

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 644 614**

51 Int. Cl.:

C09D 4/00

(2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **11.09.2013 PCT/US2013/059209**

87 Fecha y número de publicación internacional: **20.03.2014 WO14043198**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **11.09.2013 E 13766193 (0)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **30.08.2017 EP 2895563**

54 Título: **Composiciones de formación de película aptas para curado que muestran resistencia al bruñido y bajo brillo**

30 Prioridad:

12.09.2012 US 201213611292

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

29.11.2017

73 Titular/es:

**PPG INDUSTRIES OHIO, INC. (100.0%)
3800 West 143rd Street
Cleveland, Ohio 44111, US**

72 Inventor/es:

**MORAVEK, SCOTT J.;
MOHNOT, SHANTILAL y
THOMAS, STEPHEN J.**

74 Agente/Representante:

VALLEJO LÓPEZ, Juan Pedro

ES 2 644 614 T3

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

DESCRIPCIÓN

Composiciones de formación de película aptas para curado que muestran resistencia al bruñido y bajo brillo

5 Campo de la invención

La presente invención se refiere generalmente a composiciones de formación de película aptas para curado que demuestran propiedades de resistencia al bruñido y bajo brillo.

10 Antecedentes de la invención

Recientemente, un gran acuerdo de esfuerzo investigador en la industria de los revestimientos se ha centrado en la resistencia al desgaste usual y la resistencia a la abrasión de los revestimientos transparentes. Aunque estos dos términos con frecuencia se usan de forma intercambiable, los sucesos físico y mecanístico son bastante diferentes. El desgaste usual es un fenómeno próximo a la superficie que implica pequeñas rayas, normalmente sin retirada significativa de material. La abrasión implica un daño mucho más grave y con frecuencia engloba pérdida significativa de material de revestimiento. Como tal, la resistencia al desgaste usual se ve afectada principalmente por las propiedades superficiales mientras que la resistencia a la abrasión se controla mediante las propiedades de volumen. Los atributos químicos que afectan a estas propiedades mecánicas con frecuencia son divergentes. Por ejemplo, los revestimientos lípidos de uretano acrílicos pueden tener excelente resistencia a la abrasión pero pobre resistencia al desgaste usual. Por otra parte, los revestimientos acrílicos de melamina pueden tener buena resistencia al desgaste usual y una resistencia a la abrasión de media a pobre. Un ejemplo común de daño por desgaste usual es la pérdida de brillo en un acabado para automóvil. El acabado de alto brillo de un coche nuevo se vuelve mate y borroso con el tiempo debido a las rayas y abrasiones. La mayoría de este daño está provocado por la acción de frotado de los tejidos o cerdas usados en los lavados automáticos para coches. El daño por abrasión se aprecia mejor comúnmente en los revestimientos para pavimentos, y en su forma más acusada el sustrato puede quedar expuesto. El bruñido de revestimientos altamente pigmentados se define menos bien en la bibliografía pero contiene elementos de desgaste usual y abrasión así como también adhesión interfacial. Existen al menos cuatro mecanismos diferentes de desgaste que pueden contribuir al bruñido de los revestimientos que contienen cargas o pigmentos. 1) Retirada de película en la interfaz aire/superficie, 2) abstracción de la carga mediante fallo del aglutinante cohesivo, 3) abstracción de la carga mediante fallo de adhesivo y/o 4) desgaste de la carga. El mecanismo que predomina puede variar dependiendo del revestimiento, condiciones de abrasión y exposición en ambientes exteriores. Idealmente, un revestimiento resistente al bruñido tiene buena resistencia de abrasión, buena resistencia al desgaste usual y partículas de pigmento con excelente compatibilidad con el aglutinante.

Normalmente, las aeronaves de camuflaje utilizan revestimientos pigmentados de alto brillo para lograr muchos de sus requisitos de rendimiento. Estos acabados mate o de bajo brillo exhiben físicamente superficies rugosas, que, idealmente, reflejan la luz visible de forma difusa. Estas superficies físicamente rugosas son difíciles de limpiar y, con frecuencia, requieren frotado con una almohadilla abrasiva, lo cual, con el tiempo, puede aumentar la uniformidad de la reflectancia del revestimiento, denominada bruñido. El aumento de la reflexión se percibe visualmente como cambio de color que tiene como resultado áreas de contraste más elevado. Mecánicamente, el aumento de brillo o bruñido viene determinado por la abrasión de la superficie de pintura rugosa que produce una superficie más suave con más reflexión uniforme.

Sería deseable desarrollar composiciones de formación de película aptas para curado que puedan limpiarse de forma repetida con detergentes y abrasivos sin aumentar la reflectancia del revestimiento.

Sumario de la invención

La presente invención va destinada a composiciones formadoras de película aptas para curado que comprenden:

- (a) un aglutinante polimérico que comprende al menos una resina polimérica que tiene grupos funcionales reactivos;
- (b) un agente de curado que contiene grupos funcionales que son reactivos con los grupos funcionales reactivos de (a); y
- (c) partículas de sílice que se han funcionalizado sobre sus superficies con un amino silano para conferir a las superficies grupos funcionales amino primarios. Tras la aplicación a un sustrato como revestimiento y después del curado, la composición de formación de película apta para curado demuestra un brillo inicial a 85° menor de 30 y un aumento de brillo a 85° de no más de 10 unidades de brillo, cuando se somete a diversos MÉTODOS DE ENSAYO DE ABRASIÓN como se define en la presente memoria.

Descripción detallada de la invención

Se indica que, tal y como se usa en la presente memoria descriptiva y en las reivindicaciones adjuntas, las formas en singular "un", "una" y "el", "la" incluyen referencias en plural, a menos que se limite de forma expresa e inequívoca a una referencia.

Además de los ejemplos de operación, o en cualquier otro punto donde se indique, se entiende que todos los números y expresiones que hagan referencia a cantidades de ingredientes, condiciones de reacción, etc., usados en la memoria descriptiva y las reivindicaciones, están modificados en todos los casos por el término "aproximadamente". Se divulgan diversos intervalos numéricos en la presente solicitud de patente. Debido a que

Se entiende que las diversas realizaciones y ejemplos de la presente invención, tal y como se presentan en la presente memoria, son no limitantes con respecto al alcance de la invención.

Tal y como se usa en la siguiente descripción y las reivindicaciones, los siguientes términos tienen los significados indicados a continuación:

Los términos "acrílico" y "acrilato" se usan de forma intercambiable (a menos que se altere el significado deseado) e incluyen ácidos acrílicos, anhídridos y sus derivados, tales como ésteres de alquilo C1-C5, ácidos acrílicos con sustitución de alquilo inferior, por ejemplo, ácidos acrílicos sustituidos C1-C5, tales como ácido metacrílico, ácido etacrílico, etc., y sus ésteres de alquilo C1-C5, a menos que se indique claramente lo contrario. Se pretende que los términos "(met)acrílico" o "(met)acrilato" abarquen las formas tanto acrílica/acrilato y metacrílico/metacrilato del material indicado, por ejemplo, un monómero de (met)acrilato.

La expresión "apto para curado", tal y como se usa por ejemplo en conexión con una composición apta para curado, significa que la composición indicada es apta para polimerización o apta para reticulación a través de los grupos funcionales, por ejemplo, por un medio que incluye, pero sin limitarse a, exposición térmica (incluyendo curado ambiental) y/o catalítica.

El término "curar", "curado" o términos similares, tal y como se usan en conexión con una composición curada o apta para curado, por ejemplo, una "composición curada" de alguna descripción específica, significa que al menos una parte de los componentes aptos para polimerización y/o reticulación que forman la composición apta para curado se polimeriza y/o reticula. Adicionalmente, el curado de una composición apta para polimerización se refiere a someter a dicha composición a condiciones de curado tal como, pero sin limitarse, curado térmico, que conduce a la reacción de los grupos funcionales reactivos de la composición, y que tiene como resultado la polimerización y la formación de una fracción polimerizada. Cuando se somete una composición apta para polimerización a condiciones de curado, tras la polimerización y después tiene lugar la reacción de la mayoría de los grupos terminales reactivos, la velocidad de reacción del resto de grupos terminales reactivos que no han reaccionado se vuelve progresivamente más lenta. La composición apta para polimerización se puede someter a condiciones de curado hasta que experimente curado al menos de forma parcial. La expresión "al menos parcialmente curada" significa someter a la composición apta para polimerización a condiciones de curado, cuando tiene lugar la reacción de al menos una parte de los grupos reactivos de la composición, para formar una fracción polimerizada. La composición apta para polimerización también se puede someter a condiciones de curado de forma que se obtenga un curado sustancialmente completo y en el que el curado adicional no tiene como resultado una mejora significativa de las propiedades del polímero, tales como dureza.

El término "reactivo" se refiere a un grupo funcional capaz de experimentar una reacción química con sí mismo y/u otros grupos funcionales de forma espontánea o tras la aplicación de calor o en presencia de un catalizador o por otros medios conocidos por los expertos en la técnica.

La expresión "resistente a bruñido" se refiere a la capacidad de un revestimiento para mantener su brillo sin demostrar un aumento significativo (es decir, menos de 15 puntos) de brillo tras el frotado con un material o almohadilla abrasiva.

La presente invención va destinada a composiciones de formación de película aptas para curado. Las composiciones de formación de película comprenden (a) un aglutinante polimérico que comprende al menos una resina polimérica que tiene grupos funcionales reactivos. Los ejemplos de grupos funcionales reactivos incluyen grupos hidroxilo, grupos carbamato, grupos carboxilo, grupos isocianato, grupos carboxilato, grupos de amina primaria, grupos de amina secundaria, grupos amida, grupos urea, grupos de uretano, grupos epoxi y combinaciones de los mismos.

Las resinas de formación de película poliméricas particularmente útiles apropiadas como aglutinante polimérico (a) son polímeros acrílicos, poliésteres, incluyendo compuestos alquídicos y poliuretanos. Generalmente, estos polímeros pueden ser cualesquiera polímeros de estos tipos formados por medio de cualquier método conocido por los expertos en la técnica, en los que los polímeros son aptos para dispersión o emulsión en agua y preferentemente de solubilidad en agua limitada.

Los polímeros acrílicos apropiados incluyen copolímeros de uno o más ésteres alquídicos de ácido acrílico o ácido metacrílico, opcionalmente junto con uno o más monómeros etilénicamente insaturados aptos para polimerización.

Los ésteres de alquilo útiles de ácido acrílico o metacrílico incluyen ésteres alquílicos alifáticos que contienen de 1 a 30 y preferentemente de 4 a 18 átomos de carbono en el grupo alquilo. Los ejemplos no limitantes incluyen metacrilato de metilo, metacrilato de etilo, metacrilato de butilo, acrilato de etilo, acrilato de butilo y acrilato de 2-etilhexilo. Otros monómeros etilénicamente insaturados apto para copolimerización apropiados incluyen compuestos

vinil aromáticos tales como estireno y vinil tolueno; nitrilos tales como acrilonitrilo y metacrilonitrilo; haluros de vinilo y vinilideno tales como cloruro de vinilo y fluoruro de vinilideno y ésteres vinílicos tales como acetato de vinilo.

El copolímero acrílico puede incluir grupos funcionales de hidroxilo, que con frecuencia se incorporan en el polímero incluyendo uno o más monómeros con funcionalidad de hidroxilo en los reaccionantes usados para producir el

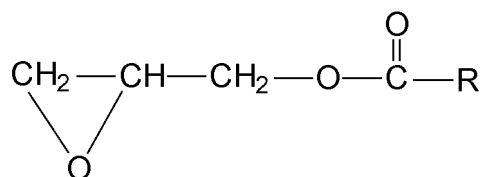
copolímero. Los monómeros con funcionalidad de hidroxilo útiles incluyen acrilatos de hidroxialquilo y metacrilatos, que normalmente tienen de 2 a 4 átomos de carbono en el grupo hidroxialquilo, tales como acrilato de hidroxietilo, acrilato de hidroxipropilo, acrilato de 4-hidroxibutilo, aductos con funcionalidad hidroxil de caprolactona y acrilatos de hidroxialquilo, y metacrilatos correspondientes, así como también los monómeros con funcionalidad beta-hidroxil éster descritos a continuación. El polímero acrílico también se puede preparar con N-(alcoximetil)acrilamidas y N-

(alcoximetil)metacrilamidas.

Los monómeros con funcionalidad de beta-hidroxil éster se pueden preparar a partir de monómeros con funcionalidad epoxi etilénicamente insaturados y ácidos carboxílicos que tienen de aproximadamente 13 a aproximadamente 20 átomos de carbono, o a partir de monómeros con funcionalidad de ácido etilénicamente insaturados y compuestos epoxi que contienen al menos 5 átomos de carbono que no son aptos para polimerización con el monómero con funcionalidad de ácido etilénicamente insaturado.

Los monómeros con funcionalidad, epoxi etilénicamente insaturado útiles usados para preparar los monómeros con funcionalidad de beta-hidroxil éster incluyen, pero sin limitarse a, acrilato de glicidilo, metacrilato de glicidilo, éter alil glicidílico, éter metalil glicidílico, aductos 1:1 (molar) de monoisocianatos etilénicamente insaturados con monoepóxidos con funcionalidad hidroxil tales como glicidol, y ésteres glicidílicos de poli(ácidos carboxílicos) aptos para polimerización tales como ácido maleico. Se prefieren acrilato de glicidilo y metacrilato de glicidilo. Los ejemplos de ácidos carboxílicos incluyen, pero sin limitarse a, ácidos monocarboxílicos saturados tales como ácido isoesteárico y ácidos carboxílicos insaturados aromáticos.

Los monómeros con funcionalidad de ácido etilénicamente insaturados útiles usados para preparar monómeros con funcionalidad de beta-hidroxil éster incluyen ácidos monocarboxílicos tales como ácido acrílico, ácido metacrílico, ácido crotonico; ácidos dicarboxílicos tales como ácido itacónico, ácido maleico y ácido fumárico; y monoésteres de ácidos dicarboxílicos tales como maleato de monobutilo e itaconato de monobutilo. El monómero con funcionalidad de ácido etilénicamente insaturado y el compuesto epoxi se hacen reaccionar normalmente en una relación equivalente 1:1. El compuesto epoxi no contiene insaturación etilénica que tomaría parte en la polimerización iniciada por radicales libres con el monómero con funcionalidad de ácido insaturado. Los compuestos epoxi útiles incluyen óxido de 1,2-penteno, óxido de estireno y éteres o ésteres de glicidilo, que preferentemente contienen de 8 a 30 átomos de carbono, tales como éter butil glicidílico, éter glicidil octílico, éter fenil glicidílico y éter para-(butil terciario) fenil glicidílico. Los ésteres glicidílicos preferidos incluyen los de la estructura:



en la que R es un radical de hidrocarburo que contiene de aproximadamente 4 a aproximadamente 26 átomos de carbono. Preferentemente, R es un grupo hidrocarburo ramificado que tiene de aproximadamente 8 a aproximadamente 10 átomos de carbono, tal como neopentanoato, neoheptanoato o neodecanoato. Los ésteres glicidílicos apropiados de ácidos carboxílicos incluyen VERSATI ACID 911 y CARDURA E, cada uno de los cuales se encuentran comercialmente disponibles en Shell Chemical Co.

Los grupos funcionales de carbamato se pueden incluir en el polímero acrílico por medio de copolimerización de los monómeros acrílicos con un monómero de vinilo con funcionalidad de carbamato, tal como un éster alquílico con funcionalidad de carbamato de ácido metacrílico, o mediante reacción de un polímero acrílico con funcionalidad de hidroxilo con un material funcional de carbamato de bajo peso molecular, tal como que puede proceder de un alcohol o un éter de glicol, por medio de reacción de transcarbamilación. Como alternativa, se puede introducir una funcionalidad de carbamato en el polímero acrílico por medio de reacción de un polímero acrílico con funcionalidad de hidroxilo con un material funcional de carbamato de bajo peso molecular, tal como que puede proceder de un alcohol o un éter de glicol, por medio de reacción de transcarbamilación. En la presente reacción, se hace reaccionar un material funcional de carbamato de bajo peso molecular procedente de un alcohol o éter de glicol con los grupos hidroxilo del poliol acrílico, dando como resultado un polímero acrílico con funcionalidad de carbamato y el alcohol original o el éter de glicol. El material con funcionalidad de carbamato de bajo peso molecular procedente de un

alcohol o éter de glicol se puede preparar haciendo reaccionar el alcohol o el éter de glicol con urea en presencia de un catalizador. Los alcoholes apropiados incluyen alcoholes aromáticos, cicloalifáticos y alifáticos de bajo peso molecular tal como metanol, etanol, propanol, butanol, ciclohexanol, 2-etilhexanol y 3-metibutanol. Los éteres de glicol apropiados incluyen éter metílico de etilen glicol y éter metílico de propilen glicol. El éter metílico de propilen glicol y metanol son los usados con más frecuencia. Otros monómeros con funcionalidad de carbamato útiles se divulgan en la patente de Estados Unidos N.º 5.098.947, que se incorpora por referencia en la presente memoria. Otros monómeros con funcionalidad de carbamato útiles se divulgan en la patente de Estados Unidos N.º 5.098.947, que se incorpora por referencia en la presente memoria.

Se puede introducir funcionalidad de amida en el polímero acrílico mediante el uso apropiado de monómeros funcionales en la preparación del polímero, o mediante la conversión de otros grupos funcionales en grupos amido usando técnicas conocidas por los expertos en la técnica. Del mismo modo, se pueden incorporar otros grupos funcionales según se desee, usando monómeros con funcionalidad apropiada si se encontraran disponibles o reacciones de conversión como resulte necesario.

Se pueden preparar polímeros acrílicos por medio de técnicas de polimerización en emulsión acuosa y se pueden usar directamente en la preparación de composiciones de revestimiento acuosas, o se pueden preparar por medio de técnicas de polimerización en solución orgánica con grupos susceptibles de formación de sal tal como grupos amina o ácido. Tras la neutralización de estos grupos con una base o un ácido, los polímeros se pueden dispersar en un medio acuoso. Generalmente, se puede usar cualquier método de producción de dichos polímeros, que resulte conocido para los expertos en la técnica, que utilice cantidades de monómeros reconocidas en la técnica.

En realizaciones particulares de la presente invención, el aglutinante polimérico (a) comprende una mezcla de dos polímeros acrílicos con funcionalidad de hidroxilo. El primero comprende un producto de polimerización de estireno, acrilato de hidroxipropilo, ácido isoesteárico, metacrilato de glicidilo y metacrilato de metilo como se evidencia en el documento US 5.869.566, Ejemplos 1-16, que se incorpora por referencia en la presente memoria, mientras que el segundo comprende un producto de polimerización de metacrilato de hidroxipropilo, metacrilato de metilo, acrilato de n-butilo, estireno, aducto de Cardura E/ácido acrílico y ácido acrílico de acuerdo con el documento US 6.458.885, que se incorpora por referencia en la presente memoria y los dos se mezclan en una relación en peso dentro del intervalo 1:1 a 3:1, respectivamente.

Además de los polímeros acrílicos, la resina de formación de película polimérica apropiada como aglutinante polimérico (a) en la composición de revestimiento puede ser una resina alquídica o un poliéster. Dichos polímeros se pueden preparar de forma conocida por medio de condensación de poli(alcoholes hídricos) y poli(ácidos carboxílicos). Los poli(alcoholes hídricos) apropiados incluyen, pero sin limitarse a, etilenglicol, propilenglicol, butilen glicol, 1,6-hexilen glicol, neopentil glicol, dietilenglicol, glicerol, trimetilol propano y pentaeritritol. Los poli(ácidos carboxílicos) apropiados incluyen, pero sin limitarse a, ácido succínico, ácido adípico, ácido azelaico, ácido sebácico, ácido maleico, ácido fumárico, ácido ftálico, ácido tetrahidroftálico, ácido hexahidroftálico y ácido trimellítico. Además de los poli(ácidos carboxílicos) mencionados anteriormente, se pueden usar equivalentes funcionales de los ácidos tales como anhídridos donde existen o se pueden usar ésteres alquídicos inferiores de los ácidos tales como ésteres metílicos.

Las resinas alquídicas útiles incluyen poliésteres de poli(alcoholes hidroxílicos) y poli(ácidos carboxílicos) químicamente combinados con diversos aceites, secantes, semi-secantes o no secantes en diferentes proporciones. Por lo tanto, por ejemplo, las resinas alquídicas se forman a partir de poli(ácidos carboxílicos) tales como ácido ftálico, ácido maleico, ácido fumárico, ácidos isoftálico, ácido succínico, ácido adípico, ácido azeleico, ácido sebácico así como también a partir de anhídridos de dichos ácidos, cuando existan. Los poli(alcoholes hídricos) que pueden reaccionar con el poli(ácido carboxílico) incluyen 1,4-butanodiol, 1,6-hexanodiol, neopentil glicol, etilenglicol, dietilen glicol y 2,3-butilen glicol, glicerol, trimetilolpropano, pentaeritritol, sorbitol y manitol.

Las resinas alquídicas se producen mediante reaccionar del poli(ácido carboxílico) y el poli(alcohol hídrico) junto con un aceite secante, semi-secante o no secante en proporciones que dependen de las propiedades deseadas. Los aceites se acoplan en la molécula de resina por medio de esterificación durante la fabricación y se vuelven una parte integral del polímero. El aceite es completamente saturado o predominantemente insaturado. Cuando se moldean para dar lugar a películas, los aceites completamente saturados tienden a proporcionar un efecto plastificante a la película, mientras que los aceites predominantemente insaturados tienden a experimentar reticulación y se secan de forma rápida con oxidación para proporcionar películas resistentes a disolventes y más tenaces. Los aceites apropiados incluyen aceite de coco, aceite de pescado, aceite de linaza, aceite de tung, aceite de ricino, aceite de semilla de algodón, aceite de cártamo, aceite de soja y aceite de sebo. Se usan diversas proporciones de poli(ácido carboxílico), poli(alcohol hídrico) y aceite para obtener las resinas alquídicas de diversas propiedades como se sabe bien en la técnica.

Los grupos funcionales de carbamato se pueden incorporar en el poliéster en primer lugar mediante formación de un carbamato de hidroxialquilo que se puede hacer reaccionar con los poliácidos y polioles usados en la formación del poliéster. El carbamato de hidroxialquilo se condensa con una funcionalidad de ácido sobre el poliéster, dando como resultado una funcionalidad de carbamato terminal. Los grupos funcionales de carbamato también se pueden

incorporar al poliéster haciendo reaccionar los grupos hidroxilo terminales sobre el poliéster con un material funcional de carbamato de bajo peso molecular por medio de un proceso de transcarbonilación similar al descrito anteriormente, en conexión con la incorporación de grupos carbamato en los polímeros acrílicos, o haciendo reaccionar ácido isocianato con un poliéster con funcionalidad de hidroxilo.

Se pueden incorporar otros grupos funcionales tales como amida, tiol, urea y tiocarbamato en el poliéster o resina alquídica según se desee, usando reaccionantes con funcionalidad apropiada si estuvieran disponibles, o reacciones de conversión según sea necesario para dar lugar a los grupos funcionales deseados. Dichas técnicas se conocen por parte de los expertos en la técnica.

Los poliuretanos también se pueden usar como aglutinante polimérico (a) en la composición de formación de película de la presente invención. Entre los poliuretanos que se pueden usar están polioles poliméricos que generalmente se preparan haciendo reaccionar los poli(polioles de éster) o polioles acrílicos, tales como los mencionados anteriormente, con un poliisocianato de forma que la relación equivalente de OH/NCO sea mayor de 1:1, para que los grupos hidroxilo libres estén presentes en el producto. El poliisocianato orgánico que se usa para preparar el poli(poliol de uretano) puede ser un poliisocianato aromático o alifático o una mezcla de los dos. Se prefieren diisocianatos, aunque se pueden usar poliisocianatos superiores en lugar de, o en combinación con, los diisocianatos. Los ejemplos de diisocianatos aromáticos apropiados son diisocianato de 4,4'-difenilmetano y diisocianato de tolueno. Los ejemplos de diisocianatos alifáticos apropiados son diisocianatos alifáticos de cadena lineal tales como diisocianato de 1,6-hexametileno. Además, se pueden emplear los diisocianatos cicloalifáticos. Los ejemplos incluyen diisocianato de isoforona y 4,4'-metilen-bis-(ciclohexil isocianato). Los ejemplos de poliisocianatos superiores apropiados son triisocianato de 1,2,4-benceno y poli(isocianato de metileno y fenilo). Como en el caso de los poliésteres, los poliuretanos se pueden preparar con grupos de ácido carboxílico que no han reaccionado, que tras neutralización con bases tales como aminas permiten la dispersión en un medio acuoso.

Los grupos terminales con funcionalidad de carbamato colgantes y/o terminales se pueden incorporar en el poliuretano haciendo reaccionar un poliisocianato con un poliol polimérico que contiene los grupos carbamato terminales/colgantes. Como alternativa, los grupos funcionales de carbamato se pueden incorporar en el poliuretano haciendo reaccionar un poliisocianato con un poliol y un carbamato de hidroxialquilo o ácido isocianato como reaccionantes por separado. Los grupos funcionales de carbamato también se pueden incorporar en el poliuretano haciendo reaccionar un poliuretano con funcionalidad de hidroxilo con un material con funcionalidad de carbamato de bajo peso molecular, por medio de un proceso de transcarbonilación similar al descrito anteriormente en conexión con la incorporación de grupos carbamato en el polímero acrílico. Adicionalmente, se puede hacer reaccionar un poliuretano con funcionalidad de isocianato con un carbamato de hidroxialquilo para dar lugar a un poliuretano con funcionalidad de carbamato.

Se pueden incorporar otros grupos funcionales tales como amida, tiol, urea y tiocarbamato en el poliuretano según se desee, usando reaccionantes funcionales apropiados si se encontraran disponibles, o reacciones de conversión según sea necesario, para dar lugar a los grupos funcionales deseados. Dichas técnicas se conocen por parte de los expertos en la técnica.

La cantidad de polímero presente en el aglutinante polimérico (a) generalmente varía de 10 a 90 por ciento en peso, tal como de 20 a 80 por ciento en peso, o de 40 a 60 por ciento en peso, basado en el peso total de los sólidos de resina (agente de curado más todos los polímeros que contienen grupos funcionales) en la composición de formación de película.

Las composiciones de formación de películas aptas para curado de la presente invención además comprenden un agente de curado (b) que comprende grupos funcionales que son reactivos con los grupos funcionales reactivos de (a). El agente de curado (b) puede escogerse entre, por ejemplo, poliisocianatos y aminoplastos. También se pueden usar mezclas de agentes de curado.

Las resinas de aminoplasto útiles se basan en los productos de adición de formaldehído con una sustancia que porta un grupo amino o amido. Los productos de condensación obtenidos a partir de la reacción de alcoholes y formaldehído con melamina, urea o benzoguanamina son los más comunes y se prefieren en la presente memoria. Aunque el aldehído es el más empleado con frecuencia formaldehído, se pueden preparar otros productos de condensación similares a partir de otros aldehídos, tales como acetaldehído, crotonaldehído, acroleína, benzaldehído, furfural, glioxal y similares.

También se pueden usar los productos de condensación de otras aminas y amidas, por ejemplo, condensados de aldehídos de triazinas, diazinas, triazoles, guanadinas, guanaminas y derivados con sustitución de alquilo y arilo de dichos compuestos, incluyendo ureas con sustitución de alquilo y arilo y melaminas con sustitución de alquilo y arilo. Los ejemplos no limitantes de dichos compuestos incluyen N,N'-dimetilurea, benzourea, diciandiamida, formaguanamina, acetoguanamina, glicolurilo, amelina, 3,5-diaminotriazol, triaminopirimidina, 2-mercapto-4,6-diaminopirimidina y carbamoil triazinas de fórmula $C_3N_3(NHCOXR)_3$ en la que X es nitrógeno, oxígeno o carbono y R es un grupo alquilo inferior que tiene de uno a doce átomos de carbono o mezclas de grupos alquilo inferiores, tales como metilo, etilo, propilo, butilo, n-octilo y 2-etilhexilo. Dichos compuestos y su preparación se describen con detalle

en la patente de Estados Unidos Nº. 5.084.541, que se incorpora por referencia.

Las resinas de aminoplasto con frecuencia contienen metilol o grupos alquilol similares, y la mayoría de los casos, al menos una parte de estos grupos alquilol están eterificados por medio de reacción con un alcohol. Se puede

- 5 emplear cualquier alcohol monohídrico para esta finalidad, incluyendo metanol, etanol, propanol, butanol, pentanol, hexanol, heptanol, así como también alcohol bencílico y otros alcoholes aromáticos, alcoholes cíclicos tales como ciclohexanol, monoéteres de glicol, y alcoholes con sustitución de halógeno u otra sustitución tales como 3-cloropropanol y butoxietanol.
- 10 El poliisocianato que se utiliza como agente de reticulación se puede preparar a partir de diversos materiales que contienen isocianato. El poliisocianato puede ser un poliisocianato en forma de bloques, o más frecuentemente, no tiene forma de bloques, y la composición de formación de película apta para curado se prepara en forma de
- 15 composición de dos paquetes, apta para curado a temperatura ambiente. Los ejemplos de poliisocianatos apropiados incluyen trímeros preparados a partir de los siguientes diisocianatos: diisocianato de tolueno, 4,4'-metilén-bis(ciclohexil isocianato), diisocianato de isoforona, una mezcla isomérica de diisocianato de 2,2,4- y 2,4,4-trimetil hexametileno, diisocianato de 1,6-hexametileno, diisocianato de tetrametil xilileno y diisocianato de 4,4'-difenilmetileno. Además, los prepolímeros de poliisocianato en forma de bloques de diversos polioles y poli(polioles de éster) también se pueden usar. Los ejemplos de agentes apropiados de formación de bloques incluyen aquellos
- 20 materiales que podrían desbloquear a temperaturas elevadas, tales como alcoholes alifáticos inferiores incluyendo metanol, oximas tales como etil metil cetoxima, lactamas tales como caprolactama y pirazoles tales como dimetil pirazol.

Como alternativa, el agente de curado (b) comprende un poliisocianato que tiene grupos funcionales isocianato libres y la composición de formación de película apta para curado es un sistema de dos envases.

- 25 El poliisocianato puede incluir un poliisocianato trifuncional sencillo o una mezcla de dos o más poliisocianatos trifuncionales diferentes, y se puede escoger entre uno o más poliisocianatos tales como triisocianatos incluyendo isocianuratos.
- 30 Los isocianatos trifuncionales apropiados incluyen, pero sin limitarse a, trímeros de diisocianato de isoforona, triisocianato nonano, triisocianato de trifenilmetano, triisocianato de 1,3,5-benceno, triisocianato de 2,4,6-tolueno, un aducto de trimetilol y diisocianato de tetrametil xileno comercializado bajo el nombre CYTHANE 3160 por CYTEC Industries, Inc., DESMODUR N 3300, que es el isocianurato de disocianato de hexametileno y DESMODUR Z 4470, un trímero de diisocianato de isoforona, ambos disponibles en Bayer Corporation. Los poliisocianatos
- 35 específicamente usados son isocianatos cíclicos, particularmente, isocianuratos o diisocianatos tales como diisocianato de hexametileno y diisocianato de isoforona.

El poliisocianato también puede ser cualquiera de los divulgados con anterioridad, con prolongación de cadena con una o más poliaminas y/o polioles que usan materiales apropiados y técnicas conocidas por los expertos en la

- 40 técnica.
- La cantidad de agente de curado (b) generalmente varía de un 10 a un 90 por ciento en peso, o de un 20 a un 80 por ciento en peso, o de un 30 a un 60 por ciento en peso, basado en el peso total de los sólidos de resina (agente de curado más todos los polímeros que contienen grupos funcionales) en la composición de formación de película.

- 45 Las composiciones de formación de película aptas para curado de la presente invención comprenden además (c) partículas de sílice que se han funcionalizado sobre sus superficies con una aminosilano para impartir a las superficies grupos funcionales amino primarios. Las partículas de sílice pueden ser sílice pirógena o sílice precipitada. Las partículas de sílice se pueden preparar mediante procesos en húmedo; tales como las sílices que
- 50 incluyen sílice precipitada o gel de sílice. Alternativamente, se pueden usar procesos secos o térmicos para preparar la sílice pirógena, sílice de arco o sílice de plasma. La sílice pirógena se puede preparar a partir de pirólisis de llama de tetracloruro de silicio. La sílice precipitada se puede preparar haciendo reaccionar una solución de silicato alcalino con un ácido mineral. Por ejemplo, se pueden añadir soluciones de ácido sulfúrico y silicato de sodio de forma simultánea al agua bajo agitación. Se lleva a cabo la precipitación en condiciones alcalinas. El tipo de agitación, la
- 55 duración de la precipitación, la velocidad de adición de los reaccionantes, su temperatura y la concentración, y el pH pueden variar las propiedades de la sílice precipitada final. La etapa de formación de un gel se evita mediante agitación a temperaturas elevadas. El precipitado blando resultante se filtra, se lava y se seca en el proceso de fabricación.

- 60 Los ejemplos de aminosilanos que pueden reaccionar con la sílice para funcionalizar su superficie incluyen aminopropil trialcóxisilanos tales como aminopropiltriethoxisilano, disponible en Dow Corning como Z-6011.

La cantidad de partículas de sílice, funcionalizada (c) generalmente varía de un 5 a un 25 por ciento en peso, o de un 10 a un 25 por ciento en peso, o de un 15 a un 20 por ciento en peso, basado en el peso total de los sólidos de resina (agente de curado más todos los compuestos que contienen grupos funcionales) en la composición de formación de película.

- 65

En las composiciones de dos envases, normalmente las partículas de sílice se incluyen con el aglutinante polimérico (a).

Se pueden formular otros ingredientes opcionales, tales como colorantes, catalizadores, plastificantes, anti-oxidantes, agentes tixotrópicos, estabilizadores de luz con impedimento estérico, absorbedores de luz UV y estabilizadores para dar lugar a composiciones aptas para curado de la presente invención. Estos ingredientes pueden estar presentes (en base individual) en cantidades de hasta un 10 por ciento, con frecuencia de un 0,1 a un 5 por ciento en peso basado en el peso total de los sólidos de resina de la composición de formación de película. Cuando la composición de la presente invención incluye agentes de curado de aminoplasto, también se pueden incluir catalizadores que incluyen catalizadores con funcionalidad de ácido, conocidos por los expertos en la técnica, como útiles en las composiciones curadas de aminoplasto, tales como ácido para-tolulensulfónico, ácido dodecibenceno sulfónico, y similares.

Los revestimientos de la presente invención también pueden incluir un colorante. Tal como se usa en el presente documento, el término "colorante" significa cualquier sustancia que confiera color y/u otra opacidad y/u otro efecto visual a la composición. El colorante se puede añadir al revestimiento en cualquier forma apropiada, tal como partículas discretas, dispersiones, soluciones y/o escamas. Se puede usar un colorante individual o una mezcla de dos o más colorantes en los revestimientos de la presente invención.

Los colorantes de ejemplo incluyen pigmentos, colorantes y tintes, tales como los usados en la industria de pinturas y/o los listados en la Dry Color Manufacturers Association (DCMA), así como también composiciones de efectos especiales. Un colorante puede incluir, por ejemplo, un polvo sólido finamente dividido que es insoluble pero humectable en las condiciones de uso. Un colorante puede ser orgánico o inorgánico y puede ser aglomerado o no aglomerado. Los colorantes se pueden incorporar en los revestimientos por medio de trituración o mezcla simple. Los colorantes se pueden incorporar por medio de trituración en el revestimiento por medio del uso de un vehículo de trituración, tal como un vehículo de trituración acrílico, cuyo uso resultará familiar para los expertos en la técnica.

Los pigmentos de ejemplo y/o composiciones de pigmento incluyen, pero sin limitarse a, pigmento bruto de dióxazina y carbazol, azo, monoazo, disazo, naftol AS, tipo sal (lacas), bencimidazolona, condensación, complejo metálico, isoindolinona, isoindolina y poli(ftalocianina cíclica), quinacridona, perileno, perinona, dicetopirrol, tioindigo, antraquinona, indantrona, antrapirimidina, flavantrona, pirantrona, antantrona, dióxazina, triarilcarbonio, pigmentos de quinoftalona, rojo de diceto pirrol, ("rojo DPPBO"), dióxido de titanio, negro de carbono y mezclas de los mismos. El término "pigmento" y la expresión "carga coloreada" se pueden usar de forma intercambiable.

Los colorantes de ejemplo incluyen, pero sin limitarse a, los que se basan en disolvente y/o agua tales como colorantes ácidos, colorantes azoicos, colorantes básicos, colorantes directos, colorantes dispersos, colorantes reactivos, colorantes de disolvente, colorantes de azufre, colorantes con mordiente, por ejemplo, vanadato de bismuto, antraquinona, perileno, aluminio, quinacridona, tiazol, tiazina, azo, indigoide, nitro, nitroso, oxazina, ftalocianina, quinolina, estilbena y trifenil metano.

Las tintas de ejemplo incluyen, pero sin limitarse a, pigmentos dispersados en vehículos miscibles con agua o de base acuosa tales como AQUA-CHEM 896 comercialmente disponible en Degussa, Inc., CHARISMA COLORANTS y MAXITONER INDUSTRIAL COLORANTS comercialmente disponibles en Accurate Dispersions división de Eastman Chemical, Inc.

Como se ha mencionado anteriormente, el colorante puede estar en forma de dispersión que incluye, pero sin limitación, una dispersión de nanopartículas. Las dispersiones de nanopartículas pueden incluir uno o más colorantes de nanopartículas altamente dispersados y/o partículas de colorante que producen un color visible y/u opacidad y/o efecto visual deseado. Las dispersiones de nanopartículas pueden incluir colorantes tales como pigmentos o colorantes que tienen un tamaño de partícula menor de 150 nm, tal como menor de 70 nm o menor de 30 nm. Las nanopartículas se pueden producir por medio de molienda de pigmentos orgánicos o inorgánicos de reserva con un medio de trituración que tiene un tamaño de partícula menor de 0,5 mm. Las dispersiones de nanopartículas a modo de ejemplo y los métodos para la preparación de las mismas se identifican en la patente de Estados Unidos N.º 6.875.800 B2, que se incorpora por referencia en la presente memoria. Las dispersiones de nanopartículas también se pueden producir por medio de cristalización, precipitación, condensación en fase gas y atrición química (es decir, solución parcial). Con el fin de minimizar la re-aglomeración de las nanopartículas dentro del revestimiento, se puede usar una dispersión de nanopartículas revestidas con resina. Tal como se usa en el presente documento, una "dispersión de nanopartículas revestidas con resina" se refiere a una fase continua en la que se dispersan "micropartículas compuestas" discretas que comprenden una nanopartícula y un revestimiento de resina sobre la nanopartícula. Las dispersiones a modo de ejemplo de nanopartículas revestidas con resina y los métodos de preparación de las mismas se identifican en la Solicitud de Estados Unidos N.º. 10/876.031, presentada el 24 de junio de 2004, que se incorpora por referencia en la presente memoria y la Solicitud Provisional de Estados Unidos N.º. 60/482.167, presentada el 24 de junio de 2003, que se incorpora por referencia en la presente memoria.

Las composiciones de efectos especiales a modo de ejemplo que se pueden usar en el revestimiento de la presente invención incluyen pigmentos y/o composiciones que producen uno o más efectos de aspecto tales como

reflectancia, perlescencia, brillo metálico, fosforescencia, fluorescencia, fotocromismo, fotosensibilidad, termocromismo, goniocromismo y/o cambio de color. Las composiciones de efectos especiales adicionales pueden proporcionar otras propiedades perceptibles, tales como reflectividad, opacidad o textura. En una realización no limitante, las composiciones de efectos especiales pueden producir un cambio de color, de manera que el cambio de color del revestimiento varía cuando se observa el revestimiento desde diferentes ángulos. Las composiciones de efectos de color a modo de ejemplo se identifican en la patente de Estados Unidos N°. 6.894.086, incorporada por referencia en la presente memoria. Las composiciones de efectos de color adicionales pueden incluir mica revestida transparente y/o mica sintética, sílice revestida, alúmina revestida, un pigmento de cristal líquido transparente, un revestimiento de cristal líquido y/o cualquier composición en la que la interferencia sea el resultado de un diferencial de índice de refracción con el material y no debido al diferencial de índice de refracción entre la superficie del material y el aire.

En determinadas realizaciones no limitantes, se puede usar una composición fotosensible y composición fotocrómica, que modifica de forma reversible su color cuando se expone a una o más fuentes de luz, en el revestimiento de la presente invención. Las composiciones fotocrómicas y/o fotosensible se pueden activar por medio de exposición a radiación de longitud de onda especificada. Cuando se excita la composición, se modifica la estructura molecular y la estructura alterada exhibe un nuevo color que es diferente del color original de la composición. Cuando se retira la exposición a la radiación, la composición fotocrómica y/o fotosensible puede volver a su estado de reposo, en el que vuelve el color original de la composición. En una realización no limitante, la composición fotocrómica y/o fotosensible puede ser incolora en un estado no excitado y exhibir un color en un estado excitado. El cambio de color completo puede aparecer en milisegundos a varios minutos, tal como de 20 segundos a 60 segundos. Las composiciones fotocrómicas y/o fotosensibles incluyen colorantes fotocrómicos.

En una realización no limitante, la composición fotosensible y/o la composición fotocrómica puede asociarse a, y/o al menos parcialmente estar ligada a, tal como mediante un enlace covalente, un polímero y/o materiales poliméricos de un componente apto para polimerización. Al contrario que algunos revestimientos en los cuales la composición fotosensible puede migrar fuera del revestimiento y cristalizar en el sustrato, la composición fotosensible y/o la composición fotocrómica asociada a, y/o al menos en parte parcialmente ligada a, un polímero y/o componente polimerizable de acuerdo con una realización no limitante de la presente invención, tienen una migración mínima fuera del revestimiento. Las composiciones fotosensibles a modo de ejemplo y/o las composiciones fotocrómicas y los métodos para la preparación de las mismas se identifican en la Solicitud de Estados Unidos N°. de Serie 10/892.919 presentada el 16 de julio de 2004 y se incorporan por referencia en la presente memoria.

En general, el colorante puede estar presente en la composición de revestimiento en cualquiera cantidad suficiente para conferir la propiedad, aspecto visual y/o efecto de color deseado. El colorante puede comprender de un 1 a un 65 % en peso de las presentes composiciones, tal como de un 3 a un 40 porcentaje en peso o de un 5 a un 35 porcentaje en peso, estando el porcentaje en peso basado en el peso total de las composiciones.

Las composiciones de formación de película aptas para curado de la presente invención pueden contener pigmentos de color convencionalmente usados en los revestimientos superficiales y se pueden usar como acabado mate o mono-revestimientos de "bajo brillo"; es decir, revestimientos pigmentados de bajo brillo. Por "bajo brillo" se entiende que el revestimiento curado tiene una medición de brillo inicial a 85° menor de 30, con frecuencia menor de 20, medido por medio de técnicas convencionales conocidas por los expertos en la técnica. Dichas técnicas convencionales incluyen ASTM D523 para la medición de brillo.

Las composiciones de formación de película aptas para curado de la presente invención pueden usarse de forma alternativa como capa de revestimiento lúcido de acabado mate de una composición de revestimiento compuesto de multi-capas, tal como un revestimiento compuesto de color-más-lúcido, como se indica a continuación.

Las composiciones de formación de película aptas para curado de la presente invención se pueden curar a temperatura ambiente o temperaturas elevadas, dependiendo de la química de reticulación empleada. Las composiciones de formación de película de la presente invención son, de la manera más apropiada, revestimientos de protección, en particular, revestimientos lípidos y mono-revestimientos, en virtud de su acabado mate y propiedades resistentes al bruñido como se comenta a continuación. Las composiciones se pueden preparar de forma sencilla por mezcla simple de los ingredientes, usando técnicas de formulación bien conocidas en la técnica.

Las composiciones de la presente invención se pueden aplicar sobre cualquier diversidad de sustratos tales como sustratos metálicos, vidrio, madera y/o sustratos poliméricos, y se pueden aplicar por medios convencionales incluyendo, pero sin limitarse a, cepillado, inmersión, revestimiento por flujo, pulverización y similares. Del modo más frecuente, se aplica pulverización. Se pueden usar técnicas de pulverización comunes y equipamiento para pulverización al aire, pulverización sin aire, y pulverización electrostática que emplean métodos manuales y/o automáticos. Los sustratos apropiados incluyen, pero sin limitarse a, sustratos metálicos tales como metales ferrosos, cinc, cobre, magnesio, aluminio, aleaciones de aluminio y otros sustratos metálicos y de aleación usados en la fabricación de carrocerías de automóviles y otros vehículos. Los sustratos de metal ferroso pueden incluir hierro, acero y aleaciones de los mismos. Los ejemplos no limitantes de materiales de acero útiles incluyen acero laminado en frío, acero galvanizado (revestido con cinc), acero electrogalvanizado, acero inoxidable, acero

decapado, aleación de cinc-hierro tal como GALVANNEAL y combinaciones de los mismos. También se pueden usar combinaciones o materiales compuestos de metales ferrosos y no ferrosos.

Las composiciones de la presente invención también se pueden aplicar sobre sustratos elastoméricos, plásticos o compuestos, tales como los que se encuentran en los vehículos a motor. Por "plástico" se entiende cualquiera de los materiales no conductores sintéticos termoestables o termoplásticos comunes, incluyendo olefinas termoplásticas tales como polietileno y polipropileno, uretano termoplástico, policarbonato, compuesto de moldeo de lámina termoestable, compuesto de moldeo de inyección-reacción, materiales basados en acrilonitrilo, nailon y similares. Por "material compuesto" se entiende un sustrato que consiste en fibras, normalmente de vidrio o carbono, u otro material de carga que se incorpora con materiales poliméricos o plásticos, comúnmente de polímeros de tipo epoxi.

La composición de formación de película apta para curado de la presente invención se puede aplicar al sustrato o sobre la parte superior de un revestimiento de base por medio de cualquier técnica convencional de revestimiento, incluyendo, pero sin limitación, cualquiera de los divulgados con anterioridad. El revestimiento protector transparente se puede aplicar a un revestimiento de base seco o curado antes de producirse el curado del revestimiento de base. En el último caso, los dos revestimientos se pueden calentar posteriormente para curar las capas de revestimiento de forma simultánea.

Cuando no se forma un revestimiento de base a partir de una composición de la presente invención (pero se forma un revestimiento de protección a partir de una composición de revestimiento apta para curado de la presente invención), la composición de revestimiento del revestimiento de base en el sistema color-más-límpido puede ser cualquier composición útil en las aplicaciones de revestimiento, en particular aplicaciones de automoción. La composición de revestimiento del revestimiento de base puede comprender un aglutinante resinoso y un pigmento y/u otro colorante, así como también aditivos opcionales bien conocidos en la técnica de las composiciones de revestimiento. Los ejemplos no limitantes de los aglutinantes resinosos son polímeros acrílicos, poliésteres, compuestos alquídicos y poliuretanos.

Las composiciones de revestimiento de base se pueden aplicar a cualquiera de los sustratos descritos anteriormente por medio de cualesquiera técnicas convencionales tales como las descritas anteriormente, pero de la manera más frecuente, se aplican por medio de pulverización. Se pueden usar técnicas de pulverización comunes y equipamiento para pulverización al aire, pulverización sin aire, y pulverización electrostática empleando métodos manuales o automáticos. Los espesores de película resultantes pueden variar según se desee.

Tras la formación de una película del revestimiento de base sobre el sustrato, el revestimiento de base se puede curar o alternativamente se puede proporcionar una etapa de secado en la que al menos parte del disolvente se saca fuera de la película de revestimiento de base por medio de calentamiento o un período de secado al aire antes de la aplicación del revestimiento límpido. Las condiciones de secado apropiadas pueden depender, por ejemplo, de la composición de revestimiento de base particular, y de la humedad ambiental si la composición es de base acuosa.

La composición de revestimiento de protección transparente o límpido se puede aplicar al revestimiento de base por medio de cualquier técnica convencional, incluyendo, pero sin limitación, cualquiera de los divulgados con anterioridad. El revestimiento protector transparente se puede aplicar a un revestimiento de base seco o curado antes de producirse el curado del revestimiento de base. En el último caso, los dos revestimientos se pueden calentar posteriormente para curar las capas de revestimiento de forma simultánea.

Se puede aplicar una segunda composición de revestimiento de protección al primer revestimiento de protección para formar un revestimiento de protección "límpido sobre límpido". La primera composición de revestimiento de protección se puede aplicar sobre el revestimiento de base como se ha descrito con anterioridad. La segunda composición de revestimiento de protección se puede aplicar a un primer revestimiento curado o seco antes de se haya curado el revestimiento de base y el primer revestimiento de protección. El revestimiento de base, el primer revestimiento de protección y el segundo revestimiento de protección se pueden calentar posteriormente para curar los tres revestimientos de forma simultánea.

Debería comprenderse que el segundo revestimiento de protección transparente y las primeras composiciones de revestimiento de protección transparente pueden ser iguales o diferentes con tal de que, cuando se apliquen húmedo-sobre-húmedo, un revestimiento de protección no interfiera sustancialmente con el curado del otro, por ejemplo, mediante la inhibición de evaporación de disolvente/agua a partir de la capa inferior. Por otra parte, tanto el primer revestimiento de protección como el segundo revestimiento de protección pueden ser una composición de revestimiento apta para curado de la presente invención. Como alternativa, únicamente el segundo revestimiento de protección se puede formar a partir de la composición de revestimiento apta para curado de la presente invención.

Si el primer revestimiento de protección no comprende la composición de revestimiento apta para curado de la presente invención, puede, por ejemplo, incluir cualquier composición de revestimiento apta para reticulación que comprende un material de revestimiento apto para termosellado y un agente de curado.

Normalmente, tras la formación del primer revestimiento protector sobre el revestimiento de base, se proporciona

una etapa de secado al primer revestimiento de protección en la que al menos parte del disolvente se saca fuera de la película mediante calentamiento o, como alternativa, un período de secado al aire o etapa de curado antes de la aplicación del segundo revestimiento de protección. Las condiciones de secado apropiadas dependen de las composiciones particulares que se usen de formación de película.

La composición de formación de película de la presente invención, cuando se emplea como un segundo revestimiento de protección, se puede aplicar una composición de revestimiento como se ha descrito anteriormente para el primer revestimiento de protección por medio de cualquier técnica convencional de aplicación de revestimiento. Las condiciones de curado pueden ser las descritas anteriormente para el revestimiento de protección.

Las composiciones de formación de película aptas para curado de la presente invención, tras aplicarse a un sustrato en forma de revestimiento y tras el curado, demuestran un brillo inicial de a 85° menor de 30, tal como menor de 20 o menor de 10 y un aumento de brillo a 85° de no más de 10 unidades de brillo, o no más de 5 unidades de brillo, cuando se someten al MÉTODO UNO DE ENSAYO DE ABRASIÓN EN HÚMEDO. En determinadas realizaciones de la presente invención, las composiciones de formación de película apta para curado incluso demuestran una disminución de brillo tras someter al ensayo de abrasión.

Adicionalmente, en determinadas realizaciones de la presente invención, las composiciones de formación de película aptas para curado de la presente invención, tras aplicarse a un sustrato en forma de revestimiento y tras el curado, demuestran un brillo inicial de a 85° menor de 30, tal como menos de 20 o menos de 10, y un aumento de brillo a 85° de no más de 15 unidades de brillo, o no más de 10 unidades de brillo, cuando se someten al MÉTODO DOS DE ENSAYO DE ABRASIÓN EN HÚMEDO. En determinadas realizaciones de la presente invención, las composiciones de formación de película aptas para curado incluso demuestran una disminución de brillo tras someter al ensayo de abrasión.

Cada uno de los MÉTODOS UNO y DOS DE ENSAYO DE ABRASIÓN EN HÚMEDO corresponde, respectivamente, al Ensayo Amtec-Kistler Car Wash DIN 55668, operado a 10 o 40 ciclos, respectivamente. En el MÉTODO UNO y DOS DE ENSAYO DE ABRASIÓN EN HÚMEDO, se somete un revestimiento curado sobre un sustrato a ensayo en primer lugar midiendo el brillo a 85° del revestimiento ("brillo original"). El revestimiento se somete posteriormente al Ensayo Amtec-Kistler Car Wash DIN 55668, operado a 10 o 40 ciclos, y posteriormente, se mide de nuevo el brillo a 85°.

Las composiciones de formación de película aptas para curado de la presente invención, tras aplicarse a un sustrato en forma de revestimiento y tras el curado, demuestran un brillo inicial de a 85° menor de 30, tal como menos de 20 o menos de 10, y un aumento de brillo a 85° de no más de 15 unidades de brillo, o no más de 10 unidades de brillo, cuando se somete al MÉTODO UNO DE ENSAYO DE ABRASIÓN EN SECO. Adicionalmente, en determinadas realizaciones de la presente invención, las composiciones de formación de película aptas para curado de la presente invención, tras aplicarse a un sustrato en forma de revestimiento y tras el curado, demuestran un brillo inicial de a 85° menor de 30, tal como menos de 20 o menos de 10, y un aumento de brillo a 85° de no más de 15 unidades de brillo, o no más de 10 unidades de brillo, cuando se somete al MÉTODO DOS DE ENSAYO DE ABRASIÓN EN SECO.

Cada uno de los MÉTODOS UNO y DOS DE ENSAYO DE ABRASIÓN EN SECO se llevan a cabo de tal manera que el revestimiento se raya linealmente con un papel abrasivo pesado, durante diez frotados dobles, usando un Atlas ACC CROCKMETER, Modelo CM-5, disponible en Atlas Electric Devices Company of Chicago, Ill. El papel abrasivo usado son hojas de papel de pulido 3M 281Q WETORDRY™ PRODUCTION™ de 2 y 9 micras para MÉTODOS UNO y DOS DE ENSAYO DE ABRASIÓN EN SECO, respectivamente, que se encuentran comercialmente disponibles en 3M Company de St. Paul, Minn. En los ENSAYOS UNO y DOS DE ABRASIÓN EN SECO, se somete un revestimiento curado sobre un sustrato a ensayo en primer lugar midiendo el brillo a 85° del revestimiento ("brillo original"). El revestimiento se somete posteriormente a los ENSAYOS UNO y DOS DE ABRASIÓN EN SECO y posteriormente, se mide de nuevo el brillo a 85°.

Dadas sus propiedades únicas, las composiciones de formación de película aptas para curado de la presente invención son particularmente útiles para su uso en un método de mejora de la resistencia al ruido de un sustrato de acuerdo con la presente invención. El método comprende: (1) aplicar al sustrato una composición de formación de película apta para curado para formar un sustrato revestido, (2) (a) calentar el sustrato revestido a una temperatura y durante un tiempo suficiente para curar la composición de formación de película apta para curado o (b) permitir un tiempo suficiente para el curado de la composición de formación de película apta para curado en condiciones ambientales. La composición de formación de película apta para curado comprende cualquiera de los descritos anteriormente y forma la capa más externa, o revestimiento de protección, sobre el sustrato revestido.

La presente invención se describe más particularmente en los siguientes ejemplos, que se pretenden sean únicamente ilustrativos, ya que numerosas modificaciones y variaciones de los mismos resultarán evidentes para los expertos en la técnica. Salvo que se especifique de otra manera, todas las partes y porcentajes están en peso.

Ejemplo A

El presente ejemplo describe la preparación de un agente de aplanado de sílice tratada con aminosilano.

- 5 Se molió Hi-Sil 2000P, un producto de sílice precipitado (área superficial BET de 225 m²/g) de PPG Industries, y se clasificó hasta un tamaño medio de partícula en volumen (medido por un instrumento Beckman Coulter LS 230) de 10 micras y un tamaño máximo de partícula de 22,5 micras. Se trató la sílice con 16 % de amino propil trietoxi silano (Z-6011 de Dow Corning, también denominado 3-trietoxisililpropilamina y su fórmula química es H₂N(CH₂)₃Si(OC₂H₅)₃) por medio de mezcla en un mezclador de Waring de forma continuas con silano bombeado a
- 10 velocidad uniforme durante cinco minutos con una bomba Masterflex equipada con un tubo de Viton. La mezcla uniforme se sometió a 120 grados Celsius durante dos horas en un horno de convección. La muestra de sílice, tras la reacción de amino silano, tuvo 2,3 % de carbono, 2,1 % de humedad, absorción de 267 ml de ftalato de dibutilo/100 g de aceite, área superficial de 189 m²/g BET, tamaño mediano de partícula en volumen de 10,2 micras.
- 15 Los Ejemplos 1 y 2 demuestran la preparación de composiciones de formación de película aptas para curado de acuerdo con la presente invención. Se prepararon las composiciones en primer lugar mezclando los envases separados de los ingredientes, y posteriormente combinando los envases inmediatamente antes de la aplicación a los sustratos.

Ingrediente	Ejemplo 1: Peso (g)	Ejemplo 2: Peso (g)
<u>Envase-A:</u>		
D8150 ¹	42,1	42,1
Sílice con funcionalidad de amina ²	5,06	7,16
D871 ¹	18,5	20,0
<u>Envase-B:</u>		
D8371 ¹	15,4	15,4
¹ Disponible en PPG Industries, Inc.		
² Como se ha descrito anteriormente en el Ejemplo A		

- 20 Se aplicaron por pulverización las composiciones de formación de película del Ejemplo 1 y 2 a un revestimiento de base pigmentado para formar revestimientos compuestos color-más-límpido sobre paneles de acero electrorevestidos y sometidos a imprimación. Los paneles usados fueron paneles de acero laminado en frío ACT (10,16 cm por 30,48 cm) con electrorevestimiento ED6060 disponible en ACT Laboratories, Inc. Se revistieron
- 25 paneles por separado con revestimiento de base acuoso pigmentado ENVIROBASE High Performance (EHP), disponible en PPG Industries, Inc. Se pulverizó a mano Black EHP T407 usando un SATAjet 3000 con boquilla para fluidos WSB a temperatura ambiente (aproximadamente 70 °F (21 °C)). Se obtuvo un espesor de película seca de aproximadamente 0,3 a 0,8 milésimas de pulgada (de aproximadamente 7 a aproximadamente 20 micrómetros) para el revestimiento de base. Se permitió la vaporización instantánea de los paneles de revestimiento de base a
- 30 temperatura ambiente (aproximadamente 70 °F (21 °C)) durante al menos 15 minutos antes de la aplicación del revestimiento límpido.

- Las composiciones de revestimiento se pulverizaron a mano, cada una de ellas, usando una pistola de pulverización Devilbiss GTi HVLP, sobre un panel con revestimiento de base, a temperatura ambiente, en dos revestimientos con
- 35 vaporización instantánea ambiente entre aplicaciones. Se obtuvieron revestimientos límpidos con 1,5 a 2,5 milésimas de pulgada (de aproximadamente 38 a 64 micrómetros) de espesor de película seca. Se permitió el curado de todos los revestimientos a temperatura ambiente o la vaporización instantánea al aire durante aproximadamente 20 minutos antes del calentamiento. El calentamiento opcional fue durante treinta minutos a 140 °F (60 °C). Siete días después de la aplicación del revestimiento límpido, los paneles revestidos se sometieron al
- 40 MÉTODO UNO y DOS DE ENSAYO DE ABRASIÓN EN SECO y a los MÉTODOS UNO y DOS DE ENSAYO DE ABRASIÓN EN HÚMEDO para determinar la resistencia al bruído. La Tabla 1 siguiente ilustra los resultados del MÉTODO DE ENSAYO DE ABRASIÓN EN HÚMEDO y la Tabla 2 ilustra los resultados del MÉTODO DE ENSAYO DE ABRASIÓN EN SECO para la composición de formación de película apta para curado del Ejemplo 1.

45

Tabla 1			
Revestimiento	Brillo Original a 85°	Brillo tras ENSAYO DE ABRASIÓN EN HÚMEDO MÉTODO UNO	Brillo tras ENSAYO DE ABRASIÓN EN HÚMEDO MÉTODO DOS
Ejemplo 1	13,4	17,8	27
Ejemplo 2	5,3	6,7	9,2

Tabla 2

Revestimiento	Brillo Original a 85°	Brillo tras ENSAYO DE ABRASIÓN EN SECO MÉTODO UNO	Brillo tras ENSAYO DE ABRASIÓN EN SECO MÉTODO DOS
Ejemplo 1	13,4	23,9	25,6
Ejemplo 2	5,3	11,0	13,6

Los datos de las tablas indican que las composiciones de formación de película aptas para curado de la presente invención demuestran una resistencia al bruñido excelente. Los revestimientos de ejemplo muestran un aumento de brillo menor de 5 unidades de brillo para el MÉTODO UNO DE ENSAYO DE ABRASIÓN EN HÚMEDO. Además, los revestimientos de Ejemplo muestran un aumento de brillo de 12,2 unidades de brillo o menos para el MÉTODO DOS DE ENSAYO DE ABRASIÓN EN SECO.

La presente invención se ha divulgado con referencia a los detalles específicos de sus realizaciones particulares. No se pretende que dichos detalles sean considerados como limitaciones del alcance de la invención, excepto en la medida y en el alcance en que se encuentran incluidas en las reivindicaciones adjuntas.

REIVINDICACIONES

1. Una composición de formación de película apta para curado que comprende:

- 5 (a) un aglutinante polimérico que comprende al menos una resina polimérica que tiene grupos funcionales reactivos;
- (b) un agente de curado que contiene grupos funcionales que son reactivos con los grupos funcionales reactivos de (a); y
- 10 (c) partículas de sílice que se han funcionalizado sobre su superficie con un amino silano para conferir a las superficies grupos funcionales de amina primaria;

en donde tras la aplicación a un sustrato como revestimiento y tras el curado, la composición de formación de película apta para curado demuestra

- 15 - un brillo inicial a 85° menor de 30 y un aumento de brillo a 85° de no más de 10 unidades de brillo cuando se somete al MÉTODO UNO DE ENSAYO DE ABRASIÓN EN HÚMEDO; o
- un brillo inicial a 85° menor de 30 y un aumento de brillo a 85° de no más de 15 unidades de brillo cuando se somete al MÉTODO DOS DE ENSAYO DE ABRASIÓN EN HÚMEDO.

20 2. La composición de formación de película apta para curado de la reivindicación 1, en la que las partículas de sílice con funcionalidad de amino están presentes en la composición de formación de película apta para curado en una cantidad del 5 al 25 por ciento en peso, basado en el peso total de los sólidos de resina de la composición de formación de película apta para curado.

25 3. La composición de formación de película apta para curado de la reivindicación 1, en la que los grupos funcionales reactivos de (a) se escogen entre el grupo que consiste en grupos hidroxilo, grupos carbamato, grupos carboxilo, grupos isocianato, grupos carboxilato, grupos de amina primaria, grupos de amina secundaria, grupos amida, grupos urea, grupos de uretano, grupos epoxi y combinaciones de los mismos.

30 4. La composición de formación de película apta para curado de la reivindicación 3, en la que el aglutinante polimérico de (a) comprende al menos un compuesto acrílico con funcionalidad de hidroxilo y/o un polímero de poliéster.

35 5. La composición de formación de película apta para curado de la reivindicación 1, en la que el agente de curado de (b) se escoge entre el grupo que consiste en poliisocianatos, aminoplastos y combinaciones de los mismos.

6. La composición de formación de película apta para curado de la reivindicación 5, en la que el agente de curado de (b) comprende un poliisocianato que tiene grupos funcionales de isocianato libres y la composición de formación de película apta para curado es un sistema de dos envases, apto para curado en condiciones ambientales.

40 7. La composición de formación de película apta para curado de la reivindicación 6, en la que el agente de curado de (b) comprende una mezcla de poliisocianatos derivada de diisocianato de isoforona y diisocianato de hexametileno.

45 8. Una composición de revestimiento de material compuesto de multi-componente que comprende una primera composición de formación de película aplicada a un sustrato para formar un revestimiento de base coloreado, y una segunda composición de formación de película transparente aplicada sobre la parte superior del revestimiento de base para formar un revestimiento de protección límpido, en donde la composición de formación de película transparente comprende una composición de formación de película apta para curado de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1-7.