

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 542 402**

51 Int. Cl.:

C09D 133/24 (2006.01)

C09D 133/06 (2006.01)

C09D 7/12 (2006.01)

C09D 139/00 (2006.01)

C09D 141/00 (2006.01)

C09K 3/18 (2006.01)

C09D 133/14 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **21.12.2010 E 10842199 (1)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **15.04.2015 EP 2522702**

54 Título: **Composición de recubrimiento antiniebla**

30 Prioridad:

08.01.2010 JP 2010002817

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

05.08.2015

73 Titular/es:

**NOF CORPORATION (100.0%)
20-3 Ebisu 4-chome Shibuya-ku
Tokyo 150-6019, JP**

72 Inventor/es:

**KANO, TAKAMITSU;
MASHIKO, SHINJI;
MAKIGUCHI, TAKURO y
YAMADA, MICHIHISA**

74 Agente/Representante:

IZQUIERDO BLANCO, María Alicia

Observaciones :

Véase nota informativa (Remarks) en el folleto original publicado por la Oficina Europea de Patentes

ES 2 542 402 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).

Composición de recubrimiento antiniebla**DESCRIPCIÓN**

5 Campo técnico

La presente invención se refiere a una composición de recubrimiento antiniebla que se forma sobre un sustrato tal como un faro de automóvil, que no permite opalescencia y otros problemas incluso cuando se aplica y se seca bajo condiciones de alta humedad, y que puede curarse térmicamente en un tiempo corto y a una baja temperatura para formar una película de recubrimiento con buena adhesión al sustrato y excelente resistencia al calor y propiedades antiniebla.

Técnica anterior

15 En los faros de automóviles y otros dispositivos de iluminación de vehículos, se produce niebla cuando aire de alta humedad entra en la cámara de la luz, el cristal se enfría por aire exterior, lluvia y la humedad condensa sobre la superficie interna. Esto reduce el brillo del faro del vehículo, y también puede hacer que el cristal sea menos atractivo, causando el descontento del usuario. Los recubrimientos antiniebla que están recubiertos sobre las áreas en las que la niebla se produce son conocidos como un medio para prevenir tal empañamiento del cristal.

20 Los solicitantes en este caso ya han propuesto una composición de recubrimiento antiniebla curada térmicamente tal como la siguiente (véase el Documento de patente 1). Esta composición de recubrimiento antiniebla curada térmicamente contiene un monómero que tiene un grupo funcional reticulable que es tanto un grupo N-metilol, un grupo N-metilol éter como un grupo hidroxilo, y un copolímero de bloque o de injerto que consiste en una parte de polímero hidrófilo formada de un monómero hidrófilo y un (met)acrilato de alquilo inferior y una parte de polímero hidrófobo formada de un monómero de vinilo que tiene un grupo ácido sulfónico, carboxilo o ácido fosfórico y un (met)acrilato de alquilo inferior. Con esta composición de recubrimiento antiniebla es posible formar una película de recubrimiento por la cual se mantengan las excelentes propiedades antiniebla y adhesividad en entornos de alta temperatura.

30 Documento de patente 1: Solicitud de patente japonesa abierta a consulta por el público nº H6-212146 (página 2, página 3, páginas 14 a 17)

35 El documento JP S51 125112 A describe una composición de recubrimiento termoestable soluble en agua basada en acrílico.

El documento JP 2007 051254 proporciona una composición de recubrimiento en emulsión que puede formar una excelente película anti-empañamiento sobre la superficie de, por ejemplo, un material de plástico transparente o un material de metal.

40 El documento JP 6 107967 A describe una composición de agente anti-empañamiento tipo termoestable adecuada para mejorar las propiedades anti-empañamiento y adhesividad en un entorno de alta temperatura.

Resumen de la invención

45 Sin embargo, con la composición de recubrimiento antiniebla del Documento de patente 1 se requiere un tiempo de curado largo de 60 minutos para curar térmicamente la película de recubrimiento a una baja temperatura de 80 °C. Otro problema es la opalescencia atribuible a la parte de polímero hidrófobo del copolímero, que se produce si la humedad relativa (HR) del entorno supera el 60 % cuando se aplica la composición de recubrimiento antiniebla, y frecuentemente produce blanqueamiento de la película recubierta. La opalescencia es un fenómeno que se produce cuando la humedad es alta (tal como HR 60 % o más) cuando un material de recubrimiento se aplica y se seca, en el que finas partículas de humedad en el aire condensan sobre la superficie de la película de recubrimiento durante la aplicación y secado, y los componentes de resina se agregan y precipitan, produciendo bultos e indentaciones sobre la superficie de la película de recubrimiento que hacen que la película de recubrimiento parezca blanca.

55 Es un objetivo de la presente invención proporcionar una composición de recubrimiento antiniebla por la cual la opalescencia se suprima incluso cuando un material de recubrimiento se aplica y se seca bajo condiciones de alta humedad, y que pueda curarse térmicamente en un tiempo corto y a una baja temperatura para obtener una película de recubrimiento con buena adhesión a un sustrato y excelente resistencia al calor y propiedades antiniebla.

60 Para lograr este objetivo, la composición de recubrimiento antiniebla de un aspecto de la presente invención comprende un copolímero (A) formado de una mezcla de monómeros que contiene un monómero (A1), un monómero (A2) y un monómero (A3); un compuesto básico (B); y un tensioactivo (C). El monómero (A1) es monómero de vinilo que tiene grupo N-metilol o grupo N-alcóximetilol. El monómero (A2) es monómero de vinilo que tiene grupo ácido sulfónico. El monómero (A3) es monómero de (met)acrilato de alquilo. El contenido del monómero (A1) es 3 a 20 partes en masa, el contenido del monómero (A2) es 3 a 20 partes en masa, el contenido del

monómero (A3) es 60 a 94 partes en masa, y el total de los monómeros (A1) y (A2) es 6 a 40 partes en masa por 100 partes en masa como el total de los monómeros (A1), (A2) y (A3), mientras que el contenido del compuesto básico (B) es 50 al 90 % en moles del grupo ácido sulfónico en el monómero (A2), y el contenido del tensioactivo (C) es 0,5 a 30 partes en masa por 100 partes en masa del copolímero (A).

5 Preferentemente, la mezcla de monómeros contiene además un monómero de N,N-dialquil(met)acrilamida (A4), siendo el contenido del monómero (A4) 5 a 50 partes en masa por 100 partes en masa como el contenido combinado de los monómeros (A3) y (A4).

10 La constante de disociación de la base del compuesto básico (B) en una disolución acuosa a 25 °C es preferentemente 3 a 14.

El punto de ebullición del compuesto básico (B) es preferentemente 130 a 1500 °C.

15 En un ejemplo, el copolímero (A) tiene estructuras reticuladas formadas por una reacción de condensación del grupo N-metilol o grupo N-alcoximetilol del monómero (A1), y el monómero (A2) tiene un grupo ácido sulfónico neutralizado que mejora la hidrofilia y resistencia al calor del copolímero (A) y un grupo ácido sulfónico no neutralizado que promueve la reacción de condensación del monómero (A1).

20 Los siguientes efectos pueden lograrse con la presente invención.

Con la composición de recubrimiento antiniebla de la primera invención se consiguen buenas propiedades de curado basándose en las propiedades del monómero (A1), mientras que se acelera el curado a bajas temperaturas y se logra la supresión de la opalescencia basándose en las propiedades del monómero (A2), y se consiguen buena resistencia al calor y adhesividad con el sustrato basándose en las propiedades del monómero (A3) que forman el copolímero. Además, el neutralizar algunos de los grupos ácido sulfónico del monómero (A2) basándose en las propiedades del compuesto básico (B) sirve para aumentar la hidrofilia del copolímero, mientras que también se potencia el efecto de supresión de la opalescencia y se proporciona excelente resistencia al calor suprimiendo la degradación por oxidación de la película de recubrimiento producida por grupos ácido sulfónico bajo condiciones a alta temperatura. Adicionalmente, se logran buenas propiedades antiniebla por el efecto tensioactivo del tensioactivo (C), que reduce la tensión superficial de la humedad que se adhiere a la superficie de la película de recubrimiento de manera que forme una película de agua.

Así, con la composición de recubrimiento antiniebla se suprime la opalescencia, incluso cuando el material de recubrimiento se aplica y se seca bajo condiciones de alta humedad, y puede lograrse el curado térmicamente en un tiempo corto y a una baja temperatura para obtener una película de recubrimiento con buena adhesión a un sustrato y excelente resistencia al calor y propiedades antiniebla.

MEJOR MODO PARA LLEVAR A CABO LA INVENCION

40 A continuación se explican en detalle realizaciones detalladas de la presente invención.

<Composición de recubrimiento antiniebla>

45 La composición de recubrimiento antiniebla de la presente realización comprende un copolímero (A) formado de una mezcla de monómeros que contiene un monómero (A1), un monómero (A2) y un monómero (A3); un compuesto básico (B); y un tensioactivo (C). El monómero (A1) es monómero de vinilo que tiene grupo N-metilol (-NHCH₂OH) o grupo N-alcoximetilol (-NHCH₂OR, en la que R es grupo alquilo). El monómero (A2) es monómero de vinilo que tiene grupo ácido sulfónico (grupo sulfo, -SO₃H). El monómero (A3) es monómero de (met)acrilato de alquilo.

50 Esta composición de recubrimiento antiniebla puede usarse favorablemente como material de recubrimiento antiniebla para, por ejemplo, faros y otros dispositivos de iluminación de vehículos. Esta composición de recubrimiento antiniebla no permite la opalescencia y otros problemas cuando se aplica y se seca bajo condiciones de alta humedad, y puede curarse térmicamente en un tiempo corto y a una baja temperatura. Una película de recubrimiento obtenida curando térmicamente la composición de recubrimiento antiniebla tiene buena adhesión a un sustrato (objeto que va a recubrirse) y excelente resistencia al calor y propiedades antiniebla.

Los componentes de la composición de recubrimiento antiniebla se explican secuencialmente a continuación.

60 [Copolímero (A)]

[Monómero (A1)]

65 Primero se explica el monómero (A1) que forma el copolímero, o en otras palabras un monómero de vinilo que tiene grupo N-metilol o N-alcoximetilol. Este monómero (A1) es un monómero de vinilo para formar estructuras reticuladas en el copolímero por reticulación intermolecular en una reacción de condensación por deshidratación, reacción de

condensación por desalcoholización u otra reacción de condensación. Debido a que el monómero (A1) tiene tales grupos funcionales reticulables, se forman estructuras reticuladas en el copolímero cuando se calienta después de la fabricación. Esta reacción de condensación es promovida por un catalizador ácido.

5 Ejemplos del monómero (A1) incluyen, por ejemplo, N-metilol(met)acrilamida, N-metoximetilol(met)acrilamida y N-butoximetilol(met)acrilamida. Uno o dos o más de éstos pueden usarse como monómero (A1). De estos monómeros, la N-metilol(met)acrilamida es particularmente deseable como monómero (A1) por la excelente estabilidad durante el almacenamiento de la composición de recubrimiento antiniebla y las excelentes propiedades de curado térmico a bajas temperaturas.

10 El contenido del monómero (A1) es 3 a 20 partes en masa o preferentemente 5 a 15 partes en masa por 100 partes en masa como el total de los monómeros (A1), (A2) y (A3). Si el contenido del monómero (A1) es inferior a 3 partes en masa, las propiedades de curado a baja temperatura del copolímero se reducen, y el tiempo de curado se prolonga. Si el contenido del monómero (A1) supera 20 partes en masa, por otra parte, aumenta la densidad de reticulación del copolímero, reduciendo las propiedades antiniebla de la película de recubrimiento, y la reacción de reticulación puede avanzar con el tiempo si la película se deja bajo condiciones a alta temperatura, reduciendo adicionalmente las propiedades antiniebla de la película.

20 [Monómero (A2)]

A continuación se explica el monómero (A2), o en otras palabras un monómero de vinilo que tiene grupo ácido sulfónico. Este monómero (A2) funciona como un catalizador ácido para promover la reacción de condensación del monómero (A1) a bajas temperaturas, y también sirve para dar a la película de recubrimiento un buen aspecto externo, aumentando la hidrofilia del copolímero y suprimiendo la opalescencia cuando la composición se aplica y se seca bajo condiciones de alta humedad.

25 Ejemplos del monómero (A2) incluyen, por ejemplo, (met)acrilato de 3-sulfopropilo, (met)acrilato de 2-sulfoetilo, ácido 2-acrilamido-2-metilpropanosulfónico, ácido p-estirenosulfónico, ácido vinilsulfónico y ácido metalilsulfónico. Pueden usarse uno o más de éstos como monómero (A2).

30 De estos monómeros, el (met)acrilato de 3-sulfopropilo, (met)acrilato de 2-sulfoetilo y ácido 2-acrilamido-2-metilpropanosulfónico son particularmente deseables como el monómero (A2) por la excelente capacidad de copolimerización con el monómero (A1).

35 El contenido del monómero (A2) es 3 a 20 partes en masa o preferentemente 5 a 15 partes en masa por 100 partes en masa como el total de los monómeros (A1), (A2) y (A3). Si el contenido del monómero (A2) es inferior a 3 partes en masa, no funciona suficientemente como catalizador ácido en la reacción de condensación del monómero (A1), de manera que las propiedades de curado a baja temperatura del copolímero se reducen y el tiempo de curado tiende a ser mayor. El copolímero también se vuelve insuficientemente hidrófilo, y hay un riesgo de opalescencia cuando la composición se aplica y se seca bajo condiciones de alta humedad. Por otra parte, si el contenido del monómero (A2) supera las 20 partes en masa, la polaridad del copolímero (A) es mucho mayor, y la adhesividad de la película de recubrimiento tiende a ser menos debido a que se reduce la afinidad entre la película de recubrimiento y el sustrato, mientras que al mismo tiempo la resistencia al calor de la película de recubrimiento tiende a ser menos debido a que hay un aumento del riesgo de degradación por oxidación de la película de recubrimiento producida por grupos ácido sulfónico del monómero (A2) bajo condiciones de alta temperatura.

45 [Monómero (A3)]

50 A continuación se explica el monómero (A3), que es un monómero de (met)acrilato de alquilo. Este monómero (A3) es un componente que potencia la resistencia al calor de la película de recubrimiento y confiere buena adhesividad, aumentando la afinidad entre la película de recubrimiento y el sustrato. Los monómeros de (met)acrilato de alquilo son ésteres de alquilo lineal, ramificado o cíclico de ácido (met)acrílico.

55 Ejemplos de este monómero (A3) incluyen (met)acrilato de metilo, (met)acrilato de etilo, (met)acrilato de n-propilo, (met)acrilato de isopropilo, (met)acrilato de n-butilo, (met)acrilato de isobutilo, (met)acrilato de t-butilo, (met)acrilato de 2-etilhexilo, (met)acrilato de laurilo, (met)acrilato de estearilo y (met)acrilato de ciclohexilo. Uno o dos o más de éstos pueden usarse como monómero (A3).

60 Se prefiere un monómero de (met)acrilato de alquilo inferior como monómero (A3). Los monómeros de (met)acrilato de alquilo inferior son aquellos monómeros de (met)acrilato de alquilo en los que el número de átomos de carbono en el grupo alquilo del éster de alquilo es 1 a 4. Se prefiere un (met)acrilato de alquilo inferior en el que el grupo alquilo del éster de alquilo tiene 1 ó 2 átomos de carbono como monómero (A3). Si se usa un (met)acrilato de alquilo en el que el grupo alquilo del éster de alquilo tiene 5 o más átomos de carbono, se reduce la hidrofilia del copolímero, y hay un elevado riesgo de opalescencia cuando la composición se aplica y se seca en condiciones de alta humedad.

65

El contenido del monómero (A3) es 60 a 94 partes en masa o preferentemente 70 a 90 partes en masa por 100 partes en masa como el total de los monómeros (A1), (A2) y (A3). Si el contenido del monómero (A3) es inferior a 60 partes en masa, la adhesividad entre la película de recubrimiento y el sustrato se reducen debido a las elevadas proporciones de los monómeros (A1) y (A2). Si el contenido del monómero (A3) supera las 94 partes en masa, por otra parte, las propiedades de curado a baja temperatura del copolímero son menores debido a la disminución de las proporciones de monómeros (A1) y (A2), y el tiempo de curado tiende a ser mayor.

[Otro monómero de vinilo]

Puede usarse otro monómero de vinilo como monómero para formar el copolímero, además del monómero (A1), monómero (A2) y monómero (A3). Este otro monómero de vinilo no está particularmente limitado, en tanto que pueda copolimerizarse con los monómeros (A1) a (A3).

Ejemplos específicos del otro monómero de vinilo incluyen estireno, viniltolueno, α -metilestireno y otros monómeros de vinilo aromáticos; mono(met)acrilato de (metoxi)polietilenglicol, mono(met)acrilato de (metoxi)polipropilenglicol, mono(met)acrilato de (etoxi)polietilenglicol, mono(met)acrilato de (etoxi)polipropilenglicol y otros monómeros de (met)acrilato de alcoxilquilenglicol; (met)acrilato de 2-hidroxietilo, (met)acrilato de 2-hidroxipropilo, (met)acrilato de 4-hidroxibutilo, aducto de (met)acrilato de 2-hidroxietilo - ϵ -caprolactona y otros monómeros de vinilo que contienen grupos hidroxilo; ácido (met)acrílico, ácido crotonico, ácido maleico, semiéster del ácido maleico y otros monómeros que contienen grupo carboxilo y sus sales de metales alcalinos y sales de amonio; y (met)acrilamida, N-metil(met)acrilamida, N,N-dimetil(met)acrilamida, N-etil(met)acrilamida, N,N-dietil(met)acrilamida, N-n-propil(met)acrilamida, N-isopropil(met)acrilamida, N-dimetilaminoetil(met)acrilamida, N-dimetilaminopropil(met)acrilamida, (met)acrilamida de diacetona, N-(met)acriloilpiperidina, (met)acriloilmorfolina, N-vinil-2-pirrolidona, 2-vinilpiridina y otros monómeros de vinilo que contienen átomos de nitrógeno. Uno o dos o más de éstos pueden usarse como el otro monómero de vinilo.

[Monómero (A4)]

De estos otros monómeros de vinilo se prefiere N,N-dimetil(met)acrilamida, N,N-dietil(met)acrilamida u otro monómero de N,N-dialquil(met)acrilamida (algunas veces abreviado como monómero (A4)) por resistencia al calor superior, alta hidrofiliía y buenos efectos de supresión de la opalescencia. Pueden usarse uno o dos o más monómeros (A4). El contenido del monómero (A4) es preferentemente 5 a 50 partes en masa por 100 partes en masa como el total de los monómeros (A3) y (A4).

Para la excelente resistencia al calor y adhesividad al sustrato y también para mejorar la hidrofiliía del copolímero y suprimir la opalescencia, es especialmente deseable usar una combinación de un monómero de (met)acrilato de alquilo inferior (A3) y un monómero de N,N-dialquilacrilamida (A4).

Cuando un monómero de (met)acrilato de alquilo inferior se usa en combinación con un monómero de N,N-dialquil(met)acrilamida, el contenido del monómero de (met)acrilato de alquilo inferior (A3) es preferentemente 50 a 90 partes en masa, mientras que el contenido del monómero de N,N-dialquil(met)acrilamida (A4) es tal como para constituir el resto por 100 partes en masa como el total del monómero de (met)acrilato de alquilo inferior (A3) y el monómero de N,N-dialquil(met)acrilamida (A4). Si el contenido del monómero de (met)acrilato de alquilo inferior (A3) es inferior a 50 partes en masa, el tiempo de curado requerido para obtener un grado suficiente de reticulación es mayor debido a que el copolímero es mucho más hidrófilo. Por otra parte, si el contenido del monómero de (met)acrilato de alquilo inferior (A3) supera las 90 partes en masa, el efecto de aumentar la hidrofiliía del copolímero se reduce, y el efecto de supresión de la opalescencia tiende a ser menor.

[Método de fabricación del copolímero (A)]

El copolímero (A) puede obtenerse copolimerizando una mezcla de monómeros de los monómeros (A1), (A2) y (A3) anteriormente mencionados junto con el monómero (A4) según sea necesario. La estructura del copolímero puede tener una estructura de copolímero aleatorio, copolímero alternante, copolímero de bloque o copolímero de injerto, pero se prefiere un copolímero aleatorio para facilitar la preparación y para mejorar las propiedades antiniebla y otros efectos de la composición de recubrimiento antiniebla. Puede adoptarse un método de polimerización por radicales, método de polimerización catiónica, método de polimerización viva aniónica, método de polimerización viva catiónica u otro método de polimerización conocido como método de polimerización para obtener el copolímero, pero se prefiere un método de polimerización por radicales para facilitar la producción industrial en particular, y por motivos de rendimiento en todo sentido. Puede adoptarse un método de polimerización a granel común, método de polimerización en suspensión, método de polimerización en emulsión como el método de polimerización por radicales, pero se prefiere un método de polimerización en disolución debido a que la composición puede entonces usarse como tal como material de recubrimiento después de la polimerización.

A continuación se explica un método de fabricación usando polimerización en disolución.

Si el disolvente de polimerización tiene un punto de ebullición muy alto, la buena adhesión entre la película de

recubrimiento y el sustrato puede afectarse adversamente por el disolvente de polimerización residual que queda del secado y curado térmico de la película de recubrimiento, por lo que se desea usar un disolvente de polimerización con un punto de ebullición inferior a 180 °C. Ejemplos de tales disolventes de polimerización incluyen metanol, etanol, n-propanol, isopropanol, n-butanol, isobutanol, s-butanol, t-butanol, alcohol de diacetona y otros disolventes de alcohol; éter monometílico de etilenglicol, éter monoetílico de etilenglicol, éter monometílico de propilenglicol, éter monoetílico de propilenglicol, 3-metoxi-1-butanol, 3-metoxi-3-metil-1-butanol y otros disolventes de éter de alcohol; acetona, metiletilcetona, metilisobutilcetona, ciclohexanona y otros disolventes de cetona; tetrahidrofurano, dioxano y otros disolventes de éter; acetato de metilo, acetato de etilo, acetato de n-butilo, acetato de isobutilo, acetato de t-butilo, lactato de metilo, lactato de etilo y otros disolventes de éster; benceno, tolueno, xileno y otros disolventes aromáticos; formamida, dimetilformamida y otros disolventes de amida; y agua. Pueden usarse uno o dos o más de estos disolventes de polimerización.

La cantidad total de los monómeros es preferentemente 50 partes en masa o menos por 100 partes en masa como la cantidad combinada del disolvente de polimerización usado en la reacción de polimerización más la cantidad total de los monómeros (A1), (A2) y (A3), y monómero (A4) según sea necesario. Si la relación de monómeros es superior a 50 partes en masa, se genera más calor de polimerización, y la fabricación industrial tiende a ser difícil.

Puede usarse un compuesto azoico de peróxido orgánico comúnmente usado como iniciador de la polimerización por radicales. Ejemplos de peróxidos orgánicos incluyen peróxido de benzoílo, peróxido de 3,5,5-trimetilhexanoílo, t-butilperoxi-2-hexanoato, peroxipivalato de t-butilo y peroxipivalato de t-hexilo. Ejemplos de compuestos azoicos incluyen 2,2'-azobisisobutironitrilo y 2,2'-azobis-2-metilbutironitrilo. La cantidad añadida del iniciador de la polimerización por radicales es preferentemente 0,01 a 5 partes en masa por total de 100 partes en masa de los monómeros (A1), (A2) y (A3) con monómero (A4) según sea necesario. Para controlar la generación de calor de polimerización se desea añadir gota a gota un iniciador de la polimerización por radicales en el recipiente de reacción para realizar la reacción de polimerización. La temperatura de polimerización puede cambiarse apropiadamente según el tipo de iniciador de la polimerización por radicales usado, pero es preferentemente 30 a 150 °C o más preferentemente 40 a 100 °C para fines de fabricación industrial.

[Compuesto básico (B)]

A continuación se explica el compuesto básico (B). Este compuesto básico es un componente que neutraliza parte de los grupos ácido sulfónico en el monómero (A2). El neutralizar parte de los grupos ácido sulfónico en el monómero (A2) con el compuesto básico (B) sirve para aumentar la hidrofilia del copolímero y potenciar el efecto de supresión de la opalescencia, mientras que también se suprime la degradación por oxidación de la película de recubrimiento producida por grupos ácido sulfónico en entornos de alta temperatura, mejorándose así la resistencia al calor.

Ejemplos del compuesto básico (B) incluyen hidróxido sódico, hidróxido de calcio, amoniaco, metilamina, dimetilamina, trimetilamina, etilamina, dietilamina, trietilamina, monoetanolamina, dietanolamina, trietanolamina, dimetilaminoetanol, dietilaminoetanol, anilina, α -naftilamina, bencilamina, piridina, 2,6-lutidina e imidazol. Pueden usarse uno o dos o más de éstos como el compuesto básico (B).

Para facilitar la disociación de grupos ácido sulfónico durante el curado térmico de la película de recubrimiento y para prevenir la interferencia con el efecto del catalizador ácido de los grupos ácido sulfónico, la constante de disociación de la base (abreviada en lo sucesivo pKb) del compuesto básico (B) en una disolución acuosa a 25 °C es preferentemente 3 a 14, o más preferentemente 4 a 14. Ejemplos de tales compuestos básicos (B) incluyen amoniaco (pKb = 4,7), metilamina (pKb = 3,5), dimetilamina (pKb = 3,4), trimetilamina (pKb = 3,2), etilamina (pKb = 3,5), dietilamina (pKb = 3,4), trietilamina (pKb = 3,2), monoetanolamina (pKb = 4,5), dietanolamina (pKb = 5,1), trietanolamina (pKb = 6,2), dimetilaminoetanol (pKb = 4,1), dietilaminoetanol (pKb = 4,1), anilina (pKb = 4,6), α -naftilamina (pKb = 10,1), bencilamina (pKb = 4,6), piridina (pKb = 8,8) y 2,6-lutidina (pKb = 8,0), imidazol (pKb = 7,1).

Con el fin de lograr un mayor efecto de supresión sobre la degradación por oxidación de la película de recubrimiento producida por grupos ácido sulfónico bajo condiciones de alta temperatura, el compuesto básico (B) tiene preferentemente un punto de ebullición de 130 a 1500 °C y baja volatilidad en entornos de alta temperatura, y más preferentemente tiene un punto de ebullición de 150 a 1500 °C. Ejemplos de este compuesto básico (B) incluyen hidróxido sódico (punto de ebullición 1390 °C), hidróxido de calcio (se degrada al punto de fusión 580 °C), monoetanolamina (punto de ebullición 172 °C), dietanolamina (punto de ebullición 217 °C), trietanolamina (punto de ebullición 335 °C), dimetilaminoetanol (punto de ebullición 144 °C), dietilaminoetanol (punto de ebullición 163 °C), anilina (punto de ebullición 184 °C), α -naftilamina (punto de ebullición 301 °C), bencilamina (punto de ebullición 183 °C), 2,6-lutidina (punto de ebullición 144 °C) e imidazol (punto de ebullición 256 °C).

Un compuesto que tiene una pKb de 3 a 14 en una disolución acuosa a 25 °C y un punto de ebullición de 130 a 1500 °C es especialmente deseable como el compuesto básico (B). Ejemplos de este compuesto básico (B) incluyen monoetanolamina, dietanolamina, trietanolamina, dimetilaminoetanol, dietilaminoetanol e imidazol.

Un compuesto que tiene una pKb de 4 a 14 a 25 °C y un punto de ebullición de 150 a 1500 °C es más deseable que

el compuesto básico (B). Ejemplos de este compuesto básico (B) incluyen monoetanolamina, dietanolamina, trietanolamina, dietilaminoetanol e imidazol.

5 El contenido del compuesto básico (B) se determina de manera que este compuesto básico (B) neutralice parte de los grupos ácido sulfónico del monómero (A2), dejando el monómero (A2) con tanto grupos ácido sulfónico que mejoren la hidrofilia y resistencia al calor del copolímero (A) como grupos ácido sulfónico no neutralizados que promueven la reacción de condensación del monómero (A1). En una realización, el contenido del compuesto básico (B) es 50 al 95 % en moles o preferentemente 60 al 90 % en moles de los grupos ácido sulfónico en el monómero (A2). Si el contenido del compuesto básico (B) es inferior al 50 % en moles, el efecto de mejorar la hidrofilia y resistencia al calor del copolímero es menor. Por otra parte, no es deseable que el contenido del compuesto básico (B) supere el 95 % en moles debido a que la función de catalizador ácido de los grupos ácido sulfónico se reduce, y las propiedades de curado a baja temperatura del copolímero disminuyen enormemente.

15 El método de neutralización de los grupos ácido sulfónico del monómero (A2) con el compuesto básico (B) puede ser tanto un método de añadir el compuesto básico (B) a una disolución del copolímero y un disolvente, como un método de añadir el compuesto básico (B) junto con los monómeros cuando se fabrica el copolímero. De estos, se prefiere el último método debido a que la acidez se reduce cuando el monómero (A2) se neutraliza con el compuesto básico (B), proporcionando así buena solubilidad en el disolvente de polimerización y reduciendo la probabilidad de corrosión del recipiente de reacción.

20 [Tensioactivo (C)]

25 A continuación se explica el tensioactivo (C). El tensioactivo (C) es un componente que reduce la tensión superficial de la humedad que se adhiere a la superficie de la película de recubrimiento, formando una película de agua sobre la superficie de la película de recubrimiento y mejorando así las propiedades antiniebla. El tensioactivo (C) puede ser cualquier tensioactivo convencionalmente conocido, y ejemplos incluyen tensioactivos no iónicos, tensioactivos aniónicos, tensioactivos catiónicos y tensioactivos anfóteros. De estos, se desea incluir al menos uno o más tensioactivos aniónicos con el fin de lograr efectos duraderos.

30 Ejemplos de tensioactivos no iónicos incluyen, por ejemplo, alcohol láurico de polioxietileno, lauril éter de polioxietileno, oleil éter de polioxietileno y otros éteres de alcoholes superiores de polioxietileno, octil fenol de polioxietileno, nonil fenol de polioxietileno y otros alquil aril éteres de polioxietileno, monoestearato de polioxietilenglicol y otros ésteres de acilo de polioxietileno, aducto de polipropilenglicol-óxido de etileno, monolaurato de sorbitano polioxietilenado, monoestearato de sorbitano polioxietilenado y otros ésteres de ácidos grasos de sorbitano polioxietilenados, y éster de alquilfosfato, éster de alquil éter fosfato de polioxietileno y otros ésteres de fosfato, ésteres de azúcar y ésteres de celulosa.

40 Ejemplos de tensioactivos aniónicos incluyen, por ejemplo, oleato de sodio, oleato de potasio y otras sales de ácidos grasos, laurilsulfato de sodio, laurilsulfato de amonio y otros ésteres de sulfato de alcoholes superiores, dodecilsulfonato de sodio, alquilnaftalenosulfonato de sodio y otras sales de ácido alquilbencenosulfónico y sales de ácido alquilnaftalenosulfónico, formalina naftaleno sulfonato condensados, sales de sulfosuccinato de dialquilo, sales de fosfato de dialquilo, alquil fenil éter sulfato de polioxietileno de sodio y otras sales de sulfato de polioxietileno.

45 Ejemplos de tensioactivos catiónicos incluyen, por ejemplo, etanolaminas, acetato de laurilamina, monoformiato de trietanolamina, estearamida-acetato de etildietilamina y otras sales de amina, cloruro de lauriltrimetilamonio, cloruro de esteariltrimetilamonio, cloruro de dilaurildimetilamonio, cloruro de diestearildimetilamonio, cloruro de laurildimetilbencilamonio, cloruro de estearildimetilbencilamonio y otras sales de amonio cuaternario.

50 Ejemplos de tensioactivos anfóteros incluyen, por ejemplo, dimetil alquil lauril betaína, dimetil alquil estearil betaína y otros tensioactivos anfóteros basados en ácidos grasos, dimetil alquil sulfobetaina y otros tensioactivos anfóteros basados en ácido sulfónico, y alquil glicina.

55 El contenido de estos tensioactivos (C) es preferentemente 0,5 a 30 partes en masa o más preferentemente 1 a 20 partes en masa por 100 partes en masa del copolímero. Si el contenido del tensioactivo (C) es inferior a 0,5 partes en masa, es difícil obtener propiedades antiniebla continuas de larga duración de la película de recubrimiento. Si supera las 30 partes en masa, por otra parte, el aspecto externo y la buena adhesividad de la película de recubrimiento disminuyen, y la resistencia al agua de la película de recubrimiento también tiende a ser menor. El método de mezcla del copolímero y el tensioactivo (C) puede ser un método de añadir el tensioactivo (C) a una disolución del copolímero disuelta en un disolvente, o un método de añadir el tensioactivo (C) junto con los monómeros durante la fabricación del copolímero.

[Otros componentes]

65 Los componentes esenciales de la composición de recubrimiento antiniebla son el copolímero (A), el compuesto básico (B) y el tensioactivo (C). También pueden combinarse diversos aditivos comúnmente usados tales como

agentes de nivelación, antioxidantes, absorbentes de UV, estabilizadores de la luz y catalizadores de curado como otros componentes en la composición de recubrimiento antiniebla. Estos otros componentes pueden combinarse en las cantidades comúnmente usadas para cada aditivo.

5 [Preparación de la composición de recubrimiento antiniebla]

La composición de recubrimiento antiniebla se fabrica generalmente añadiendo un disolvente para disolver, dispersar o diluir una disolución del copolímero obtenida por copolimerización de los monómeros anteriormente mencionados, con el objetivo de ajustar la viscosidad para fines de recubrimiento. Debido a que la buena adhesión entre la película de recubrimiento y el sustrato puede afectarse adversamente por el disolvente residual que queda del secado y el curado térmico de la película de recubrimiento si el disolvente tiene un punto de ebullición extremadamente alto, el disolvente añadido a la disolución de copolímero tiene preferentemente un punto de ebullición inferior a 180 °C.

15 Ejemplos de tales disolventes incluyen metanol, etanol, n-propanol, isopropanol, n-butanol, isobutanol, s-butanol, t-butanol, alcohol de diacetona y otros disolventes de alcohol; éter monometílico de etilenglicol, éter monoetilico de etilenglicol, éter monometílico de propilenglicol, éter monoetilico de propilenglicol, 3-metoxi-1-butanol, 3-metoxi-3-metil-1-butanol y otro disolvente de éter de alcohol; acetona, metiletilcetona, metilisobutilcetona, ciclohexanona y otros disolventes de cetona; tetrahidrofurano, dioxano y otros disolventes de éter; acetato de metilo, acetato de etilo, acetato de n-butilo, acetato de isobutilo, acetato de t-butilo, lactato de metilo, lactato de etilo y otros disolventes de éster; benceno, tolueno, xileno y otros disolventes aromáticos; formamida, dimetilformamida y otros disolventes de amida; n-hexano, ciclohexano, n-heptano, n-octano, n-decano y otros disolventes de hidrocarburo; y agua. Pueden usarse uno o dos o más de éstos como disolvente.

25 [Artículo recubierto]

Se explica aquí un artículo recubierto formado usando esta composición de recubrimiento antiniebla. Este artículo recubierto se forma aplicando y secando la composición de recubrimiento antiniebla sobre un objeto que va a recubrirse como sustrato, y luego curando térmicamente durante 5 a 60 minutos a 60 a 150 °C para así formar una película de recubrimiento sobre la superficie del objeto que va a recubrirse.

Como método específico de formar la película de recubrimiento, la composición de recubrimiento antiniebla se aplica primero al objeto que va a recubrirse por un método de aplicación usado con materiales de recubrimiento comunes. La superficie del objeto que va a recubrirse se limpia preferentemente primero de contaminantes adherentes, se desengrasa y se lava antes de la aplicación con el objetivo de aumentar las propiedades de humectación de la composición de recubrimiento antiniebla sobre el objeto que va a recubrirse y prevenir la repelencia. Ejemplos específicos de esto incluyen eliminación de polvo con aire a alta presión o aire ionizado, limpieza ultrasónica con una disolución acuosa de detergente o disolvente de alcohol, limpieza con un disolvente de alcohol, y limpieza con UV u ozono. Métodos de aplicación adecuados incluyen inmersión, recubrimiento por aspersión, recubrimiento con rodillo, recubrimiento con barra y recubrimiento con spray.

Después de la aplicación, la película de recubrimiento se seca volatilizando el disolvente durante 0,5 a 5 minutos a una temperatura de 20 a 50 °C. A continuación, la película de recubrimiento se forma curando térmicamente durante 5 a 60 minutos a una temperatura de 60 a 150 °C, o preferentemente durante 10 a 40 minutos a una temperatura de 70 a 130 °C. Durante este proceso, los grupos ácido sulfónico del monómero (A2) promueven una reacción de condensación por deshidratación o reacción de condensación por desalcoholización de los grupos N-metilol o grupos N-alcoximetilol del monómero (A1) en el copolímero, que forma estructuras reticuladas en el copolímero. Sin embargo, cuando el objeto que va a recubrirse es un material de resina sintética, es necesario fijar la temperatura de curado a una temperatura a o por debajo de la temperatura de deformación térmica del material de resina sintética.

El espesor de película de la película de recubrimiento formada sobre el objeto que va a recubrirse con la composición de recubrimiento antiniebla es preferentemente 0,5 a 20 µm o más preferentemente 1 a 10 µm con el fin de obtener buenas propiedades antiniebla y un buen aspecto externo de la película de recubrimiento. Si esta película de recubrimiento es más fina de 0,5 µm, las propiedades antiniebla de la película de recubrimiento tienden a ser menores, mientras que si es más gruesa de 20 µm, el aspecto externo de la película de recubrimiento tiende a ser malo.

Películas, placas y artículos moldeados de resina acrílica, resina de policarbonato, resina de poli(tereftalato de etileno) y otras resinas transparentes, y artículos trabajados de éstas, pueden usarse preferentemente para el objeto que va a recubrirse con la composición de recubrimiento antiniebla. Un dispositivo de iluminación de vehículos es especialmente deseable como este objeto que va a recubrirse. Ejemplos específicos de dispositivos de iluminación de vehículos incluyen faros, faros auxiliares, luces de carretera, luces para placas de licencia, luces traseras, luces de estacionamiento, luces de freno, luces de marcha atrás, luces de indicadores de giro, luces de indicadores de giro auxiliares y luces de emergencia.

65

<Resumen de los efectos de la realización>

(1) Con la composición de recubrimiento antiniebla de la realización se obtienen buenas propiedades de curado debido a las propiedades del monómero (A1), mientras que el curado acelerado a bajas temperaturas y la supresión de la opalescencia se logran debido a las propiedades del monómero (A2), y la buena resistencia al calor y la adhesividad con el sustrato se logran debido a las propiedades del monómero (A3). Además, la neutralización de algunos de los grupos ácido sulfónico del monómero (A2) basándose en las propiedades del compuesto básico (B) sirve para aumentar la hidrofilia del copolímero, mientras que al mismo tiempo se potencia el efecto de supresión de la opalescencia y proporciona excelente resistencia al calor suprimiendo la degradación por oxidación de la película de recubrimiento producida por grupos ácido sulfónico bajo condiciones a alta temperatura. Adicionalmente, se logran buenas propiedades antiniebla por el efecto tensioactivo del tensioactivo (C), que reduce la tensión superficial de la humedad que se adhiere a la superficie de la película de recubrimiento de manera que se forme la película de agua.

Así, con la composición de recubrimiento antiniebla la opalescencia se suprime incluso cuando el material de recubrimiento se aplica y se seca bajo condiciones de alta humedad, y el curado térmico puede lograrse en un tiempo corto y a una baja temperatura para obtener una película de recubrimiento con buena adhesión a un sustrato y excelente resistencia al calor y propiedades antiniebla.

(2) Además, el monómero (A1) se fija a 3 a 20 partes en masa, el monómero (A2) a 3 a 20 partes en masa y el monómero (A3) a 60 a 94 partes en masa, mientras que el total del monómero (A1) y el monómero (A2) se fija a 6 a 40 partes en masa por 100 partes en masa como el total del monómero (A1), el monómero (A2) y el monómero (A3). Como resultado, las propiedades de curado basadas en el monómero (A1) se potencian por la función catalítica basándose en el monómero (A2), mientras que la opalescencia durante la aplicación puede suprimirse por la hidrofilia basándose en el monómero (A2). Además, puede lograrse buena resistencia al calor y adhesividad de la película de recubrimiento debido a que el contenido del monómero (A3) es suficiente.

Además, el contenido de compuesto básico (B) se fija al 50 al 95 % en moles de los grupos ácido sulfónico en el monómero (A2). Esto aumenta la hidrofilia del copolímero para proporcionar un efecto de supresión de la opalescencia adecuado, mientras que se mantiene la función catalítica de los grupos ácido sulfónico y mejora la resistencia al calor suprimiendo la degradación por oxidación de la película de recubrimiento producida por los grupos ácido sulfónico bajo condiciones de alta temperatura.

Debido a que el contenido del tensioactivo (C) se fija a 0,5 a 30 partes en masa por 100 partes en masa del copolímero (A), además, la tensión superficial de la humedad que se adhiere a la superficie de la película de recubrimiento se reduce, y este efecto es suficiente para formar una película de agua.

(3) Cuando las mezclas de monómeros también contienen el monómero de N,N-dialquil(met)acrilamida (A4), y el contenido del monómero (A4) se fija a 5 a 50 partes en masa por 100 partes en masa como el total del monómero (A3) y el monómero (A4), el efecto de supresión de la opalescencia puede aumentarse todavía más, y la resistencia al calor de la película de recubrimiento también puede mejorarse.

(4) Debido a que la constante de disociación de la base pK_b del compuesto básico (B) en una disolución acuosa a 25 °C es 3 a 14, es probable que los grupos ácido sulfónico y el compuesto básico se disocien durante el curado térmico de la película de recubrimiento, permitiendo que los grupos ácido sulfónico cumplan su función como catalizador ácido.

(5) Debido a que el punto de ebullición del compuesto básico (B) es 130 a 1500 °C, tiene baja volatilidad bajo condiciones de alta temperatura, haciendo más persistente el efecto de suprimir la degradación por oxidación de la película de recubrimiento producida por grupos ácido sulfónico bajo condiciones de alta temperatura, y aumentando adicionalmente la resistencia al calor.

Ejemplos

La realización anteriormente mencionada se explica a continuación en más detalle usando ejemplos y ejemplos comparativos.

[Ejemplo 1]

Los siguientes compuestos se cargaron en un recipiente de reacción equipado con un agitador, una tubería de introducción de nitrógeno y una tubería de refrigeración, y se calentaron a 65 °C bajo un suministro de gas nitrógeno.

- 240 g de n-propanol (abreviado NPA más adelante) como disolvente de polimerización;
- 10 g de N-metilacrilamida (abreviada N-MAA más adelante) como monómero (A1);
- 10 g de ácido 2-acrilamido-2-metilpropanosulfónico (abreviado AMPS más adelante) como monómero (A2);
- 60 g de metacrilato de metilo (abreviado MMA más adelante) y 20 g de acrilato de n-butilo (abreviado BA más adelante) como monómero (A3);
- 20 g de N,N-dimetilacrilamida (abreviada DMAA más adelante) como monómero (A4);
- 5,04 g de trietanolamina (véase la Tabla 1; punto de ebullición 335 °C, constante de disociación de la base pK_b = 6,2 en una disolución acuosa a 25 °C) como compuesto básico (B).

La cantidad del compuesto básico (B) se corresponde con el 70 % en moles de los grupos ácido sulfónico en el

ES 2 542 402 T3

AMPS usado como monómero (A2). Véase la fórmula: {AMPS cargado}/masa molar de AMPS x 70 %/100 x {masa molar de la trietanolamina} = 10/207,4 x 70/100 x 149,2 = 5,04.

5 A continuación, una disolución de 1 g de una dilución de hidrocarburo de pivalato de peróxido de t-hexilo (Perhexyl PV™, fabricado por NOF Corp.) disuelto en 40 g de NPA se añadió gota a gota al recipiente de reacción durante el transcurso de 3 horas como iniciador de la polimerización por radicales. Después de 5 horas de polimerización, la temperatura de la disolución de reacción se aumentó a 80 °C, y la polimerización se realizó a esa temperatura durante 1 hora para obtener una disolución con una concentración de copolímero del 30 % en masa.

10 Se añadieron 266,7 g de NPA y 400 g de éter monometílico de propilenglicol (abreviado más adelante PGM) a 333,3 g de esta disolución de copolímero (100 g como copolímero) para ajustar la concentración de copolímero al 10 % en masa, y se mezclaron 10 g (8 g como producto puro) de di-2-etilhexilsulfosuccinato de sodio (Rapisol A-80®, NOF Corp., 80 % en masa de principio activo) como tensioactivo (C) y 0,1 g de polidimetilsiloxano desnaturalizado con poliéter como agente de nivelación (BYK Chemical BYK®333) para obtener una composición de recubrimiento antiniebla.

15 Esta composición de recubrimiento antiniebla se evaluó por los métodos explicados más adelante para evaluar las composiciones de recubrimiento antiniebla, con los resultados mostrados en la Tabla 2.

20 [Tabla 1]

		Disociación básica constante (pkb) en solución acuosa a 25 C°	Punto cocción (C°)	Masa molar (g/mol)		
25	Compuesto base (B)	Triethanolamina	6.2	335	149.2	
		Imidazol	7.1	256	68.1	
		Dietilaminio Etanol	4.1	144	89.1	
		Piridina	8.8	115	79.1	
		30	Trietilamina	3.2	90	101.2
		Hidróxido sódico	0.2	1390	40.0	

35

40

45

50

55

60

65

[Tabla 2]

5			Unidades	Ejemplos									
				1	2	3	4	5	6	7	8		
5	Monómeros formando copolímero	A1	N-MAA	Partes de Masa (total de monómeros (A1)+(A2)+(A3) = 100)	10	10	10	10	10	10	10	10	10
		A2	AMPS		10	10	10	10	10	10	10	10	10
		A3	MMA		60	60	60	60	60	60	60	60	60
			BA		20	20	20	20	20	20	20	20	20
10	Compuesto básico	B	Trietanolamina	70	--	--	--	--	--	--	50	95	
			Imidazol	--	70	--	--	--	--	--	--	--	
			Dimetilaminoetanol	--	--	70	--	--	--	--	--	--	
			Piridina	--	--	--	70	--	--	--	--	--	
			Trietilamina	--	--	--	--	70	--	--	--	--	
15	Surfactante	C	Rapisol A80 ® (como producto puro)	8	8	8	8	8	8	8	8	8	
			Otro	BYK®333	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1
20	Solvente		NPA	500	500	500	500	500	500	500	500	500	
			PGM	400	400	400	400	400	400	400	400	400	
25	Resultados de la evaluación		Propiedades anti-rubor	⊗	⊗	⊗	⊗	⊗	⊗	⊗	○	○	
			Tiempo necesario de curación (minutos)	10	10	10	10	20	40	10	40		
			Adhesividad (PC)	⊗	⊗	⊗	⊗	⊗	⊗	⊗	⊗		
			Adhesividad (PMMA)	⊗	⊗	⊗	⊗	⊗	⊗	⊗	⊗		
			Propiedades anti-niebla	⊗	⊗	⊗	⊗	⊗	⊗	⊗	⊗		
			Resistencia al calor	⊗	⊗	○	Δ	Δ	⊗	Δ	⊗		

(1) Evaluación de las propiedades anti-opalescencia

En un entorno fijado a 30 °C, parámetros relativos variables entre HR 60 % y HR 90 %, la composición de recubrimiento antiniebla se aplicó por recubrimiento con spray a una placa de policarbonato a un espesor de 2 a 3 μm de película de recubrimiento después del curado, a continuación se dejó como tal en el mismo entorno durante 30 minutos después de la aplicación. Ésta se curó después térmicamente durante 10 minutos a 80 °C para obtener una probeta de película de recubrimiento. Las probetas de película de recubrimiento se prepararon por los métodos anteriormente mencionados a diversos niveles de humedad relativa HR entre el 60 % y el 90 %. El aspecto externo de la película de recubrimiento se observó visualmente, y se determinó la humedad relativa máxima a la que no se observaron blanqueamiento u otras anomalías y se evaluó según la siguiente escala de cuatro grados. Un grado de x significa que hubo problemas para el uso actual, Δ significa que no hubo problemas para el uso actual, ○ significa más deseable y ⊗ significa la más deseable.

⊗: Película de recubrimiento transparente incolora obtenida en entorno fijado al 90 % de HR

○: Película de recubrimiento transparente incolora obtenida en entorno fijado al 80 % de HR

Δ: Película de recubrimiento transparente incolora obtenida en entorno fijado al 70 % de HR

x: Película de recubrimiento transparente incolora obtenida en entorno fijado al 60 % de HR

(2) Evaluación del tiempo de curado necesario

La composición de recubrimiento antiniebla se aplicó por recubrimiento con spray a una placa de policarbonato a un espesor de 2 a 3 μm de la película de recubrimiento después del curado, se secó durante 1 minuto a 30 °C, y se curó térmicamente a 80 °C durante diversos tiempos entre 10 y 90 minutos para obtener probetas de película de recubrimiento. El tiempo de curado se varió dentro del intervalo de 10 minutos, 20 minutos, 40 minutos, 60 minutos y un máximo de 90 minutos, la película de recubrimiento resultante se sumergió durante 240 horas en agua caliente a 40 °C y se secó durante 1 hora a temperatura ambiente, y el aspecto externo de la película de recubrimiento se evaluó visualmente. El tiempo de curado mínimo al que el aspecto externo de la película de recubrimiento después de la inmersión en agua caliente era el mismo que antes de la prueba se dio como el tiempo de curado necesario. Un tiempo de curado necesario de 40 minutos o menos no se consideró un problema para el uso actual, mientras que 20 minutos o menos se consideró más deseable y 10 minutos o menos fue extremadamente deseable.

(3) Evaluación del rendimiento de la película de recubrimiento

La composición de recubrimiento antiniebla se aplicó por recubrimiento con spray a una placa de resina de policarbonato y una placa de resina acrílica a un espesor de 2 a 3 μm de la película de recubrimiento después del curado, se secó durante 1 minuto a 30 °C y se curó térmicamente a 80 °C durante el tiempo de curado necesario para obtener una probeta de película de recubrimiento.

(Adhesividad (PC))

5 Sobre la probeta de película de recubrimiento formada sobre la placa de resina de policarbonato (PC) se cortó una región de la película de recubrimiento de 1 cm de largo por 1 cm de ancho a intervalos de 1 mm para preparar 100 cuadrados de rejilla. Se fijó cinta de celofán a la superficie de los cuadrados de rejilla y se desprendió rápidamente, y se observó visualmente el aspecto externo y se evaluó según la siguiente escala de cuatro grados. Un grado de x significa que hubo problemas para el uso actual, Δ significa que no hubo problemas para el uso actual, o significa más deseable y ⊗ significa la más deseable.

10 ⊗: Sin desprendimiento
o: Ligero desprendimiento en las intersecciones de los cortes
Δ: Se observó pelado parcial
x: Completamente pelado

(Adhesividad (PMMA))

15 La adhesividad se evaluó de la misma forma que la adhesividad (PC) anterior, excepto que la placa de resina se sustituyó con una placa de resina acrílica (PMMA).

(Propiedades antiniebla)

20 La probeta de película de recubrimiento formada sobre la placa de resina de policarbonato o placa de resina acrílica se fijó 5 cm por encima de la superficie de agua de un baño de agua caliente mantenido a 80 °C con la superficie de la película de recubrimiento de la probeta hacia abajo, la película de recubrimiento se expuso continuamente a vapor del baño de agua caliente y 10 segundos después de la exposición se evaluó visualmente la presencia o ausencia de niebla según la siguiente escala de cinco grados. Un grado de x o xx significa que hubo problemas para el uso actual, Δ significa que no hubo problemas para el uso actual, O significa más deseable y ⊗ la más deseable.

25 ⊗: No se observó niebla
o: Se observó una ligera niebla durante un momento inmediatamente después de la exposición al vapor, pero no a partir de aquí
Δ: Se observó una ligera niebla, o no se observó niebla, pero la superficie de la película de recubrimiento pareció dañada en vez de lisa
30 x: Se observó niebla obvia
xx: La película de recubrimiento se volvió blanca inmediatamente después de la exposición al vapor debido a curado insuficiente

(Resistencia al calor)

35 La probeta de película de recubrimiento formada sobre la placa de resina de policarbonato se dejó durante 240 horas en una atmósfera a 120 °C, y a continuación se enfrió durante 1 hora a temperatura ambiente. Después de enfriarse se realizó la prueba antiniebla anteriormente mencionada, y el trozo se evaluó como se ha descrito anteriormente.

40 [Ejemplos 2 a 8]

45 Se prepararon disoluciones de copolímero como en el Ejemplo 1, excepto que el tipo del compuesto básico (B) y la cantidad añadida del mismo por los grupos ácido sulfónico en monómero (A2) se cambiaron como se muestra en la Tabla 2, se fabricaron composiciones de recubrimiento antiniebla, y cada una se evaluó con los resultados mostrados en la Tabla 2. Las propiedades físicas de los compuestos básicos (B) usados en cada ejemplo se muestran en la Tabla 1.

50 [Ejemplos 9 a 17]

55 Se prepararon disoluciones de copolímero como en el Ejemplo 1, pero con los componentes y proporciones combinadas mostrados en la Tabla 3, se fabricaron composiciones de recubrimiento antiniebla, y cada una se evaluó con los resultados mostrados en la Tabla 3.

60

65

65

[Tabla 3]

5	Unidades		Ejemplos										
			9	10	11	12	13	14	15	16	17		
10	Monómeros formando copolímero	A1	N-MAA	Partes de Masa (total de monómeros (A1)+(A2)+(A3) = 100)	3	20	12	10	3	20	10	10	10
		A2	AMPS		12	10	3	20	3	20	10	10	10
		A3	MMA		65	60	65	60	70	60	--	60	60
			2-EHMA		--	--	--	--	--	--	60	--	--
			BA		20	10	20	10	24	--	20	20	20
A4	DMAA	20	10	20	10	20	10	20	20	20			
15	Compuesto básico	B	Trietanolamina	%Mol (de grupos de ácido sulfónico en monómero (A2))	70	90	--	--	70	90	--	70	70
			Imidazol		--	--	70	90	--	--	80	--	--
20	Surfactante	C	Rapisol A80® (como producto puro)	Partes de Masa (total de monómeros (A1)+(A2)+(A3) = 100)	8	8	8	8	8	8	8	8	8
	Otro		BYK®333		0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1
	Solvente		NPA		500	500	500	500	500	500	500	500	500
		PGM	400	400	400	400	400	400	400	400	400		
25	Resultados de la evaluación	Propiedades anti-rubor			⊗	⊗	Δ	⊗	Δ	⊗	Δ	⊗	⊗
		Tiempo necesario de curación (minutos)			20	10	20	10	40	10	10	10	10
		Adhesividad (PC)			⊗	⊗	⊗	○	⊗	Δ	⊗	⊗	Δ
		Adhesividad (PMMA)			⊗	⊗	⊗	Δ	⊗	Δ	⊗	⊗	Δ
		Propiedades anti-niebla			⊗	Δ	⊗	⊗	⊗	Δ	⊗	Δ	⊗
		Resistencia al calor			⊗	Δ	⊗	Δ	⊗	Δ	⊗	Δ	⊗

30 Los símbolos en las Tablas 2 y 3 tienen los siguientes significados.

N-MAA: N-metilolacrilamida

AMPS: ácido 2-acrilamido-2-metilpropanosulfónico

MMA: metacrilato de metilo

2-EHMA: metacrilato de 2-etilhexilo

35 BA: acrilato de n-butilo

DMAA: N,N-dimetilacrilamida

NPA: n-propanol

PGM: éter monometílico de propilenglicol

40 Como se muestra en la Tabla 2, en las composiciones de recubrimiento antiniebla de los Ejemplos 1 y 2 los compuestos básicos (B) fueron trietanolamina e imidazol que tienen pKb de 6,2 y 7,1 y puntos de ebullición de 335 °C y 256 °C, respectivamente, y la composición del copolímero y el contenido de los componentes estuvieron dentro del intervalo más preferido. Como resultado, las composiciones de recubrimiento antiniebla de los Ejemplos 1 y 2 tuvieron propiedades anti-opalescencia extremadamente buenas, pudieron curarse térmicamente a una baja temperatura en una corta cantidad de tiempo y tuvieron rendimiento de la película de recubrimiento extremadamente bueno.

50 En la composición de recubrimiento antiniebla del Ejemplo 3, la pKb del compuesto básico (B) fue 4,1 y el punto de ebullición del dimetilaminoetanol fue 144 °C, y debido a que el punto de ebullición del compuesto básico (B) fue inferior a en el Ejemplo 1, la composición de recubrimiento antiniebla del Ejemplo 3 tuvo ligeramente menos resistencia al calor en comparación con el Ejemplo 1.

55 En el Ejemplo 4, el compuesto básico (B) fue piridina con una pKb de 8,8 y un punto de ebullición de 115 °C, y debido a que el punto de ebullición del compuesto básico (B) fue inferior a en el Ejemplo 1, la resistencia al calor fue inferior en el Ejemplo 4 que en el Ejemplo 1, pero esto no fue un problema para el uso actual.

60 En el Ejemplo 5, el compuesto básico (B) fue trietilamina con una pKb de 3,2 y un punto de ebullición de 90 °C, y debido a que el pKb del compuesto básico (B) fue inferior a en el Ejemplo 1, el tiempo de curado necesario fue mayor en el Ejemplo 5 que en el Ejemplo 1. Además, debido a que el punto de ebullición del compuesto básico (B) fue menor en el Ejemplo 5 que en el Ejemplo 1, la resistencia al calor fue menor en el Ejemplo 5 que en el Ejemplo 1, pero esto no fue un problema para el uso actual.

65 En el Ejemplo 6, el compuesto básico (B) fue hidróxido sódico con una pKb de 0,2 y un punto de ebullición de 1390 °C, y debido a que la pKb del compuesto básico (B) fue inferior a en el Ejemplo 1, el tiempo de curado necesario fue más largo en el Ejemplo 6 que en el Ejemplo 1, pero esto no fue un problema para el uso actual.

Debido a que la cantidad de trietanolamina usada como compuesto básico (B) estuvo en el límite inferior del intervalo preferido en el Ejemplo 7, las propiedades anti-opalescencia del Ejemplo 7 fueron ligeramente inferiores a aquellas del Ejemplo 1 y la resistencia al calor fue menor, pero esto no fue un problema para el uso actual.

5 Debido a que la cantidad de trietanolamina usada como compuesto básico (B) estuvo en el límite superior del intervalo preferido en el Ejemplo 8, el tiempo de curado necesario fue más largo en el Ejemplo 8 que en el Ejemplo 1, pero esto no fue un problema para el uso actual.

10 Como se muestra en la Tabla 3, debido a que el contenido de monómero (A1) estuvo en el límite inferior del intervalo preferido en el Ejemplo 9, las propiedades de curado del copolímero se redujeron y el tiempo de curado necesario fue ligeramente mayor.

15 En el Ejemplo 10, debido a que el contenido del monómero (A1) estuvo en el límite superior del intervalo preferido, la densidad de reticulación del copolímero fue mayor, restándole valor a las propiedades antiniebla de la película de recubrimiento y reduciendo la resistencia al calor, pero esto no fue un problema para el uso actual.

20 En el Ejemplo 11, debido a que el contenido del monómero (A2) estuvo en el límite inferior del intervalo preferido, la hidrofilia y propiedades de curado del copolímero se redujeron, el efecto anti-opalescencia fue menor, y el tiempo de curado necesario fue ligeramente mayor, pero esto no fue un problema para el uso actual.

25 En el Ejemplo 12, debido a que el contenido de monómero (A2) estuvo en el límite superior del intervalo preferido, la polaridad del copolímero aumentó y la afinidad entre la película de recubrimiento y el sustrato se redujo, produciendo una pérdida de adhesividad y reducida resistencia al calor, pero esto no fue un problema para el uso actual.

30 En el Ejemplo 13, debido a que el total del monómero (A1) y el monómero (A2) estuvo en el límite inferior del intervalo preferido, mientras que el contenido del monómero (A3) estuvo en el límite superior del intervalo preferido, la hidrofilia y propiedades de curado del copolímero se redujeron, el efecto anti-opalescencia fue menor y el tiempo de curado necesario fue más largo, pero esto no fue un problema para el uso actual.

35 En el Ejemplo 14, el total del monómero (A1) y el monómero (A2) estuvo en el límite superior del intervalo preferido, mientras que el contenido del monómero (A3) estuvo en el límite inferior del intervalo preferido. Así, la polaridad del copolímero aumentó y la afinidad entre la película de recubrimiento y el sustrato se redujo, produciendo una pérdida de adhesividad y un reducido efecto antiniebla, y la densidad de reticulación del copolímero también fue mayor, restándole valor a las propiedades antiniebla de la película de recubrimiento y reduciendo la resistencia al calor, pero esto no fue un problema para el uso actual.

40 En el Ejemplo 15, la hidrofilia del copolímero y las propiedades anti-opalescencia se redujeron debido a que el MMA (con 1 átomo de carbono en el grupo alquilo del éster de alquilo) del Ejemplo 1 se sustituyó con 2-EHMA (con 8 átomos de carbono en el grupo alquilo del éster de alquilo) como monómero (A3), pero esto no fue un problema para el uso actual.

45 En el Ejemplo 16, debido a que el contenido de tensioactivo (C) estuvo en el límite inferior del intervalo preferido, la capacidad para formar una película de agua fue inferior a en el Ejemplo 1 y las propiedades antiniebla se redujeron, pero esto no fue un problema para el uso actual.

50 En el Ejemplo 17, la adhesividad fue inferior a en el Ejemplo 1 debido a que el contenido de tensioactivo (C) estuvo en el límite superior del éster de alquilo, pero esto no fue un problema para el uso actual.

50

55

60

65

Reivindicaciones

1. Una composición de recubrimiento antiniebla que comprende:

5 un copolímero (A) formado de una mezcla de monómeros que contiene un monómero (A1), un monómero (A2) y un monómero (A3);
un compuesto básico (B); y
un tensioactivo (C),

10 en la que:

el monómero (A1) es un monómero de vinilo que tiene grupo N-metilol o grupo N-alcoximetilol,
el monómero (A2) es un monómero de vinilo que tiene grupo ácido sulfónico,
15 el monómero (A3) es un monómero de (met)acrilato de alquilo,
el contenido del monómero (A1) es 3 a 20 partes en masa, el contenido del monómero (A2) es 3 a 20 partes en masa, el contenido del monómero (A3) es 60 a 94 partes en masa, y el total del monómero (A1) y el monómero (A2) es 6 a 40 partes en masa por 100 partes en masa como el total del monómero (A1), el monómero (A2) y el monómero (A3),
20 el contenido del compuesto básico (B) es 50 al 95 % en moles del grupo ácido sulfónico en el monómero (A2),
y
el contenido del tensioactivo (C) es 0,5 a 30 partes en masa por 100 partes en masa del copolímero (A).

2. La composición de recubrimiento antiniebla según la reivindicación 1, en la que la mezcla de monómeros contiene además un monómero de N,N-dialquil(met)acrilamida (A4), siendo el contenido del monómero (A4) 5 a 50 partes en masa por 100 partes en masa como el total del monómero (A3) y el monómero (A4).

3. La composición de recubrimiento antiniebla según la reivindicación 1 ó 2, en la que una constante de disociación de la base del compuesto básico (B) en una disolución acuosa a 25 °C es 3 a 14.

30 4. La composición de recubrimiento antiniebla según una cualquiera de las reivindicaciones 1, 2 y 3, en la que un punto de ebullición del compuesto básico (B) es 130 °C a 1500 °C.

5. La composición de recubrimiento antiniebla según la reivindicación 1, en la que el copolímero (A) tiene estructuras reticuladas formadas por una reacción de condensación de grupo N-metilol o grupo N-alcoximetilol del monómero (A1), y el monómero (A2) tiene un grupo ácido sulfónico neutralizado y un grupo ácido sulfónico no neutralizado.

40

45

50

55

60

65