iónico. El lecho de cuentas empaquetadas se lavó con agua desionizada (2 x 2 ml) antes de pasar 10 g de una solución de una composición a través de las cuentas de resina hasta el pH apuntado (denotado IEX en la Tabla 17).
 10 Alternativamente, se prepararon composiciones por combinación de los componentes individuales y se acidularon con HCl (1,0 N) mientras se mezclaban en una placa de agitación con un agitador magnético (denotado HCl en la Tabla 17). Las muestras se monitorizaron periódicamente durante el almacenaje a temperatura ambiente en cuanto a su estabilidad o gelificación. En la Tabla 17 (a continuación), S significa de fácil fluidez, G significa gelificado, y T significa espesor espesado.

Los ejemplos 166 y 167 son ejemplos de referencia.

TABLA 17

EJEMPLO	COMPOSICIÓN	MÉTODO DE ACIDULACIÓN	pH	ASPECTO	
				INICIAL	13 DÍAS
160	5% (90:10)-NPS2/PU1	IEX	3	S	S
161	5% (80:20)-NPS2/PU1	IEX	3	S	S
162	5% (70:30)-NPS2/PU1	IEX	3	S	S
163	5% (60:40)-NPS2/PU1	IEX	3	S	S
164	5% (50:50)-NPS2/PU1	IEX	3	S	S
165	5% (50:50)-NPS2/PU1	HCl	5	G	-
166	5% (50:50)-NPS2/PU1	HCl	5,5	T	G
167	5% (50:50)-NPS2/PU1	HCl	6	S	G
168	10% (90:10)-NPS3/PU1	IEX	4	S	S
169	10% (90:10)-NPS3/PU1	HCl	4	T	G

15 Diversas modificaciones y alteraciones de esta invención pueden hacerse por expertos en la técnica sin apartarse del ámbito de las reivindicaciones, y se debe entender que este documento no ha de limitarse indebidamente a las formas de realización ilustrativas expuestas en este documento.

REIVINDICACIONES

1. Una composición que comprende:
una fase líquida continua acuosa; y
las partículas de núcleo-cubierta dispersas en la fase líquida continua acuosa, cada partícula de núcleo-cubierta comprende un núcleo de polímero rodeado de una cubierta que consiste esencialmente de partículas de sílice esféricas no porosas dispuestas sobre el polímero del núcleo, en donde las partículas de sílice no porosas esféricas tienen un diámetro de partícula promedio en volumen de 60 nanómetros o menos, y
en donde la composición tiene un valor de pH de menos de 5.
2. La composición de la reivindicación 1, en donde el núcleo de polímero comprende al menos un polímero, y en donde la relación de peso de la cantidad total de las partículas de sílice no porosas esféricas en la composición a la cantidad total del al menos un polímero en la composición está en el intervalo de 85:15 a 95:5.
3. La composición de la reivindicación 1 o 2, en donde el núcleo de polímero comprende un polímero termoplástico que forma película.
4. La composición de la reivindicación 3 o 4, en donde el polímero termoplástico que forma película comprende un segmento de poliuretano.
5. La composición de cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, en donde la composición comprende además un tensioactivo.
6. La composición de cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, en donde la composición está libre de partículas de sílice aciculares.
7. Un método para hacer un artículo, el método comprende aplicar la composición de cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6 a una superficie de un sustrato.
8. El método de la reivindicación 7, en donde la superficie comprende al menos uno de vidrio, metal, fibra de vidrio, o cerámica.
9. El método de la reivindicación 7, en donde el sustrato se selecciona del grupo que consiste en los alrededores de las duchas, bañeras, lavabos, fregaderos, grifos, ventanas, y espejos.
10. El método de la reivindicación 7, en donde el sustrato comprende una superficie pintada o una superficie con una capa transparente.
11. Un artículo obtenible por el método de cualquiera de las reivindicaciones 7 a 10.
12. Un método que comprende:
combinar una primera dispersión acuosa que comprende partículas de sílice esféricas no porosas y partículas de una segunda dispersión acuosa que comprende partículas de polímero para proporcionar una dispersión alcalina que tiene un valor de pH mayor de 7; y
acidular gradualmente la dispersión alcalina de tal manera que una porción importante de las partículas de polímero se convierten en partículas de núcleo-cubierta, proporcionando así una dispersión de partículas de núcleo-cubierta, cada partícula de núcleo-cubierta comprende un núcleo de polímero rodeado de una envoltura que consiste esencialmente en partículas de sílice esféricas no porosas dispuestas sobre el núcleo del polímero, en donde las partículas de sílice esféricas no porosas tienen un diámetro de partícula medio en volumen de 60 nanómetros o menos;
en donde la dispersión de partículas de núcleo-cubierta tiene un valor de pH menor de 5.
13. El método de la reivindicación 12, en donde la dispersión de partículas núcleo-cubierta contiene menos del 0,1 por ciento en peso de partículas de sílice aciculares basado en el peso total de la dispersión de partículas núcleo-cubierta.
14. El método de la reivindicación 12, en donde la dispersión de partículas de núcleo-cubierta está libre de partículas de sílice aciculares.
15. El método de cualquiera de las reivindicaciones 12 a 14, que comprende además poner en contacto la dispersión de partículas de núcleo-cubierta con una resina de intercambio de iones protonada.

