

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 673 313**

51 Int. Cl.:

C09D 183/06 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **18.10.2013 PCT/US2013/065634**

87 Fecha y número de publicación internacional: **24.04.2014 WO14063025**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **18.10.2013 E 13783797 (7)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **18.04.2018 EP 2981580**

54 Título: **Composiciones formadoras de película curables que presentan resistencia al bruñido y brillo bajo, y métodos para mejorar la resistencia de un sustrato al bruñido**

30 Prioridad:

19.10.2012 US 201213655823

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

21.06.2018

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**MORAVEK, SCOTT J. y
ANDERSON, LAWRENCE G.**

74 Agente/Representante:

VALLEJO LÓPEZ, Juan Pedro

ES 2 673 313 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 formadoras de película curables que presentan resistencia al bruñido y brillo bajo, y métodos para mejorar la resistencia de un sustrato al bruñido

5 **Campo de la invención**

La presente invención se refiere generalmente a composiciones formadoras de película curables que presentan propiedades de resistencia al bruñido y brillo bajo, y a métodos para mejorar la resistencia de sustratos al bruñido.

10 **Antecedentes de la invención**

Recientemente, una gran cantidad de esfuerzos de investigación en la industria de revestimientos se han centrado en la resistencia al desgaste y a la abrasión de revestimientos transparentes. Aunque a menudo estos dos términos se usan indistintamente, los sucesos físicos y mecánicos son bastante diferentes. El desgaste es un fenómeno cerca de la superficie que implica pequeños arañazos, normalmente sin una eliminación significativa del material. La abrasión implica un daño mucho más severo y a menudo implica una pérdida significativa de material de revestimiento. Como tal, la resistencia al desgaste se ve influenciada principalmente por las propiedades de la superficie, mientras que la resistencia a la abrasión está controlada por un conjunto de propiedades. Los atributos químicos que influyen en estas propiedades mecánicas a menudo son divergentes. Por ejemplo, los revestimientos transparentes de uretano acrílico pueden tener una resistencia a la abrasión excelente pero una resistencia al desgaste escasa. Por otro lado, los revestimientos de melamina acrílica pueden tener buena resistencia al desgaste y una resistencia a la abrasión de media a baja. Un ejemplo común de daño por desgaste es la pérdida de brillo en el acabado de un coche. El acabado de alto brillo de un coche nuevo se vuelve opaco y turbio con el tiempo debido a arañazos finos y abrasiones. La mayor parte de este daño está causado por la acción de frotamiento con tejidos o cerdas usadas en lavados automáticos para coches. El daño por abrasión se observa con mayor frecuencia en revestimientos de suelos, y en su forma más severa, el sustrato puede quedar expuesto. El bruñido de revestimientos altamente pigmentados está menos definido en la bibliografía, pero contiene elementos de desgaste y abrasión, así como adhesión interfacial. Existen al menos cuatro mecanismos de desgaste diferentes que pueden contribuir al bruñido en revestimientos que contienen rellenos o pigmentos. 1) Eliminación de la película en la superficie de contacto de aire/superficie, 2) extracción del relleno por fallo en el aglutinante cohesivo, 3) extracción del relleno por fallo del adhesivo y/o 4) desgaste del material de relleno. El mecanismo que predomina puede variar dependiendo del revestimiento, las condiciones de abrasión y la exposición al aire libre. De forma ideal, un revestimiento resistente al bruñido tiene una buena resistencia a la abrasión, buena resistencia al desgaste y partículas de pigmento con una compatibilidad excelente con el aglutinante.

Para el camuflaje de aeronaves por lo general se utilizan revestimientos pigmentados de bajo brillo para conseguir muchos de sus requisitos de rendimiento. Estos acabados de poco brillo o mate presentan superficies físicamente rugosas, que, de forma ideal, reflejan de manera difusa la luz visible. Estas superficies físicamente rugosas son difíciles de limpiar y, a menudo, requieren frotar con una almohadilla abrasiva, que con el tiempo puede aumentar la uniformidad de la reflectancia del revestimiento, denominada bruñido. El aumento de la reflexión se percibe visualmente como un cambio de color que da como resultado áreas de contraste más elevado. Mecánicamente, este aumento en el brillo o bruñido está producido por una abrasión de la superficie de pintura rugosa produciendo una superficie más lisa con una reflexión más uniforme.

Podría ser deseable desarrollar composiciones formadoras de película curables que se puedan limpiar repetidamente con detergentes y abrasivos sin aumentar la reflectancia del revestimiento.

50 **Sumario de la invención**

La presente invención se refiere a composiciones formadoras de película curables que comprenden:

(a) un aglutinante polimérico que comprende:

- 55 (i) un polisiloxano que tiene grupos funcionales reactivos y en el que se dispersan partículas de sílice protonadas que tienen un tamaño de partícula promedio de 2 a 20 micrómetros, en el que el polisiloxano está presente en el aglutinante polimérico en una cantidad de al menos un 10 por ciento en peso basado en el peso total de sólidos en el aglutinante polimérico; e
- 60 (ii) opcionalmente, al menos una resina polimérico adicional diferente del polisiloxano (i), que tiene grupos funcionales reactivos; y

(b) un agente de curado que contiene grupos funcionales que son reactivos con los grupos funcionales reactivos de (i), (ii), o ambos.

65 Después de su aplicación a un sustrato como un revestimiento y después de curado, la composición formadora de película curable presenta un brillo inicial en 85° de menos de 30 y un aumento del brillo en 85° de no más de 10 unidades de brillo, o como alternativa, un 50 por ciento cuando se sometía a diversos MÉTODOS DEL

ENSAYO DE ABRASIÓN como se define en el presente documento.

También se proporciona un método para mejorar la resistencia al bruído de un sustrato, que comprende: (1) aplicar al sustrato la composición formadora de película curable que se ha descrito anteriormente para formar un sustrato revestido, y (2) calentar el sustrato revestido, si fuera necesario, a una temperatura y durante un periodo de tiempo suficiente como para curar la composición formadora de película curable.

Descripción detallada de la invención

Se debe entender que cada una de las diversas realizaciones y ejemplos como se presentan en el presente documento no son limitantes con respecto al alcance de la invención.

Como se usa en la siguiente descripción y reivindicaciones, los siguientes términos tienen los significados que se indican a continuación:

Los términos "acrílico" y "acrilato" se usan indistintamente (a menos que al hacerlo de este modo se pudiera alterar el significado pretendido) e incluyen ácidos acrílicos, anhídridos y derivados de los mismos, tales como sus ésteres de alquilo C1-C5, ácidos acrílicos sustituidos con alquilo inferior, por ejemplo, ácidos acrílicos sustituidos con C1-C5, tales como ácido metacrílico, ácido etacrílico, etc., y sus ésteres de alquilo C1-C5, a menos que se indique claramente de otro modo. Los términos "(met)acrílico" o "(met)acrilato" pretenden cubrir las tanto las formas acrílico/acrilato como metacrílico/metacrilato el material indicado, por ejemplo, un monómero de (met)acrilato.

El término "curable", como se usa por ejemplo en relación con una composición curable, se refiere a que la composición indicada se puede polimerizar o reticular a través de grupos funcionales, por ejemplo, por medios que incluyen, pero no se limitan a, exposición térmica (incluyendo un curado ambiental) y/o catalítica.

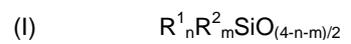
El término "curar", "curado" o términos similares, tal como se usan en relación con una composición curada o curable, por ejemplo, una "composición curada" de alguna descripción específica, se refiere a que al menos una parte de los componentes que se pueden polimerizar y/o reticular que forman la composición curable se polimerizan y/o reticulan. Además, el curado de una composición polimerizable se refiere a someter a dicha composición a condiciones de curado tales como, pero no limitadas a, curado térmico, que conduce a la reacción de los grupos funcionales reactivos de la composición, y que da como resultado la polimerización y formación de un polimerizado. Cuando una composición polimerizable se somete a condiciones de curado, siguiendo a la polimerización y después de que se produzca la reacción de la mayoría de los grupos terminales reactivos, la tasa de reacción de los grupos terminales reactivos restantes que no han reaccionado se llega a hacer progresivamente más lenta. La composición polimerizable se puede someter a condiciones de curado hasta que se cura al menos parcialmente. La expresión "curado al menos parcialmente" se refiere a someter a la composición polimerizable a condiciones de curado, en la que se produce la reacción de al menos una parte de los grupos reactivos de la composición, para formar polimerizado. La composición polimerizable también se puede someter a condiciones de curado de modo que se alcanza un curado sustancialmente completo y en las que el curado adicional no da como resultado una mejora significativa adicional de las propiedades del polímero, tales como dureza.

El término "reactivo" se refiere a un grupo funcional capaz de experimentar una reacción química por sí mismo y/u otros grupos funcionales de forma espontánea o después de la aplicación de calor o en presencia de un catalizador o mediante cualquier otro medio conocido por las personas con experiencia en la materia.

La expresión "resistente al bruído" se refiere a una capacidad de un revestimiento para mantener su brillo sin presentar un aumento significativo (es decir, menos de 15 puntos) del brillo después de frotar con un material o almohadilla abrasivos.

La presente invención se refiere a composiciones formadoras de película curables. Las composiciones formadoras de película comprenden (a) un aglutinante polimérico que comprende (i) un polisiloxano que tiene grupos funcionales reactivos. Los ejemplos de grupos funcionales reactivos incluyen grupos hidroxilo, grupos carbamato, grupos carboxilo, grupos isocianato, grupos carboxilato, grupos amino primario, grupos amino secundario, grupos amido, grupos urea, grupos uretano, grupos epoxi, y combinaciones de los mismos.

