



OFICINA ESPAÑOLA DE PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



(1) Número de publicación: 2 647 225

51 Int. Cl.:

C09D 5/00 (2006.01)

(12)

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

Fecha de presentación y número de la solicitud europea: 03.06.2015 E 15170419 (4)
Fecha y número de publicación de la concesión europea: 27.09.2017 EP 2966131

(54) Título: Composiciones de revestimiento transparente reflectante de infrarrojos para revestimientos elastómeros de cubiertas y paredes

(30) Prioridad:

11.07.2014 US 201462023298 P

(45) Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente: 20.12.2017

(73) Titular/es:

DOW GLOBAL TECHNOLOGIES LLC (50.0%) 2040 Dow Center Midland, Michigan 48674, US y ROHM AND HAAS COMPANY (50.0%)

(72) Inventor/es:

ROKOWSKI, JOSEPH M.; MATTEUCCI, SCOTT T. y KILOS, BEATA A.

(74) Agente/Representante:

ELZABURU, S.L.P

DESCRIPCIÓN

Composiciones de revestimiento transparente reflectante de infrarrojos para revestimientos elastómeros de cubiertas y paredes

La presente invención se refiere a composiciones de revestimiento para revestimientos de cubiertas y paredes con excelentes propiedades reflectantes de infrarrojos que comprenden un aglutinante polimérico elastómero y una carga mesoporosa, así como a los métodos de uso de las composiciones y de los revestimientos fabricados de ese modo. Más particularmente, se refiere a los revestimientos elastómeros para cubiertas de polisiloxano o de polímeros acrílicos de emulsión acuosa, teniendo las composiciones una concentración en volumen de pigmento (% PVC, por sus siglas en inglés) del 0,1 al 15 % o, preferiblemente, del 1 al 10 %, y a los soportes cubiertas y paredes revestidos hechos a partir de tales composiciones de revestimiento.

Los revestimientos elastómeros de cubiertas se han popularizado recientemente como una solución económica para prolongar la vida útil de muchos tipos de cubiertas, incluidas las cubiertas de materiales orgánicos, tales como cubiertas construidas en varias capas, cubiertas y membranas de betún modificado, cubiertas de espuma de poliuretano proyectado, membranas de poliolefinas termoplásticas, cubiertas de caucho de etileno propileno dieno (EPDM, por sus siglas en inglés), así como cubiertas de aluminio y metal, e incluso cubiertas de cerámica. Los revestimientos para cubiertas de elastómero blanco han sido útiles para reducir los costos de energía ya que reflejan el calor de las cubiertas, especialmente en las áreas urbanas donde las cubiertas antes del revestimiento a menudo son de color negro u oscuro. Mientras tanto, los mercados no abordan como satisfacer la demanda de los EE.UU. de tintes intensos y colores vivos que tienden a desvanecerse o decolorarse con el tiempo.

- 20 Los revestimientos para exteriores pigmentados con colores suaves o en blanco se aplican a paredes, cubiertas, pavimentos, estructuras, etc. para minimizar la ganancia de calor mediante el aumento de la reflectividad solar principalmente mediante el uso de pigmentos opacos blancos convencionales tales como el dióxido de titanio y el óxido de zinc y de pigmentos opacos de colores como el óxido de hierro. Dichos pigmentos blancos reflejan la luz visible y la radiación infrarroja (IR), cada uno de los cuales representa, respectivamente, el 45 % y el 50 % de la reflectancia solar total. Sin embargo, los revestimientos opacos blancos o de color generalmente no se usan en 25 cubiertas con tejas de pendiente pronunciada debido a que el color opaco no proporciona una variación de color asociada con el intrincado diseño de los gránulos y con la colocación de tejas asfálticas. Además, los revestimientos altamente reflectantes de IR están limitados al color blanco o a colores pastel suaves. Los colores de tonos intensos tienen una relativamente alta reflectancia de IR solo cuando se usan pigmentos reflectantes de IR especiales. 30 Dichos pigmentos reflectantes de IR están limitados en la selección de color y no se pueden mezclar para igualar el tono de color sin reducir la reflectancia de IR a través de la reflectancia de interferencia de cada color en el revestimiento. Por consiguiente, solo están disponibles una gama muy limitada de acabados para revestimientos reflectantes de IR para cubiertas y paredes.
- Recientemente, la publicación de patente de EE.UU. de Número 2013/0089706A1, adscrita a Wen et al. describe revestimientos reflectantes de infrarrojos que comprenden polímero y clústeres reflectantes de IR dispersos de partículas primarias de dióxido de titanio (TiO₂) cementadas con más sílice y/o alúmina precipitada. Los clústeres reflectantes de IR son pigmentos blancos; ver [0040]. Los revestimientos eran composiciones de revestimientos de color a partir de bases de pintura blanca que se aplicaron a bobinas de metal y a gránulos para cubiertas; sin embargo, cada color de revestimiento se tenía que formular por separado; y no se habilitaron composiciones de tinte intenso.
 - El Documento de Patente de los EE.UU. de Número US 2012/0100289, adscrito a Egan et al. (Egan) describe partículas de polímero expandido macroporoso y partículas inorgánicas en un aglutinante polimérico útil como barrera de aire para aplicaciones de construcción. Las composiciones de Egan de ninguna manera proporcionan materiales reflectantes de infrarrojos.
- 45 El Documento de Patente de los EE.UU. de Número US 2009/0241450, adscrito a Italiane et al. (Italiane) describe materiales para cubierta de materiales compuestos multicapa resistentes a la intemperie que comprenden capas moldeadas o extruidas de partículas de polímero duro y partículas de carga inorgánica. Las composiciones de Italiane de ninguna manera proporcionan materiales reflectantes de infrarrojos y fallan en proporcionar una composición de revestimiento o composición que se puede aplicar como revestimiento.
- Allí sigue siendo clara la necesidad de revestimientos que permitan que un acabado tenga cualquier color o tono para reflejar la radiación en el rango de longitud de onda del IR.

Los presentes inventores han tratado de resolver el problema de proporcionar composiciones efectivas de revestimiento para cubiertas y paredes reflectantes de infrarrojos (IR) que proporcionen una excelente reflectancia de infrarrojos en revestimientos de cualquier color sobre cualquier soporte.

55 Declaración de la invención

15

1. De acuerdo con la presente invención, las composiciones de revestimientos para cubiertas y paredes que reflejan infrarrojos comprenden (i) uno o más polímeros elastómeros con una Tg medida de desde -100 a 0°C, o,

preferiblemente, de -80 a -5°C, y (b) del 0,1 al 25 % en peso, o, preferiblemente, del 0,25 al 15 % en peso, o, más preferiblemente, del 1 al 10 % en peso, de una o más cargas mesoporosas elegidas de sílice mesoporosa, aluminosilicatos mesoporosos y alúmina mesoporosa, estando la carga mesoporosa preferiblemente sustancialmente libre de grupos o restos orgánicos, en donde la carga tiene un tamaño promedio de poro de 2 a 100 nm calculado usando la adsorción de N₂ y un cálculo de Brunauer, Emmett y Teller (BET) basado en la isoterma de adsorción/desorción del N₂, y en donde la composición tiene una concentración en volumen de pigmento (% de PVC, por sus siglas en inglés) del 0,1 al 15 % o, preferiblemente, del 0,5 al 10 %.

- 2. La composición de 1, anterior, en donde el uno o más polímeros se elige entre copolímeros acrílicos en emulsión acuosa, polisiloxanos, sus mezclas y sus combinaciones, preferiblemente, copolímeros acrílicos en emulsión acuosa de dos etapas con una etapa dura con una temperatura de transición vítrea medida (Tg medida) de 0°C a 70°C y una etapa blanda con una Tg medida de -60 a 0°C, preferiblemente, de -10°C a -40°C.
- 3. La composición de 1 ó 2, anterior, en donde la una o más cargas mesoporosas es sílice mesoporosa.

5

10

15

35

40

- 4. La composición de 3, anterior, en donde la sílice mesoporosa tiene un tamaño promedio de poro de desde 1 a 100 nm, o, preferiblemente de 2,5 nm a 50 nm, o, más preferiblemente de 3 a 40 nm, o, incluso más preferiblemente, de 10 a 18 nm.
- 5. La composición de 1, 2, 3 ó 4, anterior, cuya composición es una composición de revestimiento transparente.
- 6. La composición de 1, 2, 3, 4 ó 5, anterior, que comprende además un pigmento reflectante de IR, preferiblemente, un pigmento inorgánico complejo, tal como un pigmento de Cr-Fe.
- 7. En otro aspecto de la presente invención, los métodos para usar las composiciones de cualesquiera de 1 a 6, anteriores, comprenden aplicar la composición a un soporte pintado, a un soporte revestido, a una teja asfáltica de cubierta o a un soporte de cubierta y dejarlo secar.
 - 8. En otro aspecto más de la presente invención, los soportes revestidos para cubiertas o paredes comprenden un soporte para cubierta o pared revestido por el método 7, anterior.
- A menos que se indique lo contrario, todas las unidades de temperatura y de presión son la temperatura ambiente y la presión estándar (0,1 MPa, (1 atmósfera)).

Todas las frases que comprenden paréntesis denotan una o ambas de las materias parentéticas incluidas y su ausencia. Por ejemplo, la frase "(met)acrilato" incluye, alternativamente, acrilato y metacrilato.

Como se usa en el presente documento, el término "ASTM" se refiere a publicaciones de ASTM International, West Conshohocken, PA.

30 Como se usa en el presente documento, el término "(met)acrilato" significa acrilato, metacrilato y mezclas de los mismos, y el término "(met)acrílico" usado en el presente documento significa acrílico, metacrílico y mezclas de los mismos.

Como se usa en el presente documento, el término "concentración en volumen de pigmento" o % de PVC (por sus siglas en inglés) se refiere a la cantidad calculada por la siguiente fórmula:

PVC (%)=
$$\frac{\text{volumen de pigmento (s)+ volumen de extendedor(es) + Volumen de carga(s)}}{\text{Volumen seco total de revestimiento}} \times 100$$

Como se usa en el presente documento, el término "polímero" se refiere, en la alternativa, a un polímero hecho a partir de uno o más monómeros diferentes, tal como un copolímero, un terpolímero, un tetrapolímero, o un pentapolímero, y puede ser cualquiera de un polímero al azar, de bloques, de injerto, secuencial o gradiente.

- Como se usa en el presente documento, el término "carga mesoporosa" se refiere a un material de óxido poroso compuesto por un óxido de silicio, aluminio, aluminosilicato, o una combinación de los mismos, en donde la carga tiene un tamaño promedio de poro de 2 a 100 nm o, preferiblemente, 2,5 nm a 50 nm calculado usando la adsorción de N₂ y un cálculo BET basado en la isoterma de adsorción/desorción del N₂. Dichos métodos se describen en el artículo "Recommendations for the Characterization of Porous Solids", J. Rouquerol et al., Pure & Appl. Chem., Vol. 66, Nº 8; páginas 1.739-1.758; 1.994.
- Como se usa en el presente documento, el término "sólidos" o "sólidos totales" significa para una composición acuosa todas las partes de las composiciones acuosas de la presente invención excepto para el agua y los volátiles o VOC (por sus siglas en inglés) que se evaporarían bajo condiciones de aplicación de temperatura y presión ambientales o exteriores (las "condiciones de uso").
- Como se usa en el presente documento, el término "sólidos poliméricos" se refiere a los monómeros polimerizados, agentes de transferencia de cadena, y tensioactivos no volátiles en cualquier (co)polímero en emulsión.

Como se usa en el presente documento, el término "temperatura de transición vítrea medida" o "Tg medida" se refiere a la temperatura de transición vítrea de un material como se determina por exploración de Calorimetría Diferencia de Barrido (DSC, por sus siglas en inglés) de -90°C a 150°C a una velocidad de 20°C/min en un DSCQ2000 fabricado por TA Instrument, New Castle, Delaware. La Tg es el punto de inflexión de la curva del flujo de calor frente a la temperatura o el valor máximo en la gráfica de su derivada.

Como se usa en el presente documento, el término "sustancialmente libre de grupos o restos orgánicos " significa que un material dado tiene 1.000 ppm o menos, o, preferiblemente, 500 ppm o menos de dichos grupos o restos orgánicos como se determina por FTIR (por sus siglas en inglés) (donde un enlace Si-O-C está a 1.032 cm-1) o por NMR (por sus siglas en inglés) como se conoce en la técnica.

Como se usa en el presente documento, a menos que se especifique lo contrario, el término "tamaño de partícula promedio en peso" para cualquier pigmento, extendedor o carga se refiere a un tamaño de partícula medido por dispersión de luz usando un analizador de tamaño de partícula BI-90 (Brookhaven Instruments Corp. Holtsville, NY) y tomando el peso promedio de la distribución del tamaño de partícula.

Como se usa en el presente documento, el término "peso molecular promedio en peso" o "MW" (por sus siglas en inglés) se refiere al peso molecular promedio en peso de un polímero medido por cromatografía de permeación en gel acuosa (GPC, por sus siglas en inglés) frente a un patrón estándar de ácido poliacrílico (PAA, por sus siglas en inglés) de un copolímero que está hidrolizado en KOH.

Como se usa en el presente documento, la frase "% en peso" representa el porcentaje en peso.

5

45

55

Las composiciones de la presente invención permiten la provisión de una película de revestimiento transparente con la capacidad de reflejar la radiación infrarroja y disminuir la temperatura de las superficies revestidas que permanecen visiblemente transparentes, revelando así el color, el sombreado y el contorno de la superficie de una teja asfáltica u otro soporte de cubierta, pared o pavimento debajo del revestimiento transparente. Las composiciones de revestimiento de la presente invención forman películas con una relativamente alta reflectividad de IR y son universalmente aplicables a cualquier soporte o cubierta de color. Además, la presente invención permite altos niveles de reflectividad de IR sin la reformulación de cada revestimiento de color individual que de otro modo incorporaría los pigmentos de color reflectantes de IR.

Las composiciones de la presente invención permiten revestimientos con un nivel de reflectividad de IR medida mediante la norma ASTM C1549 (2002) que varía del 25 % o más, o, preferiblemente, del 40 % o más, o, más preferiblemente, del 50 % o más.

La carga mesoporosa de la presente invención es una sílice, una alúmina o un aluminosilicato. Tales cargas mesoporosas se pueden preparar mediante polimerización con sol-gel como se conoce en la técnica. Por ejemplo, las cargas mesoporosas se preparan en una emulsión de aceite en agua disolviendo en una disolución acuosa ácida (~pH <3, preferiblemente ≤2, o, más preferiblemente, ≤1) un agente director de estructura, tal como un copolímero de bloque no iónico anfifílico, añadiendo un agente de hinchamiento de polímero, tal como trialquilbenceno, calentando la mezcla, añadiendo bajo cizalla un precursor de óxido y calentando y envejeciendo durante 12 a 72 horas a una temperatura de desde 20 a 80°C, por ejemplo de 35 a 60°C para formar el gel y, opcionalmente, calentando a una temperatura más alta (por ejemplo, de 35 a 140°C, o, preferiblemente, 60 a 110°C) con o sin un agente formador de poros durante 11 a 36 horas fuera del tiempo total de envejecimiento (12 a 72 h) para hacer el gel, y luego filtrando y lavando el precipitado en agua y etanol, seguido opcionalmente de calcinación del producto.
Tales métodos se describen en detalle en el Documento de Patente de los EE.UU. de Número 6.592.764 B1 y en el Documento de Número de Publicación de los EE.UU. 2009/0047329, ambos adscritos a Stucky.

Los precursores de óxido adecuados pueden incluir, por ejemplo, alcóxidos metálicos, por ejemplo, alcóxidos de silicio, como tetraetilortosilicato (TEOS), tetrametilortosilicato (TMOS) y alcóxidos de aluminio, como isopropóxido de aluminio; silicatos o aluminatos tales como silicato de sodio, silicato de amonio y aluminato de sodio; y haluros metálicos o de silicio, por ejemplo, cloruro de silicio (SiCl₄). Preferiblemente, los precursores de óxido son inorgánicos e incluyen silicatos y/o aluminatos, tales como aluminato de sodio. Cuando la carga mesoporosa debe incluir una combinación de óxidos, se pueden variar las relaciones de los precursores de óxido para proporcionar una relación deseada de óxidos en el producto final.

Las cantidades adecuadas de los precursores de óxido pueden variar del 1 al 25 % en peso, basadas en el peso total del medio de reacción total, incluyendo el agua y el disolvente. La relación en peso del total (uno o más) de los precursores de óxido respecto al total (uno o más) de los agentes directores de estructura varía del 4:5 al 20:1, o, preferiblemente, del 1:1 al 5:1.

Los agentes directores de estructura adecuados para su uso en la producción de la carga mesoporosa sol-gel de la presente invención se pueden seleccionar de una variedad de polímeros, copolímeros de bloques, polímeros autoensamblables, nanopartículas y agentes biológicamente activos, según la geometría deseada del producto final. En una realización, los agentes directores de estructura son polioxialquilenos anfifílicos y copolímeros de bloques autoensamblables tales como el polímero tribloque PEO-PPO-PEO Pluronics™ P123™ 9a (5800 Da) o el Fl27™ (BASF, Leverkusen, Alemania).

ES 2 647 225 T3

Las cantidades adecuadas de los agentes directores de estructura varían del 0,5 al 10 % en peso, basado en el peso total del medio de reacción total, incluyendo el agua y el disolvente.

Los agentes de hinchamiento de polímeros adecuados son cualesquiera que disuelva fácilmente los agentes directores de la estructura y forme una emulsión en agua, por ejemplo, trimetil benceno.

5 Los ácidos adecuados que actúan como catalizadores pueden ser ácidos inorgánicos, tales como HCl o ácido fosfórico, o ácidos carboxílicos como ácidos fórmicos o acéticos, o ácido málico.

10

15

20

25

30

35

40

45

55

Opcionalmente, se pueden usar agentes formación de poros. Los agentes de formación de poros adecuados son sales de fluoruro, por ejemplo, fluoruro de sodio, potasio, amonio o de tetraalquilamonio. Las cantidades adecuadas de agentes formación de poros varían del 0,1 al 2 % en peso, basadas en el peso total del medio de reacción total, incluyendo el agua y el disolvente.

Los métodos para preparar las cargas mesoporosas de la presente invención dan como resultado una sílice mesoporosa y/o alúmina que están sustancialmente libres de grupos o restos orgánicos, tales como grupos metilo o alquilo o restos de hidrocarburos. Que las cargas mesoporosas de la presente invención estén sustancialmente libres de grupos o restos orgánicos se puede observar usando técnicas tales como NMR (por sus siglas en inglés) o FTIR (por sus siglas en inglés) de una manera que se conoce fácilmente por aquellos familiarizados con la técnica.

Cuando los precursores de óxido de la presente invención son en sí mismos orgánicos, por ejemplo, tetraetil ortosilicato, se producirá una carga mesoporosa que está sustancialmente libre de grupos o restos orgánicos, o de combinaciones de los mismos cuando la carga mesoporosa se forme a un pH de ≤ 2.

Las composiciones de revestimiento de la presente invención tienen un bajo % de PVC para asegurar que permanezcan flexibles en el uso. Las cargas mesoporosas pueden estar presentes en las composiciones de la presente invención en la cantidad de desde 0,5 al 25 % en peso, o, preferiblemente, del 1 al 10 % en peso, basado en los sólidos totales de la composición. Son posibles cargas superiores de la carga en composiciones que comprendan polímeros de baja temperatura de transición vítrea, más blandos y más flexibles.

Preferiblemente, las composiciones de la presente invención son composiciones de revestimiento transparente en donde el polímero elastómero y la carga mesoporosa tienen índices de refracción similares en aire que difieren en menos de 0,3, preferiblemente, en menos de 0,2, o, más preferiblemente, en menos de 0,15.

En la presente invención no es necesaria una transparencia excepcionalmente alta en el revestimiento o en la composición de revestimiento para su uso como un revestimiento transparente, ya que es aceptable cierta turbidez. En el caso de las composiciones de copolímeros en emulsión, la turbidez es común en el polímero húmedo; sin embargo, los copolímeros en emulsión formulados únicamente con la carga mesoporosa de la presente invención generalmente son transparentes y secos.

En composiciones distintas de revestimientos transparentes donde la sílice mesoporosa y/o la alúmina se combinan con pigmentos de color reflectantes de IR, la presente invención permite la provisión de composiciones para revestimientos de tintes profundos o de color intenso con una alta reflectividad de IR (> 25 %, o, preferiblemente, > 40 %).

Los pigmentos reflectantes de IR adecuados incluyen, por ejemplo, pigmentos inorgánicos complejos que contienen óxidos de dos o más metales, tales como pigmentos de Cr-Fe. Un ejemplo de un pigmento de color reflectante de IR adecuado incluye, por ejemplo, pigmentos reflectantes de IR Cool Color™ o Eclipse™ de Ferro (Cleveland, OH) o Ferro Green 24-10204 (Ferro, Cleveland, OH) o cualquier pigmento o colorante con un índice de refracción en aire de 1,7 o más que refleje la luz en las regiones de longitud de onda de la radiación infrarroja de 0,7 a 2,5 micras.

Los copolímeros acrílicos en emulsión adecuados como polímeros elastómeros de la presente invención son bien conocidos en la técnica. Tales copolímeros en emulsión comprenden el producto de copolimerización en emulsión de uno o más monómeros vinílicos o acrílicos blandos, tales como acrilato de butilo, acrilato de etilhexilo o metacrilato de laurilo, con del 0,1 al 5 % en peso, basado en el peso de todos los monómeros usados para preparar el copolímero en emulsión, de al menos un monómero de ácido carboxílico polimerizable por adición, tal como ácido metacrílico, y, según sea necesario, con monómeros vinílicos o acrílicos más duros tales como estireno, acrilonitrilo y metacrilato de metilo. Como se conoce en la técnica, la mezcla de monómeros se selecciona para dar una Tg calculada deseada.

Preferiblemente, para mejorar la resistencia a la intemperie en los revestimientos que los comprenden, el copolímero en emulsión de la presente invención comprende el producto de copolimerización de una mezcla de monómeros que no contiene monómero de vinilo aromático o estireno.

Los monómeros vinílicos o acrílicos (a) adecuados para uso en la composición del monómero blando pueden incluir, por ejemplo, acrilato de butilo, acrilato de etilo, acrilato de metilo, acrilato de etilhexilo (EHA, por sus siglas en inglés), metacrilato de octilo, metacrilato de isooctilo, metacrilato de decilo (n-DMA, por sus siglas en inglés), metacrilato de isodecilo (IDMA, por sus siglas en inglés), metacrilato de laurilo (LMA, por sus siglas en inglés),

metacrilato de pentadecilo, metacrilato de estearilo (SMA, por sus siglas en inglés), acrilato de octilo, acrilato de isooctilo, acrilato de decilo, acrilato de isodecilo, acrilato de laurilo (LA, por sus siglas en inglés), los metacrilatos de alquilo de (C₁₂ a C₁₈), acrilato de ciclohexilo y metacrilato de ciclohexilo.

Para mejorar la estabilidad en los sistemas acuosos, los polímeros elastómeros en emulsión de la presente invención incluyen funcionalidad ácida. Los monómeros con funcionalidad ácida etilénicamente insaturados adecuados se incluyen en la alimentación de la composición del monómero blando y pueden incluir ácidos carboxílicos polimerizables por adición, sales de los mismos, anhídridos de los mismos, y monómeros con funcionalidad ácida que contienen azufre o que contienen fosforo. Los ejemplos de monómeros ácidos adecuados pueden incluir, por ejemplo, ácido o anhídrido maleico, (met)acrilato de fosfoalquilo, sulfonato de (met)acrilamidopropano y, preferiblemente, ácido metacrílico (MAA, por sus siglas en inglés), ácido acrílico (AA) y ácido itacónico.

5

10

15

30

35

40

45

50

55

Preferiblemente, para evitar problemas de resistencia a la intemperie o de durabilidad al aire libre, la cantidad de monómeros aromáticos de vinilo debe variar del 19,5 % en peso o menos o, preferiblemente, del 10 % en peso o menos, o, más preferiblemente, del 5 % en peso o menos, basado en el peso total de los monómeros usados para fabricar cada uno de los copolímeros en emulsión.

Preferiblemente, para aumentar las propiedades mecánicas obtenidas a partir de las composiciones acuosas de polímeros elastómeros de la presente invención, los copolímeros en emulsión comprenden el producto copolimerizado de un (met)acrilonitrilo en la cantidad del 11 % en peso o menos o, preferiblemente, del 8 % en peso o menos, basado en el peso total de los monómeros usados para fabricar cada uno de los copolímeros en emulsión.

20 En la composición del monómero acrílico o de vinilo blando se pueden incluir monómeros promotores de la adherencia tales como (met)acrilatos hidrolizables con funcionalidad silano, tales como los (met)acrilolioxipropil trialcoxi silanos, y los (met)acrilatos de ureido. Las cantidades adecuadas de dichos monómeros promotores de la adherencia pueden variar del 0 al 5 % en peso, en base al peso total de los monómeros usados para preparar los copolímeros en emulsión, o, preferiblemente, del 0,1 al 4% en peso.

Los copolímeros acrílicos elastómeros en emulsión se pueden polimerizar mediante técnicas de polimerización en emulsión bien conocidas en la técnica, por ejemplo, mediante polimerización acuosa en presencia de un iniciador y de uno o más agentes tensioactivos.

Los copolímeros acrílicos elastómeros en emulsión útiles en la presente invención se forman fácilmente como se conoce en la técnica mediante métodos para preparar copolímeros en emulsión a partir de monómeros hidrófobos, que son en su mayoría, pero no todos, monómeros acrílicos blandos (a) adecuados para su uso en la presente invención. Por ejemplo, el Documento de Patente de los EE.UU. de Número 5.521.266, adscrito a Lau, describe adecuados procesos de polimerización para formar copolímeros de emulsión hechos a partir de uno o más monómeros hidrófobos. Por ejemplo, el monómero hidrófobo se puede complejar con un compuesto orgánico macromolecular que tenga una cavidad hidrófoba mezclándolos para formar una mezcla complejada, y cargando la mezcla complejada, junto con cualesquiera otros monómeros a un recipiente de reacción. Alternativamente, se puede añadir un compuesto orgánico macromolecular que tenga una cavidad hidrófoba al recipiente de reacción antes, durante o después de que se haya cargado la mezcla de monómeros. Los compuestos orgánicos macromoleculares adecuados con una cavidad hidrófoba pueden incluir, por ejemplo, ciclodextrina y derivados de la ciclodextrina; oligosacáridos cíclicos con una cavidad hidrófoba tales como cicloinulohexosa, cicloinuloheptosa y cicloinuloctosa; calixarenos; y cavitandos. La relación de monómero acrílico blando a compuesto orgánico macromolecular con una cavidad hidrófoba puede variar de 1:5 a 5.000:1, preferiblemente de 1:1 a 1.000:1.

Para mejorar la resistencia a la formación de ampollas y la adherencia, los copolímeros elastómeros en emulsión adecuados útiles en la presente invención tienen un peso molecular promedio en peso de 10.000 a 750.000, preferiblemente de 50.000 a 500.000. Dichos copolímeros en emulsión se pueden preparar por métodos convencionales, tales como, por ejemplo, los que incluyen la polimerización de una amplia variedad de agentes de transferencia de cadena. Estos incluyen, por ejemplo, alquil mercaptanos, compuestos de halógeno y otros agentes bien conocidos. Se puede usar un agente de transferencia de cadena tal como, por ejemplo, n-dodecilmercaptano en cantidades que varían desde 0,1 % en peso, basado en el peso de los monómeros totales usados para preparar el copolímero en emulsión, al 2,0 % en peso, o preferiblemente, del 0,2 al 1,0 % en peso, o, más preferiblemente, 0,25 al 0,8 % en peso. Preferiblemente, el agente de transferencia de cadena es hidrófobo, tal como n-dodecil mercaptano (n-DDM o DDM, por sus siglas en inglés) o cualquier mercaptano de C₄ a C₁₈.

Los copolímeros en emulsión adecuados para usar como polímeros elastómeros se pueden preparar mediante polimerización por adición gradual en emulsión acuosa en una o más etapas, como es convencional en la técnica. Los copolímeros en emulsión de una sola etapa simple y de múltiples etapas son igualmente adecuados para hacer revestimientos y películas reflectantes de IR. Preferiblemente, con el fin de disminuir la pegajosidad en los revestimientos hechos a partir de las composiciones de revestimiento transparente o de cualquier otra composición que tenga un % de PVC del 20 % o menos, el polímero elastómero de la presente invención comprende copolímeros acrílicos en emulsión acuosos en dos etapas con una etapa dura con una temperatura de transición vítrea medida

(Tg medida) de 0°C a 70°C y con una etapa blanda con una Tg medida de desde -60 a 0°C, preferiblemente, -10°C a -40°C.

Para los copolímeros acrílicos en emulsión acuosa de dos etapas o de múltiples etapas, la Tg medida global está dentro del intervalo del polímero elastómero de la invención (-100 a 0°C) si el promedio ponderado de las Tg medidas para cada una de las respectivas etapas del polímero está dentro del intervalo de la invención; así, por ejemplo, un polímero de dos etapas que comprende un 50 % en peso de una etapa con una Tg medida de -80°C y un 50 % en peso de una etapa con una Tg medida de -30°C.

5

10

20

25

30

Los polímeros de siloxano adecuados útiles como polímeros elastómeros en la presente invención son bien conocidos en la técnica e incluyen polisiloxanos, tales como polidimetilsiloxanos, y productos de copolimerización de los mismos con monómeros acrílicos con función silano hidrolizable que también se pueden polimerizar en copolímeros acrílicos en emulsión para formar polímeros híbridos. Los polímeros de siloxano generalmente se formulan como revestimientos a base de disolventes en disolventes orgánicos, tales como los alquil glicol éteres. Los polímeros híbridos se pueden formular generalmente como copolímeros en emulsión usando tensioactivos, tales como tensioactivos no iónicos.

15 Un ejemplo adecuado de un polímero de siloxano útil en la presente invención es Geniosil™ WP-1 o WP-2 (Wacker Chemie AG, Múnich, Alemania).

Para permitir una mejor y efectiva disminución del polímero elastómero sobre las cargas mesoporosas y los pigmentos reflectantes de IR, las composiciones de la presente invención preferiblemente comprenden uno o más dispersantes, por ejemplo, un dispersante hidrófilo, tal como un poliMAA o una sal de poliácido, por ejemplo, sal de metal de álcali(no), por ejemplo, poliMAA, su sal de Na. Se puede usar cualquier dispersante que pueda estabilizar a los pigmentos, y/o a las cargas y humectar la superficie del soporte en uso. Los dispersantes adecuados incluyen dispersantes hidrófilos e hidrófilos, y son, preferiblemente, dispersantes hidrófilos.

Los dispersantes hidrófilos contienen el producto de polimerización de menos del 30 % en peso, preferiblemente 20 % en peso o menos de monómeros distintos de monómeros hidrófilos como (met)acrilatos de alquilo, dienos u olefinas, basado en el peso total de los monómeros usados para preparar el copolímero. Los tensioactivos hidrófilos más preferidos tienen un peso molecular promedio en peso de 5.000 o más, preferiblemente 8.500 o más. Los dispersantes hidrófobos incluyen dispersantes de copolímeros en emulsión o dispersantes de copolímeros de bloques que comprenden más del 20 % en peso, basado en el peso total de monómeros copolimerizados, de cualquier bloque de polímero que no formaría un homopolímero soluble en agua (≥ 50 g/L se disuelve a temperatura ambiente bajo simple mezcla) al peso molecular ponderado en peso del bloque dispersante en uso. Por lo tanto, si un bloque de un monómero en un copolímero de bloques tiene un peso molecular promedio en peso de 1.000 en el dispersante, entonces para determinar si el dispersante es hidrófobo, se evalúa un homopolímero con un peso molecular promedio en peso de 1.000 del mismo monómero que el usado para producir el bloque en el dispersante para ver si es soluble en aqua.

Los dispersantes hidrófilos adecuados pueden incluir, por ejemplo, dispersantes de copolímeros como Tamol™ 851 (Na poli(MAA)) o 1124 (poli(AAco-acrilato de hidroxipropilo)) dispersantes (Dow Chemical, Midland, MI), o dispersantes Rhodoline™ 286N (Rhodia, Cranberry, NJ), Disponil™ Fes-77, un sulfato de éter de alcohol graso y poliglicol disponible de (Cognis, Cincinnati, Ohio), sales de ácido polibásico, tal como tripolifosfato de potasio (KTPP, por sus siglas en inglés), sales de ácido policarboxílico, sales de ácido de copolímero, sales de resinas solubles en álcalis, dispersantes de polímero y copolímeros del fosfo etilmetacrilato (PEM, por sus siglas en inglés), sales de ácidos que contienen mono u oligo-fósforo o azufre, que pueden ser orgánicas o inorgánicas, por ejemplo, KTPP o sulfonatos. Para evitar la excesiva sensibilidad al agua, y la posible pérdida de adherencia, se deben usar cualesquiera dispersantes en cantidades del 2 % en peso o menos, basado en los sólidos poliméricos totales en las composiciones.

Las composiciones de la presente invención pueden comprender adicionalmente uno o más de espesantes, tales como hidroxietilcelulosa (HEC, por sus siglas en inglés) o versiones modificadas de la misma, absorbentes de UV, tensioactivos, coalescentes, agentes humectantes, espesantes, modificadores de reología, retardadores del secado, plastificantes, biocidas, agentes anti-enmohecimiento, antiespumantes, colorantes y ceras.

Para asegurar una mayor resistencia a la intemperie, las composiciones de la presente invención pueden incluir preferiblemente uno o más absorbentes de UV o fotoestabilizadores, tales como benzofenona (BZP, por sus siglas en inglés) o hidroxitolueno butilado (BHT, por sus siglas en inglés) o aminas impedidas en la cantidad total de desde 0 al 1 % en peso, basado en los sólidos totales de la composición, preferiblemente, del 0,05 % en peso o más o hasta el 0,5 % en peso.

Preferiblemente, se observa una adherencia mejorada en revestimientos hechos a partir de composiciones que comprenden uno o más silanos o alcoxisilanos hidrolizables, que preferiblemente tienen dos o tres grupos hidrolizables. Las cantidades adecuadas de epoxisilano, aminosilano, vinil alcoxisilano son las mismas. Se pueden usar combinaciones de epoxisilanos y aminosilanos.

Los aminosilanos adecuados pueden comprender un grupo funcional aminoalquilo y es hidrolizable, con, por ejemplo, uno o más grupos alcoxi o grupos funcionales aril(alquil)oxi. Preferiblemente, el amino silano tiene dos o más grupos funcionales amino y dos o, más preferiblemente, tres grupos hidrolizables, es decir, tri-alcoxi.

- Los ejemplos de aminosilanos adecuados incluyen Momentive™ Silquest™ A-1120 (Momentive Performance Materials, Albany, NY) o Dow-Corning Z-6020 (Dow Corning, Midland, MI), cada uno de ellos son aminoetilaminopropil trimetoxisilanos. Otros silanos adecuados incluyen, por ejemplo, Dow Corning Z-6040, que es un glicidoxipropi trimetoxisilano, y Silquest Wetlink™ 78, (Momentive Performance Materials, Albany, NY), un glicidoxipropilmetil dietoxisilano.
- Los silanos se pueden usar en cantidades que varían del 0,2 % en peso o más, o hasta el 2,0 % en peso, preferiblemente, del 0,5 % en peso o más, o, preferiblemente del 1,5 % en peso o menos, o, más preferiblemente, del 0,7 % en peso o más, basado en el peso total de los sólidos del copolímero en emulsión.
 - Las composiciones acuosas de la presente invención se pueden preparar mezclando el aglutinante elastómero con los componentes convencionales en un equipo de dispersión de alta velocidad tal como un dispersador Cowles o un molino Sigma para masillas y selladores.
- Para formular las composiciones acuosas de la presente invención con un silano, el silano se puede añadir con agitación, tal como agitación superior, preferiblemente antes de añadir los pigmentos o las cargas.
 - El nivel de sólidos de las composiciones de revestimiento acuosas de la presente invención puede variar del 40 % en peso o más y hasta el 80 % en peso, preferiblemente, del 50 al 70 % en peso, basado en el peso total de las composiciones.
- 20 En otro aspecto, la presente invención proporciona métodos para usar las composiciones de la presente invención que comprenden aplicar las composiciones de revestimiento de la presente invención a un soporte, seguido de secado, por ejemplo, a temperatura y humedad ambiente o a temperatura elevada y humedad ambiente. El secado puede comprender, por ejemplo, el secado ambiente.
- Las composiciones de la presente invención se pueden usar sobre cualquier soporte resistente a la intemperie, tales como un cubierta o una pared, con soportes adecuados que son revestimientos asfálticos, fieltros para cubiertas, membranas de polímeros sintéticos; membranas de betún modificado; poliuretano espumado, tal como espuma de poliuretano proyectada; metales, tales como aluminio; soportes previamente pintados, imprimados, recubiertos, gastados o meteorizados, tales como cubiertas de metal, poliolefina termoplástica meteorizada (TPO, por sus siglas en inglés), poli(cloruro de vinilo) meteorizado (PVC, por sus siglas en inglés), caucho de silicona meteorizada y caucho de EPDM (por sus siglas en inglés) meteorizado. Los soportes de cubierta menos preferidos pueden incluir soportes cementosos y soportes cementosos previamente pintados.
 - Las composiciones se usan preferiblemente como revestimientos de acabado o como revestimientos de mantenimiento de revestimientos de acabado, especialmente si están formuladas con absorbentes de UV o fotoestabilizadores, o se pueden usar como capa base o las capas base de mantenimiento en sistemas de dos revestimientos, por ejemplo, con una capa de acabado o masilla.
 - EJEMPLOS: Los siguientes Ejemplos ilustran las ventajas de la presente invención. A menos que se indique lo contrario, todas las condiciones de temperatura son la temperatura ambiente (22-24°C) y todas las unidades de presión son 1 atmósfera.
 - Métodos de prueba: En los Ejemplos se usan los siguientes métodos de prueba.

35

55

- Claridad: La transparencia de un revestimiento dado se mide por inspección visual de la película del revestimiento, con una escala subjetiva de 1-10. Una clasificación de claridad aceptable es de 8 o más, o, preferiblemente, de 9 a 10 (transparencia de cristal de ventana). Turbidez: Los revestimientos se inspeccionan visualmente en busca de turbidez, con una escala subjetiva de 1-10, 10 = el mejor. Aceptable es 8 o más.
- Reflectividad de IR: Medida según la norma ASTM C1549 (2002), es la luz incidente reflejada desde un revestimiento o película dada en la región de longitud de onda de 0,7 a 2,5 micras medida mediante un reflectómetro solar (modelo No. SSR-ER, Devices and Services Co., Dallas, TX) calibrado según las instrucciones del fabricante. La radiación IR es una fracción tanto de la región de longitud de onda de la luz visible como de la reflectancia solar. El intervalo medido es de 0 a 1,0, con una reflectancia total a 1,0 y lecturas aceptables de 0,25 o más. Cuando un material dado se reviste sobre una película base, tal como una película de poliéster, la Reflectividad de IR de la película base se mide por separado antes de la aplicación del revestimiento y a la reflectividad medida se resta del valor medido para la película base revestida.
 - Reflectancia solar: Medida según la norma ASTM C1549 (2002), es la fracción de la energía solar incidente que se refleja por un soporte o película dada en el intervalo de longitud de onda de 0,30 a 2,5 micras que incluye algo de radiación IR, y algo de radiación ultravioleta (UV). Se mide con un reflectómetro solar (modelo No. SSR-ER, Devices and Services Co., Dallas, TX) calibrado según las instrucciones del fabricante. El intervalo medido es de 0 a 1,0, con

una reflectancia total a 1,0 y lecturas aceptables por encima de 0,25. Cuando un material dado se reviste sobre una película base, tal como una película de poliéster, la Reflectancia Solar de la película base se mide por separado antes de la aplicación del revestimiento y a la reflectividad medida se resta del valor medido para la película base revestida.

- En los Ejemplos que siguen, se usan las siguientes abreviaturas químicas: BA (por sus siglas en inglés): acrilato de butilo; BZP (por sus siglas en inglés): Benzofenona; MMA (por sus siglas en inglés): metacrilato de metilo; AA (por sus siglas en inglés): ácido acrílico; MAA (por sus siglas en inglés): ácido metacrílico; EHA (por sus siglas en inglés): acrilato de etilhexilo; IA (por sus siglas en inglés): ácido itacónico; UMA (por sus siglas en inglés): etil metacrilato de etilen ureido; n-DDM (por sus siglas en inglés): n-dodecil mercaptano.
- En los Ejemplos de Reflectancia de IR en las Tablas 1 y 2 mostrados a continuación, y en los Ejemplos de Reflectancia Solar en la Tabla 3, mostrados a continuación, se moldearon películas de revestimiento del material de revestimiento indicado sobre películas de poliéster Mylar™ transparente (DuPont, Wilmington, DE), usando un aplicador cúbico de múltiples alturas de Gardner Block (Paul N. Gardner Company Inc., Pompano Beach, FL) y se secaron para obtener losrevestimientos con el espesor de película indicado de 625 a 700 micras (25-28 mils).
- El polímero elastómero usado en los Ejemplos 1 a 4, mostrado a continuación, era un copolímero acrílico en emulsión acuosa de dos etapas (Copolímero Acrílico en Emulsión 1) con un 55 % en peso de contenido en sólidos y un 85 % en peso de una etapa blanda y un 15 % en peso de un etapa dura, y un contenido global de monómero ácido copolimerizado del 2,36 % en peso, basado en el peso total de los monómeros usados para preparar el copolímero, y una Tg medida global de -35°C.
- La sílice mesoporosa usada en los ejemplos mostrados a continuación tiene un tamaño promedio de poro de 13-14 nm y está sustancialmente libre de grupos orgánicos.

Tabla 1: Valores de Reflectividad de IR para películas acrílicas

(espesor de película de 625 a 700 micras (25-28 mils))

Ejemplo	Reflectividad de IR
1* Copolímero Acrílico en Emulsión 1	4 % (0,04)
2* Copolímero Acrílico en Emulsión 1 (30 % en peso) + Resina de Intercambio Iónico (gránulos de copolímero de vinilo reticulado) (70 % en peso)	40 % (0,4)
3 Copolímero Acrílico en Emulsión 1 (30 % en peso) + sílice mesoporosa (70 % en peso)	70 % (0,7)

^{* -} Ejemplo comparativo

Como se muestra en la Tabla 1 anterior, la sílice mesoporosa de la invención proporciona composiciones de revestimiento con Reflectividad de IR muy mejorada.

Tabla 2: Reflectividad de IR de varios materiales al 10 % en peso de carga en el Copolímero Acrílico en Emulsión (90 % en peso de copolímero acrílico en emulsión 1)

Figurals	Reflectividad de IR	Claridad
Ejemplo	254 micras de espesor de película	10= la mejor
1A* AdNano™ Zinc¹	0,14	9
2A* Zeelan Z-Light™ Spheres W-1000²	0,19	8-9
3A* Cabot Nanogel™.3 TLD 201	0,28	7
4A* Expancel™.⁴ 461 DE 20d70	0,48	6
5A* Degussa EXP ^{тм,5} 3300		
Agente deslustrador de sílice	0,12	10

Ejemplo	Reflectividad de IR	Claridad
	254 micras de espesor de película	10= la mejor
6A* Potters ⁶ 60P18		8
Perlas de cristal	0,318	(granoso)
4 Sílice mesoporosa	0,337	8 (suave)

Óxido de cinc (Evonik Industries AG, Essen DE; tamaño de partícula dado fabricado: 100-170 nm);
Microesfera de cerámica (silicato de aluminio alcalino) (Zeelan Industries, 3M, St. Paul, MN, tamaño de partícula fabricado = 15-25 micras;
Sílice amorfa tratada hidrofóbicamente (Cabot Corporation, Billerica, MA);
Perlas poliméricas (CAS# 25214-39-5) llenas de isobuteno gas (Akzo Nobel, Sundsvall, Suecia);
Sílice de superficie modificada con polisiloxano, pirogénica, tamaño de partícula fabricado = 9 micras (Evonik);
Vidrio fundido, tamaño de partícula fabricado = 16-20 micras (Potters Industries, Malvern, PA);

Como se muestra en las Tablas 1 y 2 anteriores, la carga mesoporosa de la presente invención proporciona una excelente reflectividad de IR tanto a cargas altas y bajas. Además, la carga mesoporosa de la presente invención permite una claridad aceptable en un revestimiento de modo que un usuario puede retener el color o el aspecto del soporte revestido transparente. En comparación, la sílice del Ejemplo 3A, que es mesoporosa, y contiene material orgánico, proporciona una reflectividad de IR de casi un 20 % menos y una claridad de revestimiento inferior en comparación con el de la presente invención.

Tabla 3: Reflectancia solar vs. Nivel de sílice mesoporosa (MPS, por sus siglas en inglés) y espesor de la película

Sílice mesoporosa	Reflectancia solar a espesor de revestimiento húmedo			
% en peso en el copolímero en emulsión	12,7 µm (5 mil)	25,4 μm (10 mil)	50,8 μm (20 mil)	101,6 µm (40 mil)
20	0,4	0,49	0,63	0,73
15	0,35	0,42	0,56	0,66
10**	N/A	0,337	0,475	0,501
5	0,317	0,412	0,523	0,635

5

10 Como se muestra en la Tabla 3, anterior, la carga de sílice mesoporosa de la presente invención proporciona más del 30 % (0,3) de la reflectancia solar a bajas cargas y en una película bastante delgada. Incluso a bajas cargas con películas más gruesas, la carga mesoporosa de la presente invención proporciona una excelente reflectancia solar, por encima del 50 %.

REIVINDICACIONES

1. Una composición útil en un revestimiento reflectante de infrarrojos de cubierta o pared que comprende (i) uno o más polímeros elastómeros con una temperatura de transición vítrea medida según se determina mediante Calorimetría de Barrido Diferencial (DSC, por sus siglas en inglés) (Tg medida) de desde -100 a 0°C y (b) del 0,1 al 25 % en peso de una o más cargas mesoporosas elegidas entre sílice mesoporosa, aluminosilicatos mesoporosos y alúmina mesoporosa, en donde la carga tiene un tamaño medio de poro de 2 a 100 nm calculado usando la adsorción de N₂ y un cálculo Brunauer, Emmett y Teller (BET) basado en la isoterma de adsorción/desorción del N₂, y en donde la composición tiene una concentración en volumen de pigmento (% de PVC) del 0,1 al 15 %.

5

- 2. La composición según la reivindicación 1, en donde el uno o más polímeros se elige entre copolímeros acrílicos en emulsión acuosa, polisiloxanos, sus mezclas y sus combinaciones.
 - 3. La composición según la reivindicación 1, en donde el polímero elastómero tiene una Tg medida de desde -80 a -5°C.
 - 4. La composición según la reivindicación 1, en donde la una o más cargas mesoporosas es sílice mesoporosa.
- 5. La composición según la reivindicación 4, en donde la sílice mesoporosa tiene un tamaño promedio de poro de desde 1 a 100 nm.
 - 6. La composición según la reivindicación 5, en donde la sílice mesoporosa tiene un tamaño promedio de poro de desde 2.5 nm a 50 nm.
 - 7. La composición según la reivindicación 1, en donde la carga mesoporosa está sustancialmente libre de grupos o restos orgánicos.
- 20 8. La composición según la reivindicación 1, cuya composición es una composición de revestimiento transparente.
 - 9. La composición según la reivindicación 1, que comprende además un pigmento reflectante de IR.
 - 10. Un método para usar la composición según la reivindicación 1, que comprende aplicar la composición a un soporte pintado, a un soporte revestido, a una teja de cubierta o a un soporte de cubierta, y dejarlo secar.