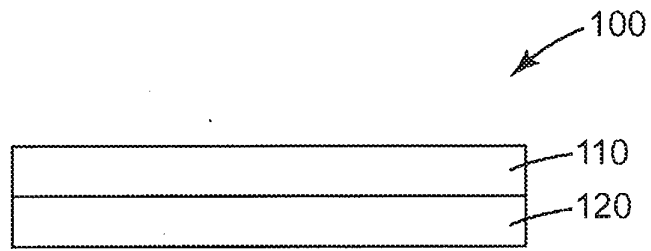


Fig. 1

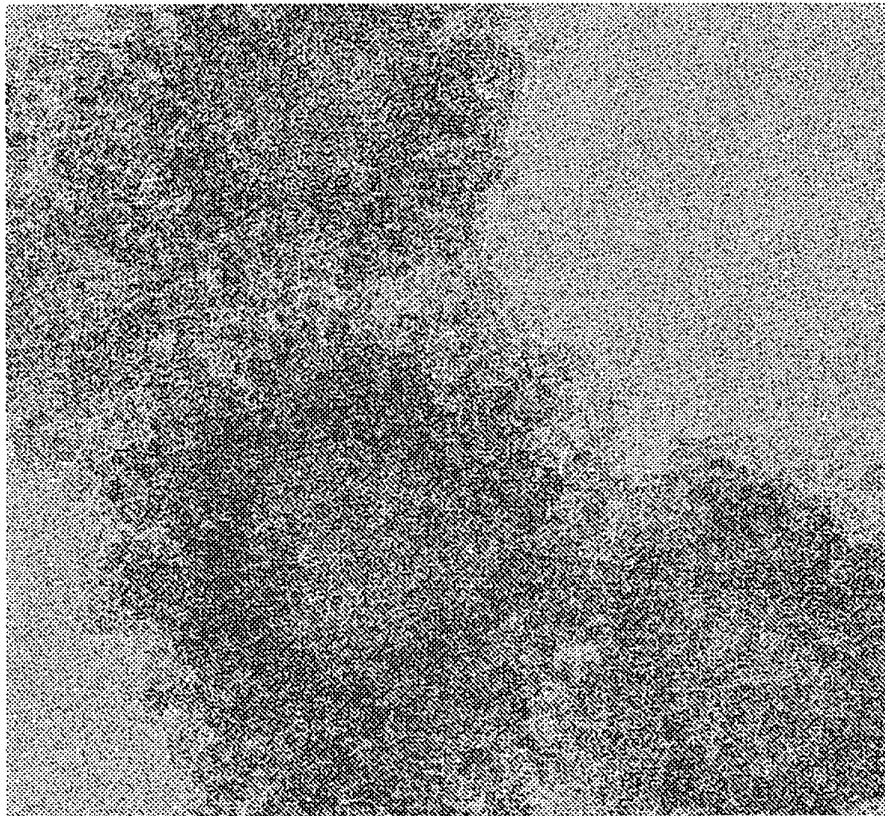


Fig. 2

20 nm