El polisiloxano puede comprender al menos una de las siguientes unidades estructurales (I):



en las que cada R¹, que pueden ser idénticos o diferentes, representa H, OH, un grupo hidrocarburo monovalente, y un grupo siloxano monovalente; cada R², que pueden ser idénticos o diferentes, representa un grupo que comprende al menos un grupo funcional reactivo. Cada uno de m y n representados en la unidad estructural (I) mencionada anteriormente satisfacer los requisitos de 0 < n < 4, 0 < m < 4 y 2 ≤ (m+n) < 4. Cuando (m+n) es 3, el valor representado por n puede ser 2 y el valor representado por m es 1. Del mismo modo, cuando (m+n) es 2, el valor representado por cada uno de n y m es 1.

El término "polímero" pretende hacer referencia a la inclusión de oligómeros, e incluye, pero no se limita a, tanto homopolímeros como copolímeros. También se debería entender que el polisiloxano puede incluir polisiloxanos lineales, ramificados, dendríticos o cíclicos.

- 5 Como se usa en el presente documento, un "grupo hidrocarburo monovalente" se refiere a un grupo monovalente que tiene una unidad de repetición de cadena principal basada exclusivamente en carbono. Como se usa en el presente documento, "monovalente" se refiere a un grupo sustituyente que, como un grupo sustituyente, las
 10 solamente un enlace covalente individual. Por ejemplo, un grupo monovalente en el polisiloxano formará enlace covalente individual con respecto a un átomo de silicio en la cadena principal del polímero de polisiloxano. Como se usa en el presente documento, "grupos hidrocarburo" pretende incluir grupos hidrocarburo, tanto ramificados como no ramificados.

- Por lo tanto, cuando se hace referencia a un "grupo hidrocarburo monovalente", el grupo hidrocarburo puede ser ramificado o no ramificado, acíclico o cíclico, saturado o insaturado, o aromático, y puede contener de 1 a 24 (o en el
 15 caso de un grupo aromático de 3 a 24) átomos de carbono. Los ejemplos no limitantes de los grupos hidrocarburo de este tipo incluyen grupos alquilo, alcoxi, arilo, alcarilo, y alcoxiarilo. Los ejemplos no limitantes de grupos alquilo inferior incluyen, por ejemplo metilo, etilo, propilo y butilo. Como se usa en el presente documento, "alquilo inferior" se refiere a grupos alquilo que tienen de 1 a 6 átomos de carbono. Uno o más de los átomos de hidrógeno del hidrocarburo se pueden sustituir con heteroátomo. Como se usa en el presente documento, "heteroátomos" se
 20 refiere a elementos distintos al carbono, por ejemplo átomos de oxígeno, nitrógeno, y halógeno.

- Como se usa en el presente documento, "polisiloxano" se refiere a un compuesto que tiene una cadena principal con dos o más grupos -SiO-. Los grupos siloxano representados con la estructura I mencionada anteriormente que
 25 contienen los grupos R¹, que se ha discutido anteriormente, y R, que se discute a continuación, pueden ser ramificados o no ramificados, y lineales o cíclicos. Los grupos siloxano se pueden sustituir con grupos sustituyentes orgánicos laterales, por ejemplo grupos alquilo, arilo, y alcarilo. Los grupos sustituyentes orgánicos se pueden sustituir con heteroátomos, por ejemplo átomos de oxígeno, nitrógeno, y halógeno, grupos funcionales reactivos, por ejemplo los grupos funcionales reactivos que se han discutido anteriormente por referencia a R², y mezclas de cualquiera de los mencionados anteriormente.

- 30 En ciertas realizaciones, cada grupo sustituyente R² representa independientemente un grupo que comprende al menos un grupo funcional reactivo seleccionado entre un grupo hidroxilo, un grupo carboxilo, un grupo isocianato, un grupo poliisocianato bloqueado, un grupo amino primario, un grupo amino secundario, un grupo amido, un grupo carbamato, un grupo urea, un grupo uretano, un grupo vinilo, un grupo éster insaturado tal como un grupo acrilato y un grupo metacrilato, un grupo maleimido, un grupo fumarato, un grupo de sal de onio tal como un grupo sulfonio y un grupo amonio, un grupo anhídrido, un grupo hidroxilo alquilamido, y un grupo epoxi; en los que m y n satisfacen los requisitos de $0 < n < 4$, $0 < m < 4$ y $2 \leq (m+n) < 4$.

- Los grupos funcionales reactivos del polisiloxano pueden ser térmicamente curables y/o curables mediante radiación ionizante o radiación actínica. El polisiloxano puede comprender al menos un grupo funcional que se puede curar con energía térmica y al menos un grupo funcional que se puede curar con radiación ionizante o radiación actínica.

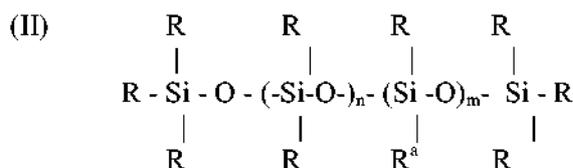
- Como se usa en el presente documento, "radiación ionizante" se refiere a radiación de alta energía o las energías secundarias que resultan de la conversión de este electrón u otra partícula energética con respecto a radiación de neutrones o gamma, siendo dichas energías de al menos 30.000 electronvoltios y pueden ser de 50.000 a 300.000 electronvoltios. Aunque para esta finalidad son adecuados diversos tipos de radiación ionizante, tales como rayos X, rayos gamma y beta, es preferente la radiación producida por electrones de alta energía acelerados o dispositivos de haces electrónicos. La cantidad de radiación ionizante en rads para curar las composiciones de acuerdo con la presente invención puede variar basándose en factores tales como los componentes de la formulación de revestimiento, el grosor del revestimiento sobre el sustrato, la temperatura de la composición de revestimiento y similares. Generalmente, una película húmeda con un grosor de 1 mil (25 micrómetros) de una composición de revestimiento de acuerdo con la presente invención se puede curar en presencia de oxígeno a través de su grosor con respecto a un estado sin adhesión después de su exposición a una radiación y ionizante de 0,5 a 5 megarads.

- 55 La "radiación actínica" es la luz con longitudes de onda de radiación electromagnética que varían del intervalo de luz ultravioleta ("UV"), al intervalo de luz visible, y en el intervalo de los infrarrojos. La radiación actínica que se puede usar para curar las composiciones de revestimiento de la presente invención generalmente tiene longitudes de onda de radiación electromagnética que varían de 150 a 2.000 nanómetros (nm), puede variar de 180 a 1.000 nm, y también puede variar de 200 a 500 nm. Los ejemplos de fuentes de luz ultravioleta adecuadas incluyen arcos de mercurio, arcos de carbono, lámparas de mercurio de presión baja, media o alta, arcos de plasma de flujo de remolino y dio dos de emisión de luz ultravioleta. Las lámparas de emisión de luz ultravioleta preferentes son lámparas de vapor de mercurio de presión media que tienen generaciones de salida que varían de 200 a 600 vatios por pulgada (de 79 a 237 vatios por centímetro) a través de la longitud del tubo de la lámpara. Generalmente, una película húmeda gruesa de 1 mil (25 micrómetros) de una composición de revestimiento de acuerdo con la presente invención se puede curar a través de su grosor hasta un estado sin adhesión después de su exposición a la radiación actínica pasando la película a una tasa de 20 a 1000 pies por minuto (de 6 a 300 metros por minuto) bajo

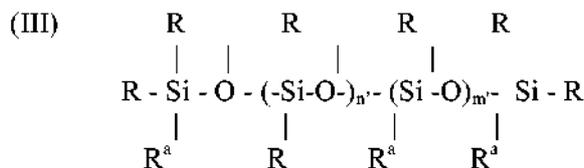
cuatro lámparas de vapor de mercurio de presión media de exposición de 200 a 1000 milijulios por centímetro cuadrado de la película húmeda.

5 Los grupos que se pueden curar por radiación útiles que pueden estar presentes como grupos funcionales reactivos en el polisiloxano incluyen grupos insaturados tales como grupos vinilo, grupos éter vinílico, grupos epoxi, grupos maleimido, grupos fumarato y combinaciones de los mencionados anteriormente. En ciertas realizaciones, los grupos que se pueden curar con UV pueden incluir grupos acrilato, maleimidias, fumaratos, y éteres vinílicos. Los grupos vinilo adecuados incluyen aquellos que tienen grupos éster insaturado y grupos éter vinílico como se discute a continuación.

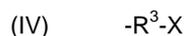
10 El polisiloxano puede tener como alternativa a la siguiente estructura (II) o (III):



15 o



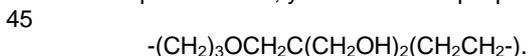
20 en la que: m tiene un valor de al menos 1; m' varía de 0 a 75; n varía de 0 a 75; n' varía de 0 a 75; cada R, que pueden ser idénticos o diferentes, se seleccionan entre H, OH, un grupo hidrocarburo monovalente, un grupo siloxano monovalente, y mezclas de cualquiera de los mencionados anteriormente; y -R^a comprende la siguiente estructura (IV):



25 en la que -R³ se selecciona entre un grupo alquileo, un grupo oxialquileo, un grupo alquilen arilo, un grupo alquenileno, un grupo oxialquenileno, y un grupo alquenilen arilo; y X representa un grupo que comprende al menos un grupo funcional reactivo seleccionado entre un grupo hidroxilo, un grupo carboxilo, un grupo isocianato, un grupo poliisocianato bloqueado, un grupo amino primario, un grupo amino secundario, un grupo amido, un grupo carbamato, un grupo urea, un grupo uretano, un grupo vinilo, un grupo éster insaturado tal como un grupo acrilato y un grupo metacrilato, un grupo maleimido, un grupo fumarato, un grupo de sal de onio tal como un grupo sulfonio y un grupo amonio, un grupo anhídrido, un grupo hidroxil alquilamido, y un grupo epoxi.

