

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 479 015**

51 Int. Cl.:

**C09D 157/00** (2006.01)

**C09D 157/12** (2006.01)

**C09D 139/06** (2006.01)

**C09D 133/06** (2006.01)

**C09D 133/26** (2006.01)

**B05D 7/24** (2006.01)

**C09D 151/00** (2006.01)

**C09D 153/00** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **23.07.2002 E 02746139 (1)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **07.05.2014 EP 1428860**

54 Título: **Composición de revestimiento antiempañamiento y artículo revestido con la misma**

30 Prioridad:

**24.07.2001 JP 2001222427**

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

**23.07.2014**

73 Titular/es:

**NOF CORPORATION (100.0%)  
20-3, EBISU 4-CHOME, SHIBUYA-KU  
TOKYO 150-0013, JP**

72 Inventor/es:

**TAKIZUKA, NORIKAZU;  
HARATA, EIJI y  
SUGIURA, MASATO**

74 Agente/Representante:

**VALLEJO LÓPEZ, Juan Pedro**

**ES 2 479 015 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 revestimiento antiempañamiento y artículo revestido con la misma

**5 Campo técnico**

La presente invención se refiere a una composición de pintura antiempañamiento curada por calor. Más específicamente, se refiere a una composición de pintura antiempañamiento para formar una película de revestimiento antiempañamiento sobre la superficie de un material plástico transparente o un material de vidrio, y a una sustancia de revestimiento con la película de revestimiento antiempañamiento formada.

**Técnica anterior**

Una composición de agente antiempañamiento curable por calor convencional usando un copolímero aleatorio tiene una propiedad de adhesión insuficiente con respecto a un material base de plástico o vidrio.

El documento EP 0444864 describe una composición de agente antiempañamiento de curado ultravioleta para conferir propiedades antiempañamiento a diversos materiales de moldeo de plástico, películas y a procesos para formar una película de revestimiento antiempañamiento usando los mismos.

La presente invención desvela una composición de agente antiempañamiento curable por calor con una propiedad de adhesión mejorada en las Publicaciones de Patente Japonesa abiertas a inspección pública N° Hei 6-212146 y Hei 6-107967. En el caso de formarse una película de revestimiento con la composición de agente antiempañamiento, para obtener una película de revestimiento endurecida con buen rendimiento, se requieren condiciones de proceso estrictas de alta temperatura de 120 °C o mayor y un tiempo de endurecimiento de 30 minutos o mayor. Puesto que la película de revestimiento obtenida está provista de la propiedad hidrófila sobre la superficie de la película de revestimiento mediante una parte de polímero hidrófilo en un copolímero de bloques o injertado y, al mismo tiempo, la propiedad de adhesión con respecto al material base puede proporcionarse mediante una parte de polímero hidrófobo, esta es excelente en términos tanto de la propiedad hidrófila como de la propiedad de adhesión. Adicionalmente, puesto que un tensioactivo contenido en la película de revestimiento reduce la tensión superficial de las gotas de agua adheridas sobre la superficie de la película de revestimiento para formar una película de agua con las gotas de agua adheridas, la película de revestimiento tiene una excelente propiedad antiempañamiento.

Recientemente, para conservación de la energía y mejora de la productividad en el equipo de revestimiento, son importantes la reducción de la temperatura de secado para una composición de agente antiempañamiento y la reducción del tiempo de secado. Por lo tanto, reduciendo la temperatura de endurecimiento de la composición de agente antiempañamiento curable por calor o reduciendo el tiempo de endurecimiento, la composición puede endurecerse insuficientemente, de manera que surge el problema de que se reduce la resistencia al agua de la película de revestimiento.

Añadiendo un catalizador de endurecimiento ácido usado en una pintura curable por calor, tal como una pintura de melamina acrílica o una pintura de melamina de alquido, en la composición de agente antiempañamiento curable por calor, puede conseguirse la reducción de la temperatura de endurecimiento y la reducción del tiempo de endurecimiento. Sin embargo, en el momento en el que se forma la película acuosa sobre la superficie de la película de revestimiento antiempañamiento después del endurecimiento y el agua se va reduciendo hasta secarse, surge un problema en términos del aspecto externo en tanto que las trazas de agua corriente se consideran como contaminación.

En el caso de que la película de revestimiento antiempañamiento se forme, por ejemplo, sobre la superficie interna de una cubierta para un contador o un plafón, es difícil limpiar la contaminación de las trazas de agua corriente debido a la estructura del contador o el plafón. Por lo tanto, se requiere una película de revestimiento antiempañamiento sin el riesgo de generar trazas de agua corriente.

**55 Divulgación de la invención**

Por consiguiente, un objetivo de la presente invención es proporcionar una composición de pintura antiempañamiento curada por calor y una sustancia revestida con la misma, endurecida a baja temperatura en un corto tiempo, que tiene una excelente propiedad antiempañamiento y propiedad de adhesión sin que sean visibles trazas de agua corriente.

Para conseguir el objetivo anterior, la presente invención proporciona una composición de pintura antiempañamiento como se ha descrito en las reivindicaciones que incluye un copolímero que contiene una parte de polímero hidrófilo formado a partir de un monómero de vinilo soluble en agua y un monómero de vinilo reticulable que tiene un grupo funcional de reticulación y una parte de polímero hidrófobo formado a partir de un monómero de vinilo no soluble en agua; y un alquilfosfato ácido que funciona como un catalizador de endurecimiento ácido.

La presente invención proporciona también una sustancia revestida que tiene una película de revestimiento antiempañamiento formada mediante la composición de pintura antiempañamiento sobre la superficie de la misma.

5 La presente invención proporciona además un método para formar una película de revestimiento antiempañamiento sobre una superficie como se describe en las reivindicaciones 16-17. El método incluye preparar una composición de pintura antiempañamiento que contiene un copolímero que comprende una parte de polímero hidrófilo formado a partir de un monómero de vinilo reticulable que tiene un grupo funcional de reticulación y un monómero de vinilo soluble en agua, y una parte de polímero hidrófobo formado a partir de un monómero de vinilo no soluble en agua, y un alquilfosfato ácido que funciona como un catalizador de endurecimiento ácido; formar una película de  
10 revestimiento revistiendo la composición de pintura antiempañamiento sobre la superficie; secar la película de revestimiento; y calentar y endurecer la película de revestimiento.

### Mejor modo para realizar la invención

15 En esta memoria descriptiva, (met)acrílico denota tanto acrílico como metacrílico.

Una composición de pintura antiempañamiento de la presente invención contiene un alquilfosfato ácido (éster), y un copolímero de bloques o injertado. En primer lugar, se explicará el copolímero de bloques o injertado. El copolímero de bloques o injertado comprende una parte de polímero hidrófilo con un monómero de vinilo reticulable que tiene un  
20 grupo funcional de reticulación y un monómero de vinilo soluble en agua, y una parte de polímero hidrófobo con un monómero de vinilo no soluble en agua.

Se explicará la parte de polímero hidrófilo que comprende el copolímero de bloques o injertado. Como el componente de monómero de vinilo soluble en agua formado en la parte de polímero hidrófilo pueden estar  
25 presentes, por ejemplo, monómeros de vinilo que contienen un átomo de nitrógeno tales como amida (met)acrílica, amida N-metil (met)acrílica, amida N,N-dimetil (met)acrílica, amida N-etil (met)acrílica, amida N,N-dietil (met)acrílica, amida N-n-propil (met)acrílica, amida N-isopropil (met)acrílica, amida N,N'-dimetilaminoetil (met)acrílica, amida N,N'-dimetilaminopropil (met)acrílica, amida dicetona (met)acrílica, N-(met)acriloil piperidina, N-(met)acriloil morfolina, N-vinil-2-pirrolidona y 4-vinil piridina; monómeros de vinilo que contienen un grupo ácido carboxílico tales como ácido (met)acrílico, ácido itacónico y ácido crotónico, sales de amonio, sales de amina orgánicas y sales de metal alcalino de las mismas; monómeros de vinilo que contienen un ácido sulfónico tales como ácido estireno sulfónico, ácido vinil sulfónico, amida 2-acrílica del ácido 2-metil sulfónico, (met)acrilato de 2-sulfoetilo y (met)acrilato de 3-sulfopropilo, sales de amonio, sales de amina orgánica y sales de metal alcalino de los mismos; monómeros de vinilo que  
30 contienen un grupo alcoxi alquilenglicol tales como (met)acrilato de metoxipolietilenglicol (en este caso, el número de óxidos de etileno es preferentemente de 1 a 10), y (met)acrilato de metoxipolipropilenglicol (en este caso, el número de óxidos de propileno es preferentemente de 1 a 10). Se usan uno o más de los mismos.

Entre estos monómeros de vinilo solubles en agua, en vista de la mejora de la propiedad antiempañamiento de la película de revestimiento, pueden usarse preferentemente monómeros de vinilo que contienen un átomo de  
40 nitrógeno tales como amida N,N-dimetil (met)acrílica, amida N,N'-dimetil aminoetil (met)acrílica, N-(met)acriloil morfolina, y N-vinil-2-pirrolidona.

La relación del monómero de vinilo soluble en agua que comprende la parte de polímero hidrófilo, es decir, la relación de la parte de polímero formado a partir del monómero de vinilo soluble en la parte de polímero hidrófilo preferentemente es del 70 al 99 % en peso. En el caso de que sea menor del 70 % en peso, la propiedad antiempañamiento se reduce y, en el caso de que sea mayor del 99 % en peso, la resistencia al agua de la película de revestimiento tiende a reducirse debido a una disminución en el grado de reticulación de la película de revestimiento.

50 La relación del monómero de vinilo que contiene un átomo de nitrógeno en el monómero de vinilo soluble en agua preferentemente es del 10 al 100 % en peso. En el caso de que la relación del monómero de vinilo que contiene un átomo de nitrógeno sea menor del 10 % en peso, la propiedad antiempañamiento de la película de revestimiento que se obtendrá tiende a reducirse. Para mejorar adicionalmente la propiedad antiempañamiento de la película de revestimiento, la relación del monómero de vinilo que contiene un átomo de nitrógeno en el monómero de vinilo soluble en agua es particularmente preferentemente del 20 al 100 % en peso.

El componente de monómero de vinilo reticulable usado para formar la parte de polímero hidrófilo del copolímero de bloques o injertado tiene un grupo funcional de reticulación que contribuye a la siguiente reacción de condensación térmica. La reacción de condensación térmica es una reacción de reticulación basada en la reacción de condensación de deshidratación entre los grupos N-metilol, una reacción de reticulación basada en la reacción de condensación del antialcohol entre un grupo N-metilol y un grupo N-alcoxi metilol, una reacción de reticulación basada en la reacción de condensación de deshidratación entre un grupo N-metilol y un grupo hidroxilo o una reacción de reticulación basada en la reacción de condensación de antialcohol entre un grupo N-alcoxi metilol y un grupo hidroxilo.

65

Como el componente de monómero de vinilo reticulable, por ejemplo, se usan monómeros de vinilo que contienen el grupo N-metilol o el grupo N-alcoxi metilol tales como amida N-metilol (met)acrílica, amida N-metoxi metilol (met)acrílica y amida N-butoxi metilol (met)acrílica. Estas pueden usarse en solitario o en una combinación de dos o más.

5 La amida N-metilol (met)acrílica y la amida N-alcoxi metilol (met)acrílica son particularmente preferibles en términos de la propiedad de endurecimiento a baja temperatura y la reducción del tiempo de endurecimiento.

10 La relación del monómero de vinilo que tiene un grupo funcional de reticulación que comprende la parte de polímero hidrófila en el monómero, es decir, la relación de la parte de polímero formado a partir del monómero de vinilo que tiene el grupo funcional de reticulación es preferentemente del 1 al 30 % en peso. En el caso de que la relación del monómero de vinilo que tiene el grupo funcional de reticulación sea menor del 1 % en peso, la resistencia al agua de la película de revestimiento se reduce debido a una disminución en el grado de reticulación de la película de revestimiento obtenida y, en el caso de que sea mayor del 30 % en peso, la propiedad de adhesión de la película de revestimiento tiende a reducirse.

20 Para satisfacer suficientemente la propiedad antiempañamiento, la resistencia al agua y la propiedad de adhesión de la película de revestimiento, la relación de monómero de vinilo reticulable es particularmente preferentemente del 5 al 20 % en peso del monómero, comprendiendo la parte de polímero hidrófilo.

25 Para mejorar la dureza de la película de revestimiento, un éster de un alcohol que tiene un grupo alquilo inferior de cadena lineal o ramificada y de 1 a 4 átomos de carbono y ácido (met)acrílico [en lo sucesivo en este documento denominado simplemente monómero (met)acrílico de un alcohol inferior] puede estar contenido en un componente monomérico que comprende la parte de polímero hidrófilo del copolímero de bloques o injertado.

30 Específicamente, por ejemplo, pueden estar presentes (met)acrilato de metilo, (met)acrilato de etilo, (met)acrilato de n-propilo, (met)acrilato de i-propilo, (met)acrilato de n-butilo, (met)acrilato de i-butilo, (met)acrilato de t-butilo. Pueden usarse preferentemente uno o más de estos.

35 Es preferible que los monómeros metacrílicos de un alcohol inferior se usen en un intervalo del 50 % en peso o menor con respecto al monómero de vinilo soluble en agua. En el caso de que la cantidad sea mayor del 50 % en peso, la propiedad antiempañamiento de la película de revestimiento tiende a disminuir.

40 A continuación, se explicará la parte de polímero hidrófilo del copolímero de bloques o injertado. Como el componente de monómero de vinilo soluble en agua que comprende la parte de polímero hidrófobo pueden estar presentes, por ejemplo, monómeros de alquil vinilo que tienen un grupo alquilo de cadena lineal o ramificada tales como (met)acrilato de metilo, (met)acrilato de etilo, (met)acrilato de n-butilo, metacrilato de i-propilo, (met)acrilato n-butilo, (met)acrilato de i-butilo, (met)acrilato de t-butilo, (met)acrilato de 2-etil hexilo, (met)acrilato de laurilo y (met)acrilato de estearilo; monómeros de vinilo aromáticos tales como estireno, viniltolueno y  $\alpha$ -metilestireno; acrilonitrilo. Estos pueden usarse en solitario o en una combinación de dos o más.

45 Entre estos ejemplos, el monómero (met)acrílico de un alcohol inferior es particularmente preferible para mejorar la dureza de la película de revestimiento y obtener la propiedad de adhesión con respecto a un material plástico y un material de vidrio. Como tal monómero pueden estar presentes, por ejemplo, (met)acrilato de metilo, (met)acrilato de etilo, (met)acrilato de n-propilo, (met)acrilato de i-propilo, (met)acrilato de n-butilo, (met)acrilato de i-butilo, (met)acrilato de t-butilo.

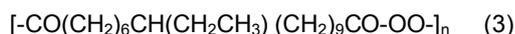
50 Además, para proporcionar transparencia a la película de revestimiento, un monómero de vinilo que tiene un grupo ácido puede estar contenido en el componente de monómero de vinilo no soluble en agua. Específicamente, puede estar presente ácido (met)acrílico, ácido crotonico, ácido itacónico, (met)acrilato de 2-sulfoetilo, amida 2-acrítica del ácido 2-metilsulfónico. Estos pueden usarse en solitario o en una combinación de dos o más.

55 El monómero de vinilo que tiene un grupo ácido se usa preferentemente en un intervalo del 30 % en peso o menor con respecto al monómero de vinilo no soluble en agua que comprende la parte de polímero hidrófobo en el copolímero de bloques o injertado. En el caso de que el monómero de vinilo que tiene un grupo ácido sea mayor del 30 % en peso, la propiedad de adhesión entre la película de revestimiento y el material base tiende a disminuir. Para conseguir suficientemente tanto la propiedad antiempañamiento de la película de revestimiento, como la propiedad de adhesión y la transparencia, es particularmente preferible usar el monómero de vinilo que tiene un grupo ácido en un intervalo del 1 al 15 % en peso con respecto al monómero de vinilo no soluble en agua que comprende la parte de polímero hidrófobo en el copolímero de bloques o injertado.

60 En el copolímero de bloques o injertado, es preferible que la relación en peso de la parte de polímero hidrófilo y la parte de polímero hidrófobo sea 50/50 a 95/5 (parte de polímero hidrófilo/parte de polímero hidrófobo). En el caso de que la parte de polímero hidrófilo sea menor del 50 % en peso, la propiedad antiempañamiento de la película de revestimiento se reduce, y en el caso de que la parte de polímero hidrófilo sea mayor del 95 % en peso, la propiedad de adhesión con respecto al material base tiende a reducirse.

A continuación, se explicará el método de producción del copolímero de bloques o injertado. En primer lugar, se explicará el método de polimerización en solución para obtener un polímero de bloques en un disolvente orgánico. Respecto al método de polimerización para el copolímero de bloques, puede ejecutarse cualquiera de las diversas clases de métodos de polimerización conocidos tales como el método de polimerización por radicales, el método de polimerización catiónica, el método de polimerización viva aniónica y el método de polimerización viva catiónica. Entre estos ejemplos, es preferible un método de polimerización conocido que usa un peróxido polimérico.

En particular, un método de polimerización por radicales que usa una o más clases de los peróxidos poliméricos representados mediante las fórmulas (1), (2), (3) mencionadas a continuación como el iniciador de polimerización es particularmente preferible en términos de producción en masa industrial eficaz.



k, m y n son números enteros de 2 a 20.

Como el método de polimerización en solución específico para obtener un copolímero de bloques, en primer lugar, un disolvente orgánico cargado en el recipiente de reacción equipado con un agitador y un termómetro se calienta a 60 a 80 °C. A continuación, un peróxido polimérico y uno cualquiera de un monómero formado en una parte de polímero hidrófilo o un monómero formado en una parte de polímero hidrófobo se añaden durante 30 minutos a 3 horas. Adicionalmente, la reacción de polimerización se realiza durante 30 minutos a 3 horas, para sintetizar un precursor del copolímero de bloques. Después, con la temperatura subida a 5 a 20 °C, el monómero formado en la otra parte del polímero se añade durante 30 minutos a 3 horas. Además, la reacción de polimerización se realiza durante 30 minutos a 5 horas para obtener una solución del copolímero de bloques.

A continuación se explicará el método de polimerización en solución para obtener un polímero injertado. Para el método de polimerización para el copolímero injertado, puede usarse preferentemente un monómero de vinilo conocido que tiene un enlace de peróxido. En particular, un método de polimerización por radicales que usa un monómero de vinilo que tiene los enlaces de peróxido representados por las siguientes fórmulas (4) o (5) es particularmente preferible en términos de producción en masa industrial eficaz.



R<sub>1</sub> es un átomo de hidrógeno o un grupo metilo.



R<sub>2</sub> es un átomo de hidrógeno o un grupo metilo.

Como el método de polimerización en solución específico para obtener un polímero injertado, en primer lugar, un disolvente orgánico cargado en el recipiente de reacción equipado con un agitador y un termómetro se calienta a 70 a 90 °C. A continuación, un monómero de vinilo que tiene un enlace de peróxido, un iniciador de polimerización por radicales y uno cualquiera de un monómero formado en una parte de polímero hidrófilo o un monómero formado en una parte de polímero hidrófobo se añaden durante 30 minutos a 3 horas. Además, la reacción de polimerización se realiza durante 30 minutos a 3 horas para sintetizar un precursor de copolímero injertado. La reacción de polimerización en ese momento está basada únicamente en la descomposición del iniciador de polimerización por radicales, de manera que es necesario un ajuste de la condición de temperatura sin descomposición del enlace de peróxido en el monómero de vinilo que tiene un enlace de peróxido.

Después, con la temperatura subida de 10 a 30 °C, el monómero formado en la otra parte de polímero se añade durante 30 minutos a 3 horas en una condición capaz de descomponer el enlace de peróxido del monómero de vinilo que tiene un enlace de peróxido. Además, la reacción de polimerización se realiza durante 30 minutos a 5 horas para obtener una solución de copolímero injertado.

El copolímero de bloques o injertado comprende partes de polímero con diferentes naturalezas en la parte de polímero hidrófilo y la parte de polímero hidrófobo. Se usa un disolvente orgánico con afinidad con ambas partes del polímero.

Puesto que la propiedad de adhesión de la película de revestimiento puede deteriorarse mediante el disolvente residual en el secado a baja temperatura debido al uso de un disolvente orgánico que tiene un punto de ebullición extremadamente alto, es preferible adicionalmente usar un disolvente orgánico que tenga un punto de ebullición de menos de 180 °C.

Como el disolvente de polimerización para el copolímero de bloques o injertado usado en la presente invención, pueden estar presentes por ejemplo, disolventes alcohólicos tales como metanol, etanol, isopropanol y alcohol de diacetona; disolventes de éter de alcohol tales como monometiléter de etilenglicol, monoetiléter de etilenglicol, monometiléter de propilenglicol, monoetiléter de propilenglicol, 3-metoxi-1-butanol y 3-metoxi-3-metil-1-butanol; disolventes de cetona tales como metil etil cetona, metil isobutil cetona y ciclohexanona; disolventes de éter tales como tetrahidrofurano y dioxano; disolventes de éster tales como acetato de metilo, acetato de etilo, lactato de metilo y lactato de etilo. Estos pueden usarse en solitario o en una combinación de dos o más.

A continuación, se explicará el alquilfosfato ácido.

El alquilfosfato ácido facilita el endurecimiento de una composición de pintura antiempañamiento a una baja temperatura y en un corto tiempo, mejorando la reactividad del grupo funcional de reticulación en un copolímero de bloques o injertado. El alquilfosfato ácido reprime la generación de contaminación en la película de revestimiento endurecida por el agua de lluvia.

Como los ejemplos específicos del alquilfosfato ácido, puede estar presente un monoalquilfosfato y un dialquilfosfato.

Aunque puede usarse un trialquilfosfato en una combinación con un alquilfosfato ácido, puesto que apenas tiene actividad ácida como catalizador de endurecimiento, la película de revestimiento se endurece insuficientemente mediante el uso del mismo en solitario, de manera que la resistencia al agua de la película de revestimiento puede ser extremadamente baja.

Como el monoalquilfosfato pueden estar presentes, por ejemplo, monometilfosfato, monoetilfosfato, mono n-butil fosfato, monoisobutilfosfato, mono 2-etilhexil fosfato, monolaurilfosfato, monoestearilfosfato.

Como el dialquilfosfato pueden estar presentes, por ejemplo, dimetil fosfato, dietil fosfato, di-n-butil fosfato, diisobutilfosfato, di-2-etil hexilfosfato, dilaurilfosfato, diestearilfosfato.

Entre estos el monoalquilfosfato y dialquilfosfato, uno, dos o más pueden seleccionarse y usarse de acuerdo con el fin pretendido. Como el grupo alquilo del monoalquilfosfato y el dialquilfosfato, son preferibles aquellos que tienen de 1 a 8 átomos de carbono. En el caso de que el número de carbonos sea mayor de 8, puesto que por sí mismo se convierte en un sólido ceroso, la propiedad de manipulación puede deteriorarse en el momento de preparar la pintura o puede reducirse la compatibilidad con el copolímero de bloques o injertado.

Respecto al grupo alquilo, en el caso de que el número de carbonos del alquilo sea menor de 4, incluso en el caso de que se eluya mediante el agua corriente, puesto que es por sí mismo líquido y amorfo, no puede precipitarse como un cristal después del secado y, de esta manera, no es considerado como contaminación.

Además, puesto que un alquilfosfato ácido que tiene 4 o más átomos de carbono en el grupo alquilo no es soluble en agua por sí mismo, no puede eluirse mediante el agua corriente, de manera que apenas puede generarse contaminación por agua corriente.

En general, el monoalquilfosfato y el dialquilfosfato se usan como una mezcla de manera que pueden proporcionarse los efectos de funcionamiento de ambos de ellos.

Puesto que un monoalquenoilfosfato o un dialquenoilfosfato tal como monooleilfosfato y dioleilfosfato tienen un doble enlace, la fotorresistencia de la película de revestimiento se reduce de manera que se deteriora fácilmente por los rayos ultravioleta y, por lo tanto, no es preferible.

La cantidad de alquilfosfato ácido es del 0,01 al 3 % en peso, preferentemente del 0,1 al 1,5 % en peso con respecto al copolímero de bloques o injertado, en términos del balance del equilibrio de la película de revestimiento.

En el caso de que la cantidad de alquilfosfato ácido sea menor del 0,01 % en peso, la propiedad de endurecimiento a baja temperatura es insuficiente, de manera que se reduce la resistencia al agua. En el caso de que sea mayor del 3 % en peso, puede generarse contaminación por agua corriente o la película de revestimiento endurecida puede amarillear.

Además, puesto que la pintura en ocasiones puede espesarse según pasa el tiempo, como en el caso de que el alquilfosfato ácido se añada preliminarmente, es preferible añadir el alquilfosfato ácido inmediatamente antes del revestimiento, en términos de la vida útil de la pintura.

A continuación, se explicará el tensioactivo. Para la composición de pintura antiempañamiento de la presente invención, pueden usarse todos los tensioactivos conocidos, y pueden usarse uno o más tensioactivos seleccionados entre un tensioactivo no iónico, un tensioactivo aniónico, un tensioactivo catiónico y un tensioactivo anfótero.

Como el tensioactivo no iónico pueden usarse, por ejemplo, ésteres de alcohol superior de polioxietileno tales como polioxietileno lauril alcohol, polioxietileno lauril éter y polioxietileno oleil éter; polioxietileno alquil aril éteres tales como polioxietileno octil fenil éter y polioxietileno nonil fenil éter; polioxietileno acil ésteres tales como monoestearato de polioxietilenglicol; aducto de polipropilenglicol y óxido de etileno; ésteres alifáticos de polioxietileno sorbitano tales como monolaurato de polioxietileno sorbitano y monoestearato de polioxietileno sorbitano; polioxietileno alquil éter fosfato éster; éster de celulosa.

Como el tensioactivo aniónico pueden usarse, por ejemplo, sales de ácido graso tales como oleato sódico y oleato potásico; sulfatos de alcohol superior tales como lauril sulfato sódico y lauril sulfato amónico, alquilbencenosulfonatos y alquilnaftalenosulfonatos tales como dodecibencenosulfonato sódico y alquilnaftalenosulfonato sódico; sal del ácido dialquil sulfosuccínico; sal de dialquifosfato, sales de polioxietileno sulfato tales como polioxietileno alquil fenil éter sulfato sódico.

Como el tensioactivo catiónico pueden usarse, por ejemplo, sales de amina tales como etanolamina, acetato de lauril amina, monoformiato de trietanolamina y acetato de estearamida etil dietil amina; sales de amonio cuaternario tales como cloruro de lauril trimetil amonio, cloruro de estearil trimetil amonio, cloruro de dilauril dimetil amonio, cloruro de diestearil dimetil amonio, cloruro de lauril dimetil bencil amonio y cloruro de estearildimetilbencilamonio.

Como el tensioactivo anfótero pueden usarse, por ejemplo, tensioactivos anfóteros de tipo ácido graso tales como dimetil alquil lauril betaína y dimetil alquil estearil betaína; tensioactivos anfóteros de tipo ácido sulfónico tales como dimetil alquil sulfobetaina; una alquilglicina.

Los tensioactivos pueden usarse en solitario o en una combinación de dos o más.

Entre estos tensioactivos, el tensioactivo no iónico, el tensioactivo aniónico y el tensioactivo catiónico son preferibles por su excelente propiedad antiempañamiento. Entre estos, el tensioactivo aniónico es preferible por la mejor propiedad antiempañamiento. Además, entre los tensioactivos catiónicos, son preferibles aquellos que tienen una débil propiedad básica, específicamente un pH de 9 o menor en la solución acuosa, puesto que la naturaleza como ácido de un alquilfosfato ácido apenas puede perderse, de manera que la propiedad de endurecimiento a baja temperatura no puede dañarse.

Puesto que un gran número de tensioactivos aniónicos son cristalinos, de manera que la película de revestimiento endurecida se hace opaca en el caso de que el tensioactivo aniónico se segregue en la película de revestimiento endurecida, es preferible evitar la opacidad de la película de revestimiento endurecida mediante el uso de un tensioactivo no iónico con el tensioactivo aniónico para inhibir la propiedad cristalina del tensioactivo aniónico.

La cantidad de tensioactivo es preferentemente del 0,1 al 20 % en peso con respecto al copolímero de bloques o injertado. En el caso de que la cantidad de tensioactivo sea menor del 0,1 % en peso, la propiedad antiempañamiento es insuficiente. En el caso de que la cantidad sea mayor del 20 % en peso, la resistencia al agua de la película de revestimiento y la dureza de la película de revestimiento puede reducirse. En vista del equilibrio del rendimiento de la película de revestimiento, la relación en peso del copolímero de bloques o injertado y el tensioactivo (copolímero de bloques o injertado/tensioactivo) es particularmente preferentemente 100/0,5 a 100/15.

En el caso de que la composición de pintura antiempañamiento de la presente invención comprenda el copolímero de bloques o injertado, el tensioactivo y el alquilfosfato ácido, la relación en peso de los componentes (copolímero de bloques o injertado/tensioactivo/alquilfosfato ácido) es preferentemente 100/0 a 20/0,1 a 3. Adicionalmente, desde el punto de vista del equilibrio del rendimiento de la película de revestimiento, la relación en peso es particularmente preferentemente de 100/0,5 a 15/0,1 a 1,5.

Para mejorar el rendimiento de la película de revestimiento, la composición de pintura antiempañamiento de la presente invención puede contener un agente de endurecimiento conocido. Por ejemplo, pueden usarse preferentemente agentes de endurecimiento de melamina como un producto parcialmente condensado de metoxi o butoxi metilol melamina, tal como hexametoxi metilol melamina y metabutoxi metilol melamina, agentes de endurecimiento de isocianato, un producto condensado tal como diisocianato de hexametileno, diisocianato de tolueno y diisocianato de isoforona.

Es preferible que los agentes de endurecimiento se usen en un 20 % en peso o menor con respecto al copolímero de bloques o injertado. En el caso de que sea mayor del 20 % en peso, la propiedad antiempañamiento de la película de revestimiento obtenida se reduce y, de esta manera, no es preferible.

En la composición de pintura antiempañamiento de la presente invención, según sea necesario, pueden incluirse aditivos usados habitualmente tales como un agente de nivelado, un agente antiespumación, un agente de absorción de rayos ultravioleta, un agente de fotoestabilización, un antioxidante, un agente antimoho y un agente antibacteriano, y agentes colorantes para no estropear la transparencia de la película de revestimiento, tal como, un pigmento y un colorante.

La composición de pintura antiempañamiento de la presente invención puede proporcionarse para revestimiento tal cual, aunque puede usarse después de diluirla con un disolvente orgánico para ajustar la viscosidad adecuada para el revestimiento. Sin embargo, puesto que la propiedad de adhesión de la película de revestimiento puede deteriorarse por el disolvente residual en el secado a baja temperatura debido al uso de un disolvente orgánico que tiene un punto de ebullición extremadamente alto, es preferible usar adicionalmente un disolvente orgánico que tenga un punto de ebullición menor de 180 °C.

Como un disolvente orgánico preferible pueden estar presentes, por ejemplo, disolventes alcohólicos tales como metanol, etanol, isopropanol, n-butanol, isobutanol y alcohol de diacetona; disolventes de éter de alcohol tales como monometiléter de etilenglicol, monoetiléter de etilenglicol, monometiléter de propilenglicol, monoetiléter de propilenglicol, 3-metoxi-1-butanol y 3-metoxi-3-metil-1-butanol; disolventes de cetona tales como metil etil cetona, metil isobutil cetona y ciclohexanona; disolventes de éster tales como acetato de metilo, acetato de etilo, lactato de metilo y lactato de etilo. Estos pueden usarse en solitario o en una combinación de dos o más.

A continuación se explicará el método de formación de película de revestimiento. En primer lugar, de acuerdo con un método de revestimiento adoptado para una pintura ordinaria, una composición de pintura antiempañamiento de la presente invención se reviste sobre una sustancia a revestir. Para evaporar el disolvente orgánico en la composición, la composición revestida (película de revestimiento) se seca de 30 a 50 °C durante 1 a 5 minutos. A continuación, la película de revestimiento se calienta a 75 a 130 °C durante 5 a 20 minutos para que se endurezca. De esta manera, se forma una película de revestimiento antiempañamiento endurecida sobre la superficie de la sustancia a revestir.

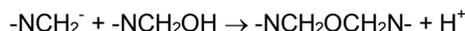
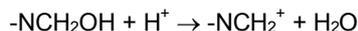
En el caso de que la sustancia a revestir sea un material plástico, la temperatura de endurecimiento se ajusta a la temperatura de deformación térmica del material plástico o menor.

Como la sustancia a revestir, son preferibles un material plástico, una resina acrílica, una resina de policarbonato, un material plástico tal como polietilentereftalato, una película, una placa, un producto moldeado y un producto procesado de estos materiales.

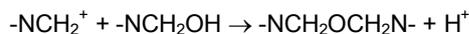
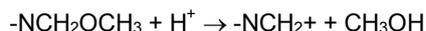
Para mejorar el humedecimiento de la composición de pintura antiempañamiento con respecto a la sustancia a revestir y evitar la repelencia, es preferible eliminar las sustancias anteriores adheridas sobre la superficie de la sustancia a revestir antes del revestimiento, desengrasado y lavado. Específicamente, es preferible la eliminación de los polvos finos mediante aire a alta presión o aire ionizado, un método de lavado ultrasónico con una solución acuosa de un detergente o un disolvente de alcohol, un método de empapado usando un disolvente de alcohol, un método de lavado para la superficie de la sustancia a revestir con un rayo ultravioleta y ozono.

Como el método de revestimiento, es preferible un método de empapado, un método de revestimiento de flujo, un método con un aparato de revestimiento con rodillos, un método con un aparato de revestimiento con barras, métodos de revestimiento por pulverización. El espesor de película de la película de revestimiento que se va a formar preferentemente está en el intervalo de 0,5 a 20 μm y particularmente preferentemente en un intervalo de 1 a 5 μm para obtener un aspecto externo preferible adicional de la película de revestimiento.

Una película de revestimiento antiempañamiento puede formarse sobre la superficie de la sustancia a revestir calentado y endureciendo la composición de pintura antiempañamiento después de revestir la composición de revestimiento antiempañamiento sobre la superficie de la superficie a revestir. En este momento, el grupo funcional de reticulación de la composición de pintura antiempañamiento, tal como el grupo N-metilol y el grupo N-alcoximetilol realizan la reacción de reticulación. El alquilfosfato ácido activa (promoción catalítica) la reacción de reticulación basándose en la siguiente reacción.



o



Los efectos conseguidos por la realización mencionada anteriormente se describirán a continuación en este documento.

La composición de pintura antiempañamiento de esta realización incluye el alquilfosfato ácido en el copolímero de bloques o injertado que comprende la parte de polímero hidrófilo específico mencionado anteriormente y una parte de polímero hidrófobo. Por lo tanto, puede endurecerse a una baja temperatura en un corto tiempo, de manera que

una película de revestimiento que tiene una excelente propiedad antiempañamiento, propiedad de adhesión y resistencia al agua puede formarse sin generar contaminación. Por consiguiente, puede contribuir a la conservación de energía y la alta productividad reduciendo la temperatura de secado y reduciendo el tiempo de secado.

5 Por revestimiento de la composición de pintura antiempañamiento sobre la sustancia a revestir y por calentamiento y endurecimiento, puede obtenerse una sustancia de revestimiento con un excelente rendimiento antiempañamiento. La composición de pintura antiempañamiento puede usarse preferentemente para la sustancia a revestir, en particular para la superficie interna de una estructura fabricada de un material plástico o un material de vidrio.

10 En el caso de que el monómero de vinilo soluble en agua sea un monómero de vinilo que contiene un átomo de nitrógeno, puede mejorar la propiedad antiempañamiento de la película de revestimiento.

15 Cuando el grupo funcional de reticulación del monómero de vinilo reticulable es un grupo N-metilol o un grupo N-alcoximetilol, pueden conseguirse la propiedad de endurecimiento a baja temperatura y la reducción en el tiempo de endurecimiento.

Puesto que la cantidad de alquilfosfato ácido es del 0,01 al 3 % en peso con respecto al copolímero de bloques o injertado, el equilibrio del rendimiento de la película de revestimiento puede mantenerse preferentemente.

20 Adicionalmente, al contener el tensioactivo, la propiedad antiempañamiento de la película de revestimiento puede mejorarse adicionalmente.

### Ejemplos

25 En lo sucesivo en este documento, la presente invención se explicará con detalles adicionales con referencia a los ejemplos de referencia, los ejemplos de producción, los ejemplos y los ejemplos comparativos. En lo sucesivo en este documento, % denota % en peso.

30 Ejemplo de referencia 1 (producción del copolímero de bloques A)

En un recipiente de reacción equipado con un termómetro y un agitador, se cargaron 550 g de monoetiléter de propilenglicol como un disolvente orgánico. Mientras se soplaba gas nitrógeno en su interior, el recipiente de reacción se calentó a 70 °C. En el recipiente de reacción, una mezcla líquida con 5 g de peróxido polimérico como un iniciador de polimerización representado por la fórmula (6) mencionada a continuación, 135 g de amida N,N-dimetil acrílica como un monómero de vinilo soluble en agua y 15 g de amida N-metilol acrílica como un monómero de vinilo reticulable disuelto, se introdujo gota a gota durante 2 horas. Posteriormente, la reacción de polimerización se realizó durante 2 horas más para sintetizar un precursor del copolímero de bloques.

40 Después, una mezcla líquida de 140 g de metacrilato de metilo como un monómero de vinilo no soluble en agua y 10 g de ácido acrílico, se introdujo gota a gota en el recipiente de reacción durante 1 hora. Realizando la reacción de polimerización a 80 °C durante 3 horas, se obtuvo un copolímero de bloques A.

45 El copolímero de bloques A tenía una relación de conversión de polímero del 100 % del monómero cargado, un 35,5 % de componente sólido, una relación en peso 50/50 de la parte de polímero hidrófilo y la parte de polímero hidrófobo, una relación en peso del 100 % del monómero de vinilo que contiene un átomo de nitrógeno en la parte de polímero hidrófilo y una relación del 10 % en peso del monómero de vinilo reticulable en la parte de polímero hidrófilo.



50 Ejemplo de referencia 2 (producción del copolímero de bloques B)

55 En un recipiente de reacción equipado con un termómetro y un agitador, se cargaron 550 g de monoetiléter de propilenglicol como un disolvente orgánico. Mientras se soplaba gas nitrógeno en su interior, el recipiente de reacción se calentó a 70 °C. En el recipiente de reacción, una mezcla líquida con 5 g de peróxido polimérico como un iniciador de la polimerización, 90 g de metacrilato de metoxidietilenglicol como un monómero de vinilo soluble en agua y 10 g de amida N-metilol acrílica, 20 g de metacrilato de 2-hidroxietilo y 30 g de metacrilato de metilo como un monómero de vinilo reticulable disuelto, se añadió gota a gota durante 2 horas. Posteriormente, la reacción de polimerización se realizó durante 2 horas más para sintetizar un precursor del copolímero de bloques.

60 Después, una mezcla líquida de 140 g de metacrilato de metilo como un monómero de vinilo no soluble en agua y 10 g de ácido acrílico, se añadió gota a gota durante 1 hora. Realizando la reacción de polimerización a 80 °C durante 3 horas, se obtuvo un copolímero de bloques B.

65 El copolímero de bloques B tenía una relación de conversión de polímero del 100 % del monómero cargado, un 35,7 % de componente sólido, una relación en peso 50/50 de la parte de polímero hidrófilo y la parte de polímero

hidrófobo, una relación en peso del 6,7 % del monómero de vinilo que contiene un átomo de nitrógeno en la parte de polímero hidrófilo y una relación en peso del 20 % del monómero de vinilo reticulable en la parte de polímero hidrófilo.

5 Ejemplo de referencia 3 (producción del copolímero injertado)

En un recipiente de reacción equipado con un termómetro y un agitador, se cargaron 500 g de monometiléter de propilenglicol como un disolvente orgánico. Mientras se soplaba gas nitrógeno en su interior, el recipiente de reacción se calentó a 85 °C. En el recipiente de reacción, una mezcla líquida con 1 g de peroxioctanoato de t-butilo y 4 g de un monómero de vinilo que tenía un enlace de peróxido, representado por la fórmula (7) mencionada a continuación, como un iniciador de polimerización, 63 g de N-acrilil morfolina y 25 g de metacrilato de metoxidietilenglicol como un monómero de vinilo soluble en agua, 28 g de metacrilato de 2-hidroxietilo y 15 g de amida N-metilol acrílica como un monómero de vinilo reticulable y 16 g de metacrilato de metilo disueltos, se añadió gota a gota durante 2 horas. Posteriormente, la reacción de polimerización se realizó durante 2 horas más para sintetizar un precursor del copolímero injertado.

Después, una mezcla líquida de 57 g de metacrilato de metilo como un monómero de vinilo no soluble en agua y 6 g de ácido acrílico, se añadió gota a gota en un recipiente de reacción durante 1 hora. Realizando la reacción de polimerización a 110 °C durante 5 horas, se obtuvo un copolímero injertado.

El copolímero injertado tenía una relación de conversión de polímero del 100 % del monómero cargado, un 30 % de componente sólido, una relación en peso 70/30 de la parte de polímero hidrófilo y la parte de polímero hidrófobo, una relación en peso del 53,1 % del monómero de vinilo que contiene un átomo de nitrógeno en la parte de polímero hidrófilo y una relación en peso del 29,3 % del monómero de vinilo reticulable en la parte de polímero hidrófilo.



Ejemplo de referencia 4 (Producción del copolímero aleatorio)

En un recipiente de reacción equipado con un termómetro y un agitador, se cargaron 500 g de monometiléter de propilenglicol como un disolvente orgánico. Mientras se soplaba gas nitrógeno en su interior, el recipiente de reacción se calentó a 100 °C. A este, una mezcla líquida con 145 g de amida N,N-dimetil acrílica como un monómero de vinilo soluble en agua, y 15 g de amida N-metilol acrílica y 140 g de metacrilato de metilo como un monómero de vinilo reticulable y 6 g de peroxioctanoato de t-butilo como un iniciador de polimerización disuelto, se añadió gota a gota durante 2 horas.

Posteriormente, la reacción de polimerización se realizó durante 2 horas más para sintetizar un copolímero aleatorio. El copolímero aleatorio tenía una relación de conversión de polímero del 100 % del monómero cargado y un 38 % de componente sólido.

40 Ejemplo 1 (Producción de la composición de pintura antiempañamiento)

Se obtuvo una composición de pintura antiempañamiento mezclando 140 g de un copolímero de bloques A (en solución) obtenida en el ejemplo de referencia 1, 1,2 g de dioctil sulfosuccinato sódico (producido por NOF corporation, nombre del producto: Rapizol A-80), 0,5 g de polioxietilen octil fenil éter (producido por NOF corporation, nombre del producto: Nonion HS-210), y diisobutil fosfato como un tensioactivo, y un aditivo de silicio (producido por Toray Silicone Corp., nombre del producto: SH28PA) como un agente de nivelado.

La relación de la composición en el componente sólido de la composición de pintura antiempañamiento (partes en peso, copolímero de bloques/tensioactivo/alquilfosfato ácido) era de 100/5/0,1.

Ejemplos 2 a 5 y ejemplos comparativos 1 a 4 (Producción de la composición de pintura antiempañamiento)

La composición de pintura antiempañamiento de los ejemplos 2 a 4 y los ejemplos comparativos 1 a 4 se produjo de acuerdo con el método mostrado en el ejemplo 1, excepto que se cambió la clase y la cantidad de los materiales. La clase y la cantidad de los materiales de las composiciones de pintura antiempañamiento y los resultados de producción se muestran en las tablas 1 y 2.

ES 2 479 015 T3

Tabla 1

		Ejemplo				
		1	2	3	4	5
Copolímero de bloques A (g)		140	140	0	0	140
Copolímero de bloques B (g)		0	0	0	140	0
Copolímero injertado (g)		0	0	165	0	0
Copolímero aleatorio (g)		0	0	-	0	0
Tensioactivo (g)	a	2	4	5,4	2	0
	b	0,5	1	1,5	0,5	0
Catalizador de endurecimiento ácido (g)	I	0,05	0	0	0,2	0
	II	0	0,7	0,5	0	0
	III	0	0	0	0	1,25
	IV	0	0	0	0	0
	V	0	0	0	0	0
	VI	0	0	0	0	0
Agente de nivelado (g)		0,1	0,1	0,1	0,1	0,1
Relación de la composición (% en peso)	Copolímero	100	100	100	100	100
	Tensioactivo	5	10	14	5	0
	Catalizador de endurecimiento ácido	0,1	1,4	1	0,4	2,5

Tabla 2

		Ejemplos Comparativos			
		1	2	3	4
Copolímero de bloques A (g)		0	140	0	140
Copolímero de bloques B (g)		0	0	0	0
Copolímero injertado (g)		0	0	165	0
Copolímero aleatorio (g)		130	0	0	0
Tensioactivo (g)	a	2	3	4	0
	b	0,5	0,5	1	0
Catalizador de endurecimiento ácido (g)	I	0,05	0	0	0
	II	0	0	0	0
	III	0	0	0	0
	IV	0	0	0	0,75
	V	0	0,3	0	0
	VI	0	0	0,5	0
Agente de nivelado (g)		0,1	0,1	0,1	0,1
Relación de composición (% en peso)	Copolímero	100	100	100	100
	Tensioactivo	5	7	10	0
	Catalizador de endurecimiento ácido	0,1	0,6	1	1,5

Tensioactivo ...a: dioctil sulfosuccinato sódico (nombre del producto: Rapizol A-80, producido por NOF corporation)  
 b: polioxietilen octil fenil éter (número de producto: Nonion HS-210, producido por NOF corporation)  
 Catalizador de endurecimiento ácido ... I: diisobutil fosfato  
 II: mono-2-etilhexil fosfato  
 III: dimetil fosfato  
 IV: n-butyl fosfato  
 V: ácido p-tolueno sulfónico hidrato  
 VI: ácido dodecil benceno sulfónico  
 Agente de nivelado... silicona (nombre del producto: SH28PA, producido por Toray Silicone Corp.)

Ejemplos 6 a 10 y ejemplos comparativos 5 a 8

5 Se añadió monometiléter de propilenglicol como un disolvente a las composiciones de pintura antiempañamiento obtenidas en los ejemplos 1 a 5 y los ejemplos comparativos 1 a 4, y la viscosidad se ajustó a 20 °C para que fuera de 15 segundos mediante un viscosímetro Ford de Copa N° 4. Adicionalmente, se ejecutó una operación de revestimiento sobre diversas clases de materiales base mediante revestimiento por pulverización para tener un espesor de película seca de 3 a 4 µm. Después de la operación de secado a 40 °C durante 1 minuto, se ejecutó la  
 10 operación de calentamiento y endurecimiento en cada condición. El rendimiento de la película de revestimiento de las películas de revestimiento obtenidas en consecuencia se evaluó mediante el siguiente método de evaluación. Los resultados se muestran en las Tablas 3 y 4.

Tabla 3

		Ejemplos				
		6	7	8	9	10
Pintura antiempañamiento		Ejemplo 1	Ejemplo 2	Ejemplo 3	Ejemplo 4	Ejemplo 5
Clase de material base		PC	AC	GL	PC	PC
Condición de endurecimiento		125 °C 5 min	75 °C 20 min	100 °C 10 min	125 °C 5 min	125 °C 5 min
Propiedad de antiempañamiento por respiración		O	O	O	O	O
Propiedad de antiempañamiento por vapor	1 h	⊙	⊙	⊙	⊙	⊙
	8 h	⊙	⊙	⊙	O	O
Propiedad de adhesión		O	O	O	O	O
Resistencia al agua		O	O	O	O	O
Contaminación por agua corriente		O	O	O	O	O

15

Tabla 4

		Ejemplos Comparativos			
		5	6	7	8
Pintura antiempañamiento		Ejemplo Comparativo 1	Ejemplo Comparativo 2	Ejemplo Comparativo 3	Ejemplo Comparativo 4
Clase de material base		PC	PC	PC	PC
Condición de endurecimiento		125 °C 5 min	80 °C 15 min	80 °C 15 min	125 °C 10 min
Propiedad de antiempañamiento por respiración		O	O	O	O
Propiedad de antiempañamiento por vapor	1 h	⊙	⊙	⊙	×
	8 h	⊙	⊙	⊙	×
Propiedad de adhesión		×	O	O	O

## ES 2 479 015 T3

Resistencia al agua	O	O	O	×
Contaminación por agua corriente	O	×	×	O
AC: placa de resina acrílica transparente PC: placa de resina de policarbonato transparente GL: placa de vidrio transparente				

Las condiciones del ensayo de las propiedades de la película de revestimiento y los métodos de evaluación en las tablas 3 y 4 son los siguientes.

5 Propiedad de antiempañamiento por respiración: se sopló el aliento a las mismas a una temperatura ordinaria y se evaluó la existencia o ausencia de empañamiento por observación visual. Aquellas sin empañamiento se evaluaron como O y aquellas con empañamiento se evaluaron como ×.

10 Propiedad de empañamiento por vapor: se dirige continuamente vapor a 40 °C a las películas de revestimiento, y se evaluó la existencia o ausencia de empañamiento por observación visual después de 1 hora y 8 horas. Aquellas en las que se había formado una suave pequeña película de agua sin empañamiento se evaluaron como ⊙, aquellas con empañamiento pero con una película de agua rugosa, sin suavidad, se evaluaron como O, y aquellas con empañamiento se evaluaron como ×.

15 Propiedad de adhesión: basándose en JIS K 5400 8.5.1, se evaluó la existencia o ausencia de desprendimiento de la película de revestimiento por observación visual. Aquellas sin desprendimiento se evaluaron como O y aquellas con desprendimiento se evaluaron como ×.

20 Resistencia al agua: el aspecto externo de la placa revestida después del empapado en agua templada a 40 °C durante 1 hora y el secado a temperatura ambiente durante 1 hora se evaluó por observación visual. Aquellas con el mismo aspecto externo que el estado inicial de la película de revestimiento, sin cambios, se evaluaron como O y aquellas con opacidad o disolución de la película de revestimiento se evaluaron como ×.

25 Contaminación por agua corriente: con la placa de ensayo dispuesta con una inclinación de aproximadamente 45°, se hicieron caer varias gotas de agua destilada sobre la película de revestimiento desde encima de la placa de ensayo, y la placa de ensayo se cargó inmediatamente en una secadora a 60 °C para secarla durante 10 minutos. El aspecto externo de la placa de ensayo después de la operación de secado se evaluó por observación visual. Aquellas sin trazas de agua corriente se evaluaron como O y aquellas con trazas como contaminación manifiesta se evaluaron como ×.

30 Como se muestra en las tablas 3 y 4, de acuerdo con los ejemplos 6 a 10 usando las composiciones de pintura antiempañamiento de los ejemplos 1 a 5, pueden endurecerse incluso a una temperatura baja de aproximadamente 75 °C en un tiempo relativamente corto. Tienen una excelente propiedad antiempañamiento, propiedad de adhesión y resistencia al agua. Adicionalmente, no tienen generación de contaminación por agua corriente.

35 De acuerdo con el ejemplo 9, debido a la pequeña relación del monómero de vinilo que contiene un átomo de nitrógeno en la parte de polímero hidrófilo del copolímero de bloques o injertado, la propiedad antiempañamiento por vapor se redujo ligeramente. De acuerdo con el ejemplo 10, debido a la ausencia de tensioactivo, la propiedad de antiempañamiento por vapor se redujo ligeramente.

40 En el caso de que se usara un copolímero distinto del copolímero de bloques o injertado como en el ejemplo comparativo 5, la propiedad de adhesión con respecto al material base era extremadamente pobre. En el caso de que se usara un catalizador de endurecimiento ácido distinto del alquifosfato como en los ejemplos comparativos 6 y 7, a pesar de su excelente propiedad de endurecimiento, la propiedad antiempañamiento a una baja temperatura y en un corto tiempo y la resistencia al agua son excelentes, no es preferible en términos de generación de contaminación por agua corriente. De acuerdo con el ejemplo comparativo 8, puesto que se usó un trialquifosfato distinto del monoalquifosfato o el dialquifosfato como el alquifosfato, la resistencia al agua de la película de revestimiento era extremadamente pobre, se observó y la disolución de la película de revestimiento por radiación con vapor. Además, la propiedad de endurecimiento a una baja temperatura y en un corto tiempo tampoco era preferible.

50 Aunque el mecanismo de generación de contaminación por agua corriente no se muestra claramente, se considera que en el caso de que el catalizador de endurecimiento ácido sea un ácido sulfónico orgánico, puede disolverse por sí mismo en agua para eluirse mediante el agua corriente, precipitarse en forma de cristales después del secado y permanecer como contaminación. Adicionalmente, puesto que el ácido sulfónico orgánico tiene una alta actividad como ácido, cambia el tensioactivo químicamente de manera que el tensioactivo desnaturalizado puede ser la sustancia que provoque la contaminación. En contraste, se supone que puesto que un alquifosfato ácido que tenga una actividad más débil como ácido que el ácido sulfónico orgánico apenas puede desnaturalizar el tensioactivo,

este apenas genera contaminación por agua corriente.

Adicionalmente, pueden usarse copolímeros de bloques con diferentes composiciones, copolímeros injertados o un copolímero de bloques y un copolímero injertado en una combinación.

5

**REIVINDICACIONES**

- 5 1. Una composición de pintura antiempañamiento curada por calor que formaba una película de revestimiento antiempañamiento endurecida sobre una superficie revistiendo la superficie con composición de pintura antiempañamiento curable por calor y calentando la composición de pintura antiempañamiento curable por calor para que se endurezca, comprendiendo la composición curable por calor:
- 10 un copolímero que contiene una parte de polímero hidrófilo formado a partir de un monómero de vinilo soluble en agua y un monómero de vinilo reticulable que tiene un grupo funcional de reticulación, en donde el grupo funcional de reticulación es un grupo N-metilol o un grupo N-alcoximetilol, y una parte de polímero hidrófobo formado a partir de un monómero de vinilo no soluble en agua; y
- 15 un alquilfosfato ácido que funciona como un catalizador de endurecimiento ácido, en donde el alquilfosfato ácido contiene al menos uno de un monoalquilfosfato y un dialquilfosfato, y en donde el monoalquilfosfato y el dialquilfosfato tienen cada uno un grupo alquilo que tiene de 1 a 8 átomos de carbono.
- 20 2. La composición de pintura antiempañamiento curada por calor de acuerdo con la reivindicación 1, en la que el monómero de vinilo soluble en agua es un monómero de vinilo que contiene un átomo de nitrógeno.
- 25 3. La composición de pintura antiempañamiento curada por calor de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 2, en la que el contenido del alquilfosfato ácido como el catalizador de endurecimiento ácido es del 0,01 al 3 % en peso con respecto al copolímero.
- 30 4. La composición de pintura antiempañamiento curada por calor de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, que comprende un tensioactivo adicional.
- 35 5. La composición de pintura antiempañamiento curada por calor de acuerdo con la reivindicación 1, en la que el alquilfosfato ácido como el catalizador de endurecimiento ácido es una mezcla del monoalquilfosfato y el dialquilfosfato.
- 40 6. La composición de pintura antiempañamiento curada por calor de acuerdo con la reivindicación 4, en la que el tensioactivo es un tensioactivo no iónico, un tensioactivo aniónico o un tensioactivo catiónico.
- 45 7. La composición de pintura antiempañamiento curada por calor de acuerdo con la reivindicación 4, en la que el tensioactivo es un tensioactivo aniónico.
- 50 8. La composición de pintura antiempañamiento curada por calor de acuerdo con la reivindicación 4, en la que el tensioactivo es un tensioactivo aniónico y un tensioactivo no iónico.
- 55 9. La composición de pintura antiempañamiento curada por calor de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4 en la que el copolímero es un copolímero de bloques.
- 60 10. La composición de pintura antiempañamiento curada por calor de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, en la que el copolímero es un copolímero injertado.
- 65 11. La composición de pintura antiempañamiento curada por calor de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, en la que la relación en peso del monómero de vinilo soluble en agua y el monómero de vinilo reticulable es de 70:30 a 1:99.
12. La composición de pintura antiempañamiento curada por calor de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, en la que al menos uno del monómero de vinilo reticulable y el monómero de vinilo soluble en agua contiene un éster de un alcohol que tiene un grupo alquilo inferior de cadena lineal o ramificada que tiene de 1 a 4 átomos de carbono y un ácido (met)acrílico.
13. La composición de pintura antiempañamiento curada por calor de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, en la que el monómero de vinilo no soluble en agua es un monómero de vinilo que tiene un grupo ácido.
14. La composición de pintura antiempañamiento curada por calor de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, en la que la relación de la parte de polímero hidrófilo en el copolímero es del 50 al 95 % en peso.
15. Una sustancia de revestimiento que tiene una película de revestimiento antiempañamiento formada por la composición de pintura antiempañamiento curada por calor de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 14 sobre la superficie de la misma.

16. Un método para formar una película de revestimiento antiempañamiento sobre una superficie de acuerdo con las reivindicaciones anteriores, que comprende las etapas de:

- 5 preparar una composición de pintura antiempañamiento curable por calor, conteniendo la composición un copolímero que comprende una parte de polímero hidrófilo formado a partir de un monómero de vinilo reticulable que tiene un grupo funcional de reticulación, en donde el grupo funcional de reticulación es un grupo N-metilol o un grupo N-alcoximetilol y un monómero de vinilo soluble en agua, y una parte de polímero hidrófobo formada a partir de un monómero de vinilo no soluble en agua, y un alquilfosfato ácido que funciona como un catalizador de endurecimiento ácido, en donde el alquilfosfato ácido contiene al menos uno de un monoalquilfosfato y un dialquilfosfato, y en donde el monoalquilfosfato y el dialquilfosfato tienen cada uno un grupo alquilo que tiene de 1 a 8 átomos de carbono;
- 10 formar una película de revestimiento revistiendo la composición de pintura antiempañamiento curable por calor sobre la superficie;
- 15 secar la película de revestimiento; y  
calentar y endurecer la película de revestimiento.

17. El método de acuerdo con la reivindicación 16, en el que la etapa de calentamiento y endurecimiento incluye una etapa de calentamiento a 75 a 130 °C durante 5 a 20 minutos.