35 Como se usa en el presente documento, "alquileo" se refiere a un grupo hidrocarburo saturado acíclico o cíclico que tiene una longitud de la cadena de carbonos de C₂ a C₂₅. Los ejemplos no limitantes de grupos alquileo adecuados incluyen, pero no se limitan a, los que se obtienen a partir de propenilo, 1-butenilo, 1-pentenilo, 1-decenilo, y 1-heneicosenilo, tal como, por ejemplo (CH₂)₃, (CH₂)₄, (CH₂)₅, (CH₂)₁₀, y (CH₂)₂₃, respectivamente, así como isopreno y mircenio.

40 Como se usa en el presente documento, "oxialquileo" se refiere a un grupo alquileo que contiene al menos un átomo de oxígeno unido a, intercalado entre, dos átomos de carbono y que tiene una longitud de la cadena de carbonos de alquileo de C₂ a C₂₅. Los ejemplos no limitantes de grupos oxialquileo adecuados incluyen los que se obtienen a partir de trimetilolpropano monoalil éter, trimetilolpropano dialil éter, pentaeritrol monoalil éter, alcohol alílico polietoxilado, y alcohol alílico polipropoxilado, tal como



50 Como se usa en el presente documento, "alquilen arilo" se refiere a un grupo alquileo acíclico sustituido con al menos un grupo arilo, por ejemplo, fenilo, y que tiene una longitud de cadena de carbonos de alquileo de C₂ a C₂₅. El grupo arilo se puede sustituir adicionalmente, si se desea. Los ejemplos no limitantes de grupos sustituyentes adecuados para el grupo arilo incluyen, pero no se limitan a, grupos hidroxilo, grupos bencilo, grupos ácido carboxílico, y grupos hidrocarburo Alifático. Los ejemplos no limitantes de grupos alquilen arilo adecuados incluyen,

pero no se limitan a, los que se obtienen a partir de estireno y isocianato de 3-isopropenil- α,α -dimetilbencilo, tales como $-(CH_2)_2C_6H_4-$ y $-CH_2CH(CH_3)C_6H_3(C(CH_3)_2(NCO))$. Como se usa en el presente documento, "alqueniлено" se refiere a un grupo hidrocarburo acíclico o cíclico que tiene uno o más dobles enlaces y que tiene una longitud de la cadena de carbonos de alqueniлено de C_2 a C_{25} . Los ejemplos no limitantes de grupos alqueniлено adecuados incluyendo los que se obtienen a partir de alcohol propargílico y dioles acetilénicos, por ejemplo, 2,4,7,9-tetrametil-5-decino-4,7-diol que está disponible en el mercado en Air Products and Chemicals, Inc. de Allentown, Pennsylvania como SURFYNOL 104.

Las Fórmulas (II) e (III) son a modo de diagrama, y no pretenden implicar que las partes entre paréntesis sean necesariamente bloques, aunque si se desea se pueden usar bloques. En algunos casos el polisiloxano puede comprender diversas unidades de siloxano. Esto es cada vez más cierto a medida que el número de unidades de siloxano usadas aumenta, y especialmente cierto cuando se usan mezclas de un número de unidades de siloxano diferentes. En esos casos en los que se usa una pluralidad de unidades de siloxano y se desea formar bloques, se pueden formar oligómeros que se pueden unir para formar el compuesto de bloques. Mediante la elección con criterio de los reactivos, se pueden usar compuestos que tengan una estructura alternante o bloques de estructura alternante.

En ciertas realizaciones, el grupo sustituyente R^3 representa un grupo oxialquileo. En las realizaciones de ese tipo, X puede representar un grupo que comprende al menos dos grupos funcionales reactivos.

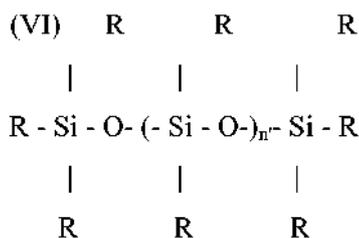
En ciertas realizaciones, $(n + m)$ en la estructura II varía de 2 a 9, por ejemplo, de 2 a 3. En otras realizaciones, $(n' + m')$ en la estructura III varía de 2 a 9, por ejemplo, de 2 a 3.

En ciertas realizaciones específicas, X representa un grupo que comprende al menos un grupo funcional reactivo seleccionado entre un grupo hidroxilo y un grupo carbamato, o X representa un grupo que comprende al menos dos grupos hidroxilo, o X representa un grupo que comprende al menos un grupo seleccionado entre H, un grupo orgánico sustituido con monohidroxi, y un grupo que tiene la siguiente estructura (V):



en la que el grupo sustituyente R^4 representa $-CH_2-C-R^3$ cuando p es 2 y el grupo sustituyente R^3 representa un grupo alquileo de C_1 a C_4 , o el grupo sustituyente R^4 representa $-CH_2-C-$ cuando p es 3, en el que al menos una parte de X representa un grupo que tiene la estructura (V). En otra realización, la presente invención se refiere a cualquier composición curada como se ha descrito anteriormente en la que m es 2 y p es 2.

En ciertas realizaciones, el polisiloxano es el producto de reacción de al menos los siguientes reactivos: (i) al menos un polisiloxano de la fórmula (VI):



en la que cada grupo sustituyente R, que pueden ser idénticos o diferentes, representa un grupo seleccionado entre H, OH, un grupo hidrocarburo monovalente, un grupo siloxano monovalente, y mezclas de cualquiera de los mencionados anteriormente; al menos uno de los grupos representado por R es H, y n' varía de 0 a 100, también puede variar de 0 a 10, y puede variar adicionalmente de 0 a 5, de modo que el porcentaje de contenido de SiH del polisiloxano varía de un 2 a un 50 por ciento, y puede variar de un 5 a un 25 por ciento; y (ii) al menos una molécula que comprende al menos un grupo funcional seleccionado entre un grupo hidroxilo, un grupo carboxilo, un grupo isocianato, un grupo poliisocianato bloqueado, un grupo amino primario, un grupo amino secundario, un grupo amido, un grupo carbamato, un grupo urea, un grupo uretano, un grupo vinilo, un grupo éster insaturado tal como un grupo acrilato y un grupo metacrilato, un grupo maleimido, un grupo fumarato, un grupo de sal de onio tal como un grupo sulfonio y un grupo amonio, un grupo anhídrido, un grupo hidroxilo alquilamido, y un grupo epoxi y al menos un enlace insaturados capaz de experimentar una reacción de hidrosililación. En otra realización, el al menos un grupo funcional se selecciona entre grupos hidroxilo.

Se debería observar que los diversos grupos R pueden ser los mismos o diferentes, y, en ciertas realizaciones, los grupos R serán grupos hidrocarburo, totalmente monovalentes o serán una mezcla de diferentes grupos tales como grupos hidrocarburo monovalentes y grupos hidroxilo.

Este producto de reacción puede estar sin gelificar. Como se usa en el presente documento, "sin gelificar" se refiere a un producto de reacción que está sustancialmente libre de reticulación y que tiene una viscosidad intrínseca cuando se disuelve en un disolvente adecuado, tal como se determina, por ejemplo de acuerdo con la norma ASTM-D1795 o la norma ASTM-D4243. La viscosidad intrínseca del producto de reacción es una indicación de su peso molecular. Un producto de reacción gelificado, por otro lado, ya que tiene un peso molecular extremadamente elevado, tendrá una viscosidad intrínseca demasiado elevada para medirla. Como se usa en el presente documento, un producto de reacción que está "sustancialmente libre de reticulación" se refiere a un producto de reacción que tiene un peso molecular promedio en peso (Pm), como se determina mediante cromatografía de permeación en gel, de menos de 1.000.000.

También se debería indicar que el nivel de insaturación contenido en el reactivo (ii) mencionado anteriormente, Se puede seleccionar para obtener un producto de reacción sin gelificar. En otras palabras, cuando se usa un hidruro de silicio que contiene polisiloxano (i) que tiene un valor promedio más elevado de grupos funcionales Si-H, el reactivo (ii) puede tener un nivel menor de insaturación. Por ejemplo el hidruro de silicio que contiene polisiloxano (i) puede ser un material de peso molecular bajo en el que n' varía de 0 a 5 y el valor promedio de grupos funcionales Si-H es dos o inferior. En este caso, el reactivo (ii) puede contener dos o más enlaces insaturados capaces de experimentar reacción de hidrosililación sin la aparición de gelificación.

Los ejemplos no limitantes de hidruros de silicio que contienen polisiloxano (i) incluyen 1,1,3,3-tetrametil disiloxano en el que n' es 0 y el promedio de grupos funcionales Si-H es dos; y polimetil polisiloxano que contiene hidruro de silicio, en el que n' varía de 4 a 5 y el promedio de grupos funcionales Si-H es aproximadamente dos, tal como el que está disponible en el mercado en Emerald Performance Materials como MASILWAX BASE® 135.

Los materiales para su uso como el reactivo (ii) mencionado anteriormente pueden incluir alil éteres que contienen grupos funcionales hidroxilo tales como los que se seleccionan entre trimetilolpropano monoalil éter, pentaeritritol monoalil éter, trimetilolpropano dialil éter, alcoholes de polioxialquileo tales como alcohol polietoxilado, alcohol polipropoxilado, y alcohol polibutoxilado, aductos de ácido undecilénico-epoxi, aductos de alil glicidil éter-ácido carboxílico, y mezclas de cualquiera de los mencionados anteriormente. También son adecuadas las mezclas de polialil éteres con grupo funcional hidroxilo con monoalil éteres un grupo funcional hidroxilo o alcoholes alílicos. En ciertos casos, el reactivo (ii) puede contener al menos un enlace insaturado en una posición terminal. Las condiciones de reacción y la proporción de reactivos (i) e (ii) se seleccionan con el fin de formar el grupo funcional deseado.

El polisiloxano que contiene grupo funcional hidroxilo (polisiloxano polioli) se puede preparar por reacción de un polisiloxano que contienen grupos funcionales hidroxilo con un anhídrido para formar el grupo ácido semiéster en condiciones de reacción que favorecen solamente la reacción del anhídrido y los grupos funcionales hidroxilo, y evitar que se produzca una esterificación adicional. Los ejemplos no limitantes de alivios adecuados incluyen anhídrido hexahidroftálico, anhídrido metil hexahidroftálico, anhídrido ftálico, anhídrido trimelítico, anhídrido succínico, anhídrido cloréndico, anhídrido alquencil succínico, y anhídridos de alquencil sustituido tales como anhídrido octenil succínico, y mezclas de cualquiera de los mencionados anteriormente.

El producto de reacción que contiene el grupo semiéster preparado de ese modo se puede hacer reaccionar adicionalmente con un monoepóxido para formar un grupo o grupos hidroxilo secundario que contienen polisiloxano. Los ejemplos no limitantes de monoepóxidos adecuados son fenil glicidil éter, n-butil glicidil éter, cresil glicidil éter, isopropil glicidil éter, versatato de glicidilo, por ejemplo CARDURA E disponible en Shell Chemical Co., y mezclas de cualquiera de los mencionados anteriormente.

En ciertas realizaciones, el polisiloxano es un polisiloxano que contiene grupo funcional carbamato que comprende el producto de reacción de al menos uno de los siguientes reactivos:

- (i) al menos un hidruro de silicio que contiene polisiloxano de la estructura (VI) mencionada anteriormente en la que R y n' son como se han descrito anteriormente para esa estructura;
- (ii) al menos un material que contiene grupo funcional hidroxilo que tiene uno o más enlaces insaturados capaces de experimentar reacción de hidrosililación como se ha descrito anteriormente; y
- (iii) al menos un material con grupo funcional carbamato de bajo peso molecular, que comprende el producto de reacción de un alcohol o glicol éter y una urea.

Los ejemplos del "material con grupo funcional carbamato de bajo peso molecular" de ese tipo incluyen, pero no se limitan a, carbamato de alquencil y carbamatos de hexilo, y carbamatos de glicol éter que se describen en los documentos de Patente de Estados Unidos N.ºs 5.922.475 y 5.976.701, que se incorporan en el presente documento por referencia.

Los grupos funcionales carbamato se pueden incorporar en el polisiloxano mediante reacción del polisiloxano que contiene grupo funcional hidroxilo con el material de carbamato de bajo peso molecular mediante un proceso de "transcarbamoiación". El material con grupo funcional carbamato de bajo peso molecular, que se puede obtener a partir de un alcohol o glicol éter, puede reaccionar con grupos hidroxilo libres de un polisiloxano polioli, es decir, Un

material que tiene un promedio de dos o más grupos hidroxilo por molécula, que proporciona un polisiloxano con grupo funcional carbamato y el alcohol o glicol éter original. Las condiciones de reacción y la proporción de los reactivos (i), (ii) e (iii) se seleccionan con el fin de formar los grupos deseados.

- 5 El material con grupo funcional carbamato de bajo peso molecular se puede preparar haciendo reaccionar el alcohol o glicol éter con urea en presencia de un catalizador tal como ácido butil estannoico. Los ejemplos no limitantes de alcoholes adecuados incluyen alcoholes alifáticos, cicloalifáticos y aromáticos de peso molecular más bajo, por ejemplo metanol, etanol, propanol, butanol, ciclohexanol, 2-etilhexanol, y 3-metilbutanol. Los ejemplos no limitantes de glicol éteres adecuados incluyen etilenglicol metil éter, y propilenglicol metil éter. La incorporación de grupos
10 funcionales carbamato en el polisiloxano también se con seguir haciendo reaccionar el ácido isociánico con grupos hidroxilo libres del polisiloxano.

15 Como se ha mencionado anteriormente, además de o en lugar de grupos funcionales hidroxilo y/o carbamato, el polisiloxano puede comprender uno u otros grupos funcionales reactivos más tales como grupos carboxilo, grupos isocianato, grupos isocianato bloqueado, grupos carboxilato, grupos amino primario, grupos amino secundario, grupos amido, grupos urea, grupos uretano, grupos epoxi, y mezclas de cualquiera de los mencionados anteriormente.

20 Cuando el polisiloxano contiene grupos funcionales carboxilo, se puede preparar haciendo reaccionar al menos un polisiloxano que contiene grupos funcionales hidroxilo como se ha descrito anteriormente con un ácido policarboxílico o anhídrido. Los ejemplos no limitantes de ácidos policarboxílicos adecuados para su uso incluyen ácido adípico, ácido succínico, y ácido dodecanodioico. Los ejemplos no limitantes de admitidos adecuados incluyen que se han descrito anteriormente. Las condiciones de reacción y la proporción de reactivos se seleccionan con el
25 fin de formar los grupos funcionales deseados.

En el caso en el que al menos un polisiloxano contiene uno o más grupos funcionales isocianato, el polisiloxano se puede preparar haciendo reaccionar al menos un polisiloxano que contienen grupos funcionales hidroxilo como se ha descrito anteriormente con un poliisocianato, tal como un diisocianato. Los ejemplos no limitantes de poliisocianatos adecuados incluyen poliisocianatos alifáticos, tales como, por ejemplo diisocianatos alifáticos, por ejemplo diisocianato de 1,4-tetrametileno y diisocianato de 1,6-hexametileno; poliisocianatos cicloalifáticos, por ejemplo diisocianato de 1,4-ciclohexilo, diisocianato de isoforona, y diisocianato de α,α -xilileno; Y poliisocianatos aromáticos, por ejemplo diisocianato de 4,4'-difenilmetano, diisocianato de 1,3-fenileno, y diisocianato de tolieno. Estos y otros poliisocianatos adecuados se describen con más detalle en el documento de Patente de Estados Unidos N.º 4.046.729, en la columna 5, línea 26 a la columna 6, línea 28, que se incorporan en el presente
30 documento por referencia. Las condiciones de reacción y la proporción de reactivos se seleccionan con el fin de formar los grupos funcionales deseados.

El grupo sustituyente X en la estructura (IV) puede comprender un uretano polimérico o material que contiene urea que se termina con isocianato, hidroxilo, grupos funcionales amino primario o secundario, o mezclas de cualquiera de los mencionados anteriormente. Cuando el grupo sustituyente X comprende los grupos funcionales de ese tipo, el polisiloxano puede ser el producto de reacción de al menos un polisiloxano poliol como se ha descrito anteriormente, uno o más poliisocianatos y, opcionalmente, uno o más compuestos que tengan al menos dos átomos de hidrógeno activo por molécula seleccionados entre grupos hidroxilo, grupos amino primario, y grupos amino secundario.
40

45 Los ejemplos no limitantes de poliisocianatos adecuados son los que se han descrito anteriormente. Los ejemplos no limitantes de compuestos que tienen al menos dos átomos de hidrógeno activo por molécula incluyen polioles y poliaminas que contienen grupos amino primario y/o secundario.

Los ejemplos no limitantes de polioles adecuado se incluyen polialquilen éter polioles, incluyendo tio éteres; polioles de poliéster, que incluyen polihidroxi poliesteramidas; y policaprolactonas que contienen hidroxilo e interpolímeros acrílicos que contienen hidroxilo. También son útiles los polioles de poliéter formados a partir de la oxialquilación de diversos polioles, por ejemplo glicol es tales como etilenglicol, 1,6-hexanodiol, Bisfenol A, y similares, o polioles superiores tales como trimetilolpropano, pentaeritritol y similares. También se pueden usar polioles de poliéster. Estos y otros polioles adecuados se describen en el documento de Patente de Estados Unidos N.º 4.046.729 en la columna 7, línea 52 a la columna 8, línea 9; columna 8, línea 29 a la columna 9, línea 66; y en el documento de Patente de Estados Unidos N.º 3.919.315 en la columna 2, línea 64 a la columna 3, línea 33, ambos incorporados en el presente documento por referencia.
50
55

Los ejemplos no limitantes de poliaminas adecuadas incluyen diaminas o poliaminas primarias o secundarias en las que los grupos unidos a los átomos de nitrógeno pueden ser saturados o insaturados, alifáticos, alicíclicos, aromáticos, alifáticos sustituidos con aromático, aromático sustituido con alifático y heterocíclico. Las diaminas alifáticas y alicíclicas adecuadas a modo de ejemplo incluyen 1,2-etilen diamina, 1,2-porfilen diamina, 1,8-octano diamina, isoforona diamina, propano-2,2-ciclohexil amina, y similares. Las diaminas aromáticas adecuadas incluyen fenilen diaminas y las tolueno diaminas, por ejemplo o- fenilen diamina y p-tolilen diaminas. Estas y otras poliaminas adecuadas se describen con detalle en el documento de Patente de Estados Unidos N.º 4.046.729 en la columna 6, línea 61 a la columna 7, línea 26, que se incorpora en el presente documento por referencia.
60
65

En ciertas realizaciones, el grupo sustituyente X de la estructura (IV) puede comprender un grupo que contiene éster polimérico que está terminado con grupos funcionales hidroxilo o ácido carboxílico. Cuando X es un grupo de ese tipo, al menos un polisiloxano puede ser producto de reacción de uno o más polisiloxano polioles como se ha descrito anteriormente, uno o más materiales que tienen al menos un grupo funcional ácido carboxílico, y uno o más polioles orgánicos. Los ejemplos adecuados no limitantes de materiales que tienen al menos un grupo funcional ácido carboxílico incluyen polímeros que contienen grupo ácido carboxílico bien conocidos en la técnica, por ejemplo polímeros acrílicos que contienen grupo ácido carboxílico, polímeros de poliéster, y polímeros de poliuretano, tales como los que se describen en el documento de Patente de Estados Unidos N.º 4.681.811. Los ejemplos no limitantes de polioles orgánicos adecuados incluyen los que se han descrito anteriormente.

Para formar los grupos epoxi que contienen polisiloxano, al menos un grupo funcional hidroxilo que contiene polisiloxano como se ha descrito anteriormente se puede hacer reaccionar adicionalmente con un poliepóxido. El poliepóxido puede ser un poliepóxido alifático o cicloalifático o mezclas de cualquiera de los mencionados anteriormente. Los ejemplos no limitantes de poliepóxidos adecuados para su uso incluyen copolímeros acrílicos con grupo funcional epoxi de al menos un monómero etilénicamente insaturado que tiene al menos un grupo epoxi, por ejemplo (met)acrilato de glicidilo y alil glicidil éter, y uno o más monómeros etilénicamente insaturados que no tienen grupo funcional epoxi. La preparación de los copolímeros acrílicos con grupo funcional epoxi de este tipo se describen con detalle en el documento de Patente de Estados Unidos N.º 4.681.811 en la columna 4, línea 52 a la columna 5, línea 50, que se incorpora en el presente documento por referencia. Las condiciones de reacción y las proporciones de reactivos reaccionan con el fin de formar los grupos funcionales deseados.

La cantidad del polisiloxano presente en el aglutinante polimérico (a) varía generalmente de un 10 a un 100 por ciento en peso, tal como de un 10 a un 90 por ciento en peso, o de un 20 a un 80 por ciento en peso, o de un 40 a un 60 por ciento en peso, basado en el peso total de los sonidos de resina (todos grupos funcionales que contienen polímeros) en el aglutinante polimérico (a). A menudo el polisiloxano está presente en el aglutinante polimérico (a) en una cantidad de un 90 por ciento en peso, con el resto comprendiendo al menos una resina polimérica adicional diferente del polisiloxano, que se describe a continuación.

En el polisiloxano se encuentran dispersas partículas de sílice protonada. Las partículas de sílice protonada de este tipo se pueden preparar poniendo en contacto las partículas con una solución acuosa de un ácido mineral orgánico (los ejemplos no limitantes incluyen HCl, ácido acético, o ácido p-toluenosulfónico) durante un periodo de tiempo suficiente como para hacer que las partículas tengan grupo funcional silanol.

Las partículas de sílice tienen un tamaño de partícula promedio de 2 a 20 micrómetros, a menudo de 2 a 15 micrómetros, más a menudo de 7 a 12 micrómetros, antes de su incorporación en la composición formadora de película curable. Las partículas pueden variar entre cualquier combinación de estos valores incluyendo los valores mencionados. Estos tamaños de partícula son significativamente más grandes (a menudo al menos cien veces e incluso mil veces más grandes) que los de las partículas de sílice que se usan de forma convencional en las composiciones de revestimiento, que por lo general son nanopartículas. Estas partículas ultra-pequeñas proporcionan revestimientos con un brillo muy elevado. Los tamaños de partícula más grandes de la sílice usada en las composiciones de la presente invención contribuyen al acabado mate deseado de las composiciones ("bajo brillo"; es decir, un brillo en 85° de menos de 30), y también proporcionan resistencia al bruñido. Las partículas de este tipo por lo general están presentes en el polisiloxano en una cantidad de un 5 a un 20 por ciento en peso, a menudo de un 10 a un 15 por ciento en peso, basado en el peso total de sólidos en la mezcla de polisiloxano/sílice. Por lo tanto las partículas de sílice están presentes en la composición formadora de película curable en una cantidad de un 1 a un 15 por ciento en peso, a menudo de un 1 a un 10 por ciento en peso, más a menudo de un 3 a un 5 por ciento en peso basado en el peso total de sólidos en la composición formadora de película curable.

Antes de la protonación, las partículas de sílice generalmente son sílice precipitado o ahumada, y son partículas sin tratar. Una sílice ahumada particularmente adecuada que se puede protonar y dispersar en el polisiloxano es ACEMATT TS 100, disponible en Evonik Industries AG.

Opcionalmente el aglutinante polimérico (a) en las composiciones formadoras de película curables de la presente invención comprende adicionalmente (ii) al menos una resina polimérica adicional diferente del polisiloxano (i) y que tiene grupos funcionales reactivos. Esta resina adicional a menudo se selecciona entre resinas de poliéster, resinas acrílicas, y combinaciones de las mismas. Los grupos funcionales reactivos incluyen cualquiera de los que se han desvelado anteriormente con respecto al polisiloxano (i).

Los poliésteres adecuados se pueden preparar de cualquier manera conocida, por ejemplo, mediante condensación de alcoholes polihídricos y ácidos policarboxílicos. Los alcoholes polihídricos adecuados incluyen, pero no se limitan a, etilenglicol, propilenglicol, butilenglicol, 1,6-hexilenglicol, neopentil glicol, dietilenglicol, glicerol, trimetilol propano, y pentaeritritol. Los ácidos policarboxílicos adecuados incluyen, pero no se limitan a, ácido succínico, ácido adípico, ácido azelaico, ácido sebácico, ácido maleico, ácido fumárico, ácido ftálico, ácido tetrahidroftálico, ácido hexahidroftálico, que se usa a menudo, y ácido trimelítico. Para preparar resinas de poliéster blandas también se pueden usar ácidos grasos dimerizados. Además de los ácidos poli carboxílicos mencionados anteriormente, se pueden usar los equivalentes funcionales de los ácidos tales como anhídridos cuando existen o ésteres de alquilo

inferior tales como los ésteres de metilo.

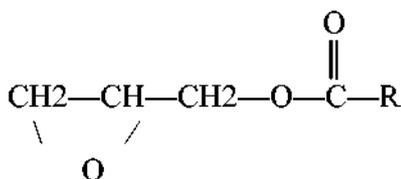
Como se ha indicado anteriormente, la resina polimérica adicional (ii) puede comprender un polímero acrílico. Los polímeros acrílicos adecuados incluyen copolímeros de uno o más ésteres de alquilo del ácido acrílico o del ácido metacrílico, opcionalmente junto con uno u otros monómeros etilénicamente insaturados polimerizables más. Los ésteres de alquilo del ácido acrílico o del ácido metacrílico útiles incluyen ésteres de alquilo alifático 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 copolimerizables adecuados incluyen compuestos aromáticos de vinilo tales como estireno y vinil tolueno; nitrilos tales como acrilonitrilo y metacrilonitrilo; haluros de vinilo y de vinilideno tales como cloruro de vinilo y fluoruro de vinilideno y ésteres de vinilo tales como acetato de vinilo.

El copolímero acrílico puede incluir grupos funcionales hidroxilo, que a menudo se incorporan en el polímero mediante la inclusión de uno o más monómeros con grupos funcionales hidroxilo en los reactivos usados para producir el copolímero. Los monómeros con grupos funcionales hidroxilo útiles incluyen acrilatos y metacrilatos de hidroxialquilo, que tienen por lo general de 2 a 4 átomos de carbono en el grupo hidroxialquilo, tales como acrilato de hidroxietilo, acrilato de hidroxipropilo, acrilato de 4-hidroxibutilo, aducto con grupos funcionales hidroxilo de caprolactona y acrilatos de hidroxialquilo, y los correspondientes metacrilatos, así como los monómeros con grupos funcionales beta-hidroxi éster que se describen a continuación. El polímero acrílico también se puede preparar con N-(alcoximetil)acrilamidas y N-(alcoximetil)metacrilamidas.

Los monómeros con grupos funcionales beta-hidroxi éster se pueden preparar a partir de monómeros con grupo funcional epoxi etilénicamente insaturados, monómeros con grupo funcional epoxi y ácidos carboxílicos que tienen de aproximadamente 5 a aproximadamente 20 átomos de carbono a partir de monómeros con grupo funcional ácido etilénicamente insaturados y compuestos epoxi que contienen al menos 5 átomos de carbono que no son polimerizables con monómero con grupo funcional ácido etilénicamente insaturado.

Los monómeros con grupo funcional epoxi, etilénicamente insaturados usados para preparar los monómeros con grupo funcional beta-hidroxi éster incluyen, pero no se limitan a, acrilato de glicidilo, metacrilato de glicidilo, alil glicidil éter, metalil glicidil éter, aductos a 1:1 (molar) de monoisocianatos etilénicamente insaturados con monoepóxidos con grupo funcional hidroxilo tales como glicidol, y ésteres de glicidilo de ácidos policarboxílicos polimerizables tales como ácido maleico. Son preferentes el acrilato de glicidilo y el metacrilato de glicidilo. Los ejemplos de ácidos carboxílicos incluyen, pero no se limitan a, ácidos monocarboxílicos saturados tales como ácido 2,2-bis(hidroximetil)propiónico (DMPA), ácido isoesteárico y ácidos carboxílicos insaturados aromáticos.

Los monómeros con grupos funcionales ácidos etilénicamente insaturados útiles usados para preparar los monómeros con grupo funcional beta-hidroxi éster incluyen ácidos monocarboxílicos tales como ácido acrílico, ácido metacrílico, ácido crotónico; 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 grupo funcional ácido etilénicamente insaturado y compuesto epoxi por lo general se hacen reaccionar en una proporción de equivalentes a 1:1. El compuesto epoxi no contiene insaturación etilénica que podría participar en la polimerización iniciada por radicales libres con el monómero con grupo funcional ácido insaturado. Los compuestos epoxi útiles incluyen óxido de 1,2-penteno, óxido de estireno y ésteres o éteres de glicidilo, que contengan preferentemente de 8 a 30 átomos de carbono, tales como butil glicidil éter, octil glicidil éter, fenil glicidil y para-(terc butil) fenil glicidil éter. Los ésteres de glicidilo preferentes incluyen los que tienen la estructura:



en la que R es un radical 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 de glicidilo de ácidos carboxílicos adecuados incluyen ÁCIDO VERSÁTICO 911 y CARDURA E, cada uno de los cuales está disponible en el mercado en Shell Chemical Co.

Los grupos funcionales carbamato se pueden incluir en el polímero acrílico mediante copolimerización de los monómeros acrílicos con un monómero de vinilo con grupo funcional carbamato, tal como un éster de alquilo del ácido metacrílico con grupo funcional carbamato, o haciendo reaccionar un polímero acrílico con grupo funcional hidroxilo con un material con grupo funcional carbamato de bajo peso molecular, de modo que se puede obtener a partir de un alcohol o glicol éter, a través de una reacción de transcarbamoilación. Como alternativa, el grupo

funcional carbamato se puede introducir en el polímero acrílico mediante la reacción de un polímero acrílico con grupo funcional hidroxilo con material con grupo funcional carbamato de bajo peso molecular, de modo que se puede obtener a partir de un alcohol o glicol éter, mediante una reacción de transcarbamoilación. En esta reacción, un material con grupo funcional carbamato de bajo peso molecular obtenido a partir de un alcohol o glicol éter se hace reaccionar con los grupos hidroxilo del poliol acrílico, proporcionando un polímero acrílico con grupo funcional carbamato y el alcohol o glicol éter original. El material con grupo funcional carbamato de bajo peso molecular obtenido a partir de un alcohol o glicol éter se puede preparar haciendo reaccionar el alcohol o glicol éter con urea en presencia de un catalizador. Los alcoholes adecuados incluyen alcoholes alifáticos, cicloalifáticos y aromáticos de bajo peso molecular tales como metanol, etanol, propanol, butanol, ciclohexanol, 2-etilhexanol, y 3-metilbutanol. Los glicol éteres adecuados incluyen etilenglicol metil éter y propilenglicol metil éter. De forma más frecuente se usan propilenglicol metil éter y metanol. Otros monómeros con grupo funcional carbamato útiles se desvelan en el documento de Patente de Estados Unidos N.º 5.098.947. Otros monómeros con grupo funcional carbamato útiles se desvelan en el documento de Patente de Estados Unidos N.º 5.098.947.

El grupo funcional amido se puede introducir en el polímero acrílico usando monómeros con grupos funcionales adecuados en la preparación del polímero, o mediante la conversión de otros grupos funcionales en grupos amido usando técnicas conocidas para las personas con experiencia en la materia. Del mismo modo, si se desea se pueden incorporar otros grupos funcionales usando monómeros con grupos funcionales adecuados si estuvieran disponibles o reacciones de conversión se hará necesario.

Generalmente se puede usar cualquier método para producir polímeros acrílicos que se ha conocido para las personas con experiencia en la materia utilizando cantidades de monómeros reconocidas en la técnica.

En realizaciones en particular de la presente invención, la resina polimérica adicional comprende una mezcla de dos polímeros acrílicos con grupo funcional hidroxilo. El primero comprende un producto de polimerización de estireno, acrilato de hidroxipropilo, ácido isoesteárico, metacrilato de glicidilo, y metacrilato de metilo tal como se menciona en los Ejemplos 1-16 del documento de Patente de Estados Unidos N.º 5.869.566, 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 de Patente de Estados Unidos N.º 6.458.885 y los dos se mezclan en una proporción de peso en el intervalo de 1:1 a 3:1, respectivamente.

Cuando se usa, la resina polimérica separada (ii) por lo general está presente en el aglutinante polimérico en una cantidad de un 10 a un 90 por ciento en peso, tal como de un 20 a un 80 por ciento en peso, o de un 40 a un 60 por ciento en peso, basado en el peso total de los sólidos de resina (todos los polímeros conteniendo grupos funcionales) en el aglutinante polimérico (a). A menudo la resina polimérica adicional está presente en el aglutinante polimérico (a) y constituyen la cantidad de hasta un 10 por ciento en peso, con el resto comprendiendo el polisiloxano (i).

Las composiciones formadoras de película curables de la presente invención comprenden adicionalmente un agente de curado (b) que comprende grupos funcionales que son reactivos con los grupos funcionales reactivos de (i), (ii), o ambos. El agente de curado (b) se puede seleccionar 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 portadora del grupo amino o amido. En el presente documento los productos de condensación obtenidos a partir de la reacción de alcoholes y formaldehído con melanina, urea o benzoguanaminas son los más comunes y preferentes. Aunque el aldehído que se usa más a menudo es el formaldehído, otros productos de condensación similares se pueden preparar a partir de otros aldehídos, tales como acetaldehído, crotonaldehído, acroleína, benzaldehído, furfural, glioxal y similares.

También se pueden usar productos de condensación de otras aminas y amidas, por ejemplo, condensados de aldehídicos de triazinas, diazinas, triazoles, guanadinas, guanaminas y derivados sustituidos con alquilo y arilo de los compuestos de ese tipo, incluyendo ureas sustituidas con alquilo y arilo y melaminas sustituidas con alquilo y arilo. Los ejemplos no limitantes de los compuestos de este tipo incluyen N,N'-dimetil urea, benzourea, diciandiamida, formaguanamina, acetoguanamina, glicolurilo, amelina, 3,5-diaminotriazol, triaminopirimidina, 2-mercapto-4,6-diaminopirimidina y carbamoil triazinas de la 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 inferior, tales como metilo, etilo, propilo, butilo, n-octilo y 2-etilhexilo. Los compuestos de este tipo y su preparación se describen con detalle en el documento de Patente de Estados Unidos N.º 5.084.541, que se incorpora por la presente por referencia.

Las resinas de aminoplasto a menudo contienen metilol o grupos alquilol similares, en la mayoría de los casos al menos una parte de estos grupos alquilol se esterifican por reacción con alcohol. Para este fin se puede usar cualquier alcohol monohídrico, incluyendo metanol, etanol, propanol, butanol, pentanol, hexanol, heptanol, así como alcohol bencílico y otros alcoholes aromáticos, alcoholes cíclicos tales como ciclohexanol, monoéteres de glicoles, y alcoholes sustituidos con halógeno u otros halcones sustituidos tales como 3-cloropropanol y butoxietanol.

El poliisocianato que se utiliza como un agente de reticulación se puede preparar a partir de diversos materiales que contienen isocianato. A menudo, el poliisocianato es un poliisocianato bloqueado. Los ejemplos de poliisocianatos adecuados incluyen trímeros preparados a partir de los siguientes diisocianatos: diisocianato de tolueno, 4,4'-metilen-bis(isocianato de ciclohexilo), diisocianato de isoforona, una mezcla isomérica de diisocianato de 2,2,4- y 2,4,4-trimetilo, diisocianato de 1,6-hexametileno, diisocianato de tetrametil xilileno y diisocianato de 4,4'-difenilmetileno. Además, también se pueden usar prepolímeros de poliisocianato bloqueado de diversos polioles tales como poliéster polioles. Los ejemplos de agentes de bloqueo adecuado se incluyen los materiales que podrían no bloquearse a temperaturas elevadas tales como alcoholes alifáticos inferiores incluyendo metanol, oximas tales como metil etil 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 formadora de película curable es un sistema de dos componentes.

El poliisocianato puede incluir un poliisocianato trifuncional individual o una mezcla de dos o más poliisocianatos trifuncionales diferentes, y se puede seleccionar entre uno o más poliisocianatos tales como triisocianatos incluyendo isocianuratos.

Los isocianatos trifuncionales adecuados incluyen, pero no se limitan 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 diisocianato trimetilol y tetrametil xileno comercializado con el nombre CYTHANE 3160 por CYTEC Industries, Inc., DESMODUR N 3300, que es el isocianurato de diisocianato de hexametileno, DESMODUR N 3600, que es un trímero de diisocianato de hexametileno, y DESMODUR Z 4470, un trímero de diisocianato de isoforona, todos disponibles en Bayer Corporation. Con la mayor frecuencia se usan los trímeros de diisocianato de hexametileno.

El poliisocianato también pues el cualquiera de los que se han desvelado anteriormente, con la cadena prolongada con una o más poliaminas y/o polioles usando materiales adecuados y técnicas conocidas para las personas con experiencia en la materia.

La cantidad del 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 formada de película.

En las composiciones curables de la presente invención se pueden formular otros ingredientes opcionales, tales como colorantes, catalizadores, agentes plastificantes, antioxidantes, agentes tixotrópicos, estabilizantes de luz con amina impedida, agentes absorbentes y estabilizantes de UV. Estos ingredientes pueden estar presentes (en una base individual) en cantidades de hasta un 10 por ciento, a menudo de un 0,1 a un 5 por ciento en peso basado en el peso total de los sólidos de resina de la composición formadora de película. Cuando la composición de la presente invención incluye agentes de curado de aminoplasto, también se pueden incluir catalizadores que incluyen catalizadores con grupo funcional ácido conocidos por las personas con experiencia en la materia como útiles en las composiciones curadas con aminoplasto, tales como ácido para-toluenosulfónico, ácido dodecibenceno sulfónico, Y similares.

Las composiciones formadoras de película curables de la presente invención con la mayor frecuencia se usan como acabado mate, revestimientos de acabado incoloros (revestimientos transparentes) sobre revestimientos de base coloreada, pero también pueden incluir un colorante y se pueden aplicar como un solo revestimiento. Como se usa en el presente documento, el término "colorante" hace referencia a cualquier sustancia que transmita color y/u otro efecto de opacidad y/u otro efecto visual a la composición. El colorante se puede añadir al revestimiento en cualquier forma adecuada, tal como partículas discretas, dispersiones, soluciones y/o copos. En los revestimientos de la presente invención se puede usar un solo colorante o una mezcla de dos o más colorantes.

Los colorantes a modo de ejemplo incluyen pigmentos, colorantes y tintes, tales como los que se usan en la industria de pinturas y/o los que se enumeran en la Dry Color Manufacturers Association (DCMA), así como composiciones de efectos especiales. Un colorante puede incluir, por ejemplo, un polvo sólido finamente dividido que es insoluble pero que se puede mojar en las condiciones de uso. Un colorante puede ser orgánico o inorgánico y puede estar aglomerado o no aglomerado. Los colorantes pueden incorporar en los revestimientos mediante molienda o mezcla sencilla. Los colorantes se pueden incorporar mediante molienda en el revestimiento mediante el uso de un vehículo de molienda, tal como un vehículo de molienda acrílico, cuyo uso será familiar para alguien con experiencia en la materia.

Los pigmentos y/o composiciones de pigmento a modo de ejemplo incluyen, pero no se limitan a, pigmento bruto de carbazol y dioxazina, azo, monoazo, disazo, naftol AS, tipo salino (lacas), bencimidazolona, condensación, complejo metálico, isoindolinona, isoindolina y ftalocianina policíclica, quinacridona, perileno, perinona, dicetopirrol pirrol, tioíndigo, antraquinona, indantrona, antrapirimidina, flavantrona, pirantrona, antantrona, dioxazina, triarilcarbonio, pigmentos de quinoftalona, rojo de diceto pirrolo pirrol ("rojo DPPBO"), óxido de titanio, negro de carbono y mezclas

de los mismos. Los términos "pigmento" y "carga coloreada" se pueden usar indistintamente.

Los colorantes a modo de ejemplo incluyen, pero no se limitan a, los que tienen base de disolvente y/o acuosa tales como colorantes ácidos, colorantes azoicos, colorantes básicos, colorantes directos, colorantes dispersos, colorantes reactivos, colorantes de disolvente, colorantes de azufre, colorantes mordientes, por ejemplo, vanadato de bismuto, antraquinona, perileno, aluminio, quinacridona, tiazol, tiazina, azo, indigoide, nitro, nitroso, oxazina, ftalocianina, quinolina, estilbena, y trifenil metano.

Los tintes a modo de ejemplo incluyen, pero no se limitan a, pigmentos dispersos en vehículos con base de agua o miscibles con agua tales como AQUA-CHEM 896 disponible en el mercado en Degussa, Inc., CHARISMA COLORANTS y MAXITONER INDUSTRIAL COLORANTS disponibles en el mercado en Accurate Dispersions division of Eastman Chemical, Inc.

Como se ha indicado anteriormente, el colorante puede estar en forma de una dispersión que incluye, pero no se limita a, una dispersión de nanopartículas. Las dispersiones de nanopartículas pueden incluir uno o más colorantes de nanopartículas más altamente dispersas y/o partículas de colorante producen un color visible y/o un efecto de opacidad y/o visual deseados. Las dispersiones de nanopartículas pueden incluir colorantes tales como pigmentos o tintes que tienen un tamaño de partícula de menos de 150 nm, tal como menos de 70 nm, o menos de 30 nm. Las nanopartículas se pueden producir mediante la molienda de pigmentos orgánicos o inorgánicos de reserva con medios de molienda que tienen un tamaño de partícula de menos de 0,5 mm. Las dispersiones de nanopartículas y métodos para prepararlas a modo de ejemplo se identifican en el documento de Patente de Estados Unidos N.º 6.875.800 B2, que se incorporan el presente documento por referencia. Las dispersiones de nanopartículas también se pueden producir por cristalización, precipitación, condensación en fase gaseosa, y abrasión química (es decir, disolución parcial). Para minimizar la reaglomeración de nanopartículas dentro del revestimiento, se puede usar una dispersión de nanopartículas revestidas con resina. 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 compuesta" discretas que comprenden una nanopartícula y un revestimiento de resina sobre la nanopartícula. Las dispersiones de nanopartículas revestidas con resina y métodos para prepararlas a modo de ejemplo se identifican en la Solicitud de Estados Unidos N.º 10/876.031 presentada el 24 de junio, 2004 y en la Solicitud Provisional de Estados Unidos N.º 60/482.167 presentada el 24 de junio, 2003.

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, reflejo metálico, fosforescencia, fluorescencia, fotocromía, fotosensibilidad, termocromía, goniocromía 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 desplazamiento de color, de modo que el color del revestimiento cambia cuando el revestimiento se visualiza en diferentes ángulos. Las composiciones de efectos de color a modo de ejemplo se identifican en el documento de Patente de Estados Unidos N.º 6.894.086. 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 resulte de un diferencial del índice de refracción dentro del material y no debido al diferencial del índice de refracción entre la superficie del material y el aire.

En ciertas realizaciones no limitantes, una composición fotosensible y/o composición fotocromática, que altera de forma reversible su color cuando se expone a una o más fuentes de luz, se puede usar en el revestimiento de la presente invención. Las composiciones fotocromáticas y/o fotosensibles se pueden activar por exposición a radiación de una longitud de onda especificada. Cuando la composición se llega a excitar, la estructura molecular cambia y la estructura alterada presenta un nuevo color que es diferente del color original de la composición. Cuando la exposición a la radiación se elimina, la composición fotocromática y/o fotosensible puede volver a un estado de reposo, en el que vuelve el color original de la composición. En una realización no limitante, la composición fotocromática y/o fotosensible puede ser incolora en un estado excitado y puede presentar 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 fotocromáticas y/o fotosensibles a modo de ejemplo incluyen colorantes fotocromáticos.

En una realización no limitante, la composición fotosensible y/o la composición fotocromática se puede asociar con y/o se puede unir al menos parcialmente, tal como mediante enlace covalente, a un polímero y/o materiales poliméricos de un componente polimerizable. A diferencia con algunos revestimientos en los que la composición fotosensible puede migrar fuera del revestimiento y cristalizar en el sustrato, la composición fotosensible y/o la composición fotocromática asociada con y/o unida al menos parcialmente 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 y/o composiciones fotocromáticas y métodos para prepararlas a modo de ejemplo se identifican en la Solicitud de Estados Unidos con N.º de Serie 10/892.919 presentada el 16 de julio, 2004.

En general, el colorante puede estar presente en la composición de revestimiento en una cantidad suficiente para transmitir la propiedad deseada, efecto visual y/o de color. Cuando está presente con el colorante puede comprender

de un 1 a un 65 por ciento en peso de las presentes composiciones, tal como de un 3 a un 40 por ciento en peso o de un 5 a un 35 por ciento en peso, con el porcentaje de peso basado en el peso total de las composiciones.

5 Las composiciones formadoras de película curables de la presente invención pueden contener pigmentos de color usados de forma convencional en revestimientos de superficie y se puede usar como unos revestimientos de acabado mate o de "bajo brillo"; es decir, revestimientos y fomentados de bajo brillo. Por "bajo brillo" se hace referencia a que el revestimiento curado tiene una medición de brillo inicial en 85° de menos de 30, a menudo de menos de 20, tal como se mide mediante técnicas convencionales conocidas por los expertos en la materia. Las técnicas convencionales de este tipo incluyen la norma ASTM D523 para medición de brillo.

10 Como alternativa a las composiciones formadoras de película curables de la presente invención se pueden usar como una capa de revestimiento transparente de acabado mate de una composición de revestimiento compuesto de múltiples capas, tal como un revestimiento compuesto coloreado y transparente, como se indica a continuación.

15 Las composiciones formadoras de película curables de la presente invención se pueden curar a temperaturas ambientales o temperaturas elevadas, dependiendo de la química de reticulación usada. Las composiciones formadoras de película de la presente invención son las más adecuadas como revestimientos de capa final, en particular, revestimientos transparentes y mono-revestimientos, en virtud de su acabado mate y sus propiedades resistentes al bruñido como se discute a continuación. Las composiciones se pueden reparar fácilmente mediante una mezcla sencilla de los ingredientes, usando técnicas de formulación bien conocidas en la técnica.

25 Las composiciones de la presente invención se pueden aplicar sobre cualquiera de diversos sustratos tales como sustratos metálicos, de vidrio, de madera, y/o poliméricos, y se pueden aplicar por medios convencionales que incluyen, pero no se limitan a, con brocha, inmersión, revestimiento de flujo, pulverización y similares. De la manera más frecuente se aplican mediante pulverización. Se pueden usar las técnicas de pulverización y equipo para pulverización con aire, pulverización sin aire, y pulverización electrostática usando métodos manuales y/o automáticos habituales. Los sustratos adecuados incluyen, pero no se limitan a, sustratos de metal tales como metales ferrosos, cinc, cobre, magnesio, aluminio, aleaciones de aluminio, y otros sustratos metálicos y de aleación usados generalmente en la fabricación de automóviles y otras partes de vehículos. Los sustratos de metal ferroso pueden incluir hierro, acero y aleaciones de los mismos. Los ejemplos más limitantes de materiales de acero útiles incluyen acero enrollado en frío, acero galvanizado (revestido con cinc), acero electrolgalvanizado, acero inoxidable, acero decapado, aleación de cinc-hierro tal como GALVANNEAL, y combinaciones de los mismos. También se pueden usar combinaciones o compuestos de metales ferrosos y no ferrosos.

35 Las composiciones de la presente invención también se pueden aplicar sobre sustratos elastoméricos, de plástico, o compuestos tales como los que se encuentran en los vehículos de motor. Por "plástico" se hace referencia a cualquiera de los materiales no conductores sintéticos termoplásticos o termoendurecibles, incluyen olefinas termoplásticas tales como polietileno y polipropileno, uretano termoplástico, policarbonato, compuesto de moldeado de lámina termoendurecible, compuesto de moldeado mediante reacción de inyección, materiales a base de acrilonitrilo, nailon, y similares. Por "compuesto" se hace referencia a cualquier sustrato que consiste en fibras, por lo general de vidrio o carbono, u otro material de relleno que se incorpora con los materiales poliméricos o de plástico, normalmente los polímeros de tipo epoxi.

45 La composición formadora de película curable de la presente invención se puede aplicar al sustrato o en la parte superior del revestimiento de acabado mediante cualquier técnica de revestimiento convencional, que incluye, pero no se limita a, cualquiera de las que se han desvelado anteriormente. El revestimiento de acabado transparente se puede aplicar a un revestimiento de base curado o a uno seco antes de que se haya curado el revestimiento de base. En el último caso, los dos revestimientos se pueden calentar a continuación para curar ambas capas de revestimiento de forma simultánea.

50 Las composiciones formadoras de película curables de la presente invención, después de ser aplicadas a un sustrato como un revestimiento y después del curado, presentan un brillo inicial en 85° de menos de 30, tal como menos 20 o menos de 10, y un aumento del brillo en 85° de no más de 10 unidades de brillo, o no más de 5 unidades de brillo, cuando se someten al MÉTODO UNO DEL ENSAYO DE ABRASIÓN EN ESTADO HÚMEDO.

55 Como alternativa, las composiciones formadoras de película curables de la presente invención presentan un aumento del brillo en 85° de no más de un 50 por ciento en comparación con el valor inicial, tal como no más de un 25 por ciento, o no más de un 10 por ciento, cuando se someten al MÉTODO UNO DEL ENSAYO DE ABRASIÓN EN ESTADO HÚMEDO. En ciertas realizaciones de la presente invención, las composiciones formadoras de película curables incluso presentarán una disminución del brillo después de someterlas al ensayo de abrasión. El porcentaje de cambio en el brillo se puede calcular como sigue a continuación:

$$\text{Porcentaje de cambio} = (G_{\text{final}} - G_{\text{inicial}}) / G_{\text{inicial}} * 100$$

en la que G_{final} es el brillo en 85° medido después del ensayo de abrasión y G_{inicial} es el brillo en 85° medido antes del ensayo de abrasión.

Además, en ciertas realizaciones de la presente invención, las composiciones formadoras de película curables de la presente invención, después de su aplicación a un sustrato como un revestimiento y después del curado, presentan un brillo inicial en 85° de menos de 30, tal como menos de 20 o menos de 10, y un aumento del brillo en 85° de no más de 10 unidades de brillo, o no más de 5 unidades de brillo, cuando se someten al MÉTODO DOS DEL ENSAYO DE ABRASIÓN EN ESTADO HÚMEDO. Como alternativa, las composiciones formadoras de película curables de la presente invención presentan un aumento del brillo en 85° de no más de un 50 por ciento en comparación con el valor inicial, tal como no más de un 25 por ciento, o no más de un 10 por ciento, cuando se someten al MÉTODO DOS DEL ENSAYO DE ABRASIÓN EN ESTADO HÚMEDO. En ciertas realizaciones de la presente invención, las composiciones formadoras de película curables incluso presentarán una disminución del brillo después de someterlas al ensayo de abrasión.

Cada uno de los MÉTODOS DEL ENSAYO DE ABRASIÓN EN ESTADO HÚMEDO UNO y DOS corresponde, respectivamente, al Ensayo de Lavado de Coche Amtec-Kistler de acuerdo con la norma DIN 55668, realizado a 10 o 40 ciclos, respectivamente. En los ENSAYOS DE ABRASIÓN EN ESTADO HÚMEDO UNO y DOS, un revestimiento curado sobre un sustrato se somete al ensayo midiendo en primer lugar el brillo en 85° del revestimiento ("brillo original"). A continuación el revestimiento se somete al Ensayo de Lavado de Coche Amtec-Kistler de acuerdo con la norma DIN 55668, realizado a 10 o 40 ciclos, y a partir de ese momento, el brillo en 85° se mide de nuevo.

Las composiciones formadoras de película curables de la presente invención, después de su aplicación a un sustrato como un revestimiento y después del curado, presentan un brillo inicial en 85° de menos de 30, tal como menos de 20 o menos de 10, y un aumento del brillo en 85° de no más de 10 unidades de brillo, o no más de 5 unidades de brillo, cuando se someten al MÉTODO UNO DEL ENSAYO DE ABRASIÓN EN ESTADO SECO. Como alternativa, las composiciones formadoras de película curables de la presente invención presentan un aumento del brillo en 85° de no más de un 50 por ciento, tal como nomás de un 25 por ciento, cuando se someten al MÉTODO UNO DEL ENSAYO DE ABRASIÓN EN ESTADO SECO.

Además, en ciertas realizaciones de la presente invención, las composiciones formadoras de película curables de la presente invención, después de su aplicación a un sustrato como un revestimiento y después del curado, presentan un brillo inicial en 85° de menos de 30, tal como menos de 20 o menos de 10, y un aumento del brillo en 85° de no más de 10 unidades de brillo, o no más de 5 unidades de brillo, cuando se someten al MÉTODO DOS DEL ENSAYO DE ABRASIÓN EN ESTADO SECO. Como alternativa, las composiciones formadoras de película curables de la presente invención presentan un aumento del brillo en 85° de no más de un 55 por ciento, tal como nomás de un 25 por ciento, cuando se someten al MÉTODO DOS DEL ENSAYO DE ABRASIÓN EN ESTADO SECO.

Cada uno de los MÉTODOS DEL ENSAYO DE ABRASIÓN EN ESTADO SECO UNO y DOS se realizan de modo que el revestimiento se araña de forma lineal con un papel abrasivo pesado para diez tratamientos dobles usando un Atlas AATCC CROCKMETER, Modelo CM-5, disponible en Atlas Electric Devices Company of Chicago, Ill. El papel adhesivo usado son láminas de papel para bruñido de 2 a número 9 micrómetros 281Q WETORDRY™ PRODUCTION™ de 3M para los MÉTODOS DEL ENSAYO DE ABRASIÓN EN ESTADO SECO UNO y DOS respectivamente, que están disponibles en el mercado en 3M Company of St. Paul, Minn. En los ENSAYOS DE ABRASIÓN EN ESTADO SECO UNO y DOS, un revestimiento curado sobre un sustrato se somete al ensayo midiendo en primer lugar el brillo del revestimiento en 85° ("brillo original"). A continuación el revestimiento se somete a los ENSAYOS DE ABRASIÓN EN ESTADO SECO UNO y DOS, y a partir de ese momento, el brillo en 85° se mide de nuevo.

Dadas sus propiedades únicas, las composiciones formadoras de película curables de la presente invención son particularmente adecuadas para su uso en un método para mejorar la resistencia al bruñido de un sustrato de acuerdo con la presente invención. El método comprende: (1) aplicar al sustrato una composición formadora de película curable para formar un sustrato revestido, y (2) (a) calentar el sustrato revestido a una temperatura y durante un periodo de tiempo suficiente como para curar la composición formadora de película curable o (b) permitir un periodo de tiempo suficiente para curar la composición formadora de película curable en condiciones ambientales. La composición formadora de película curable comprende cualquiera de las que se han descrito anteriormente y forma la capa más externa, o revestimiento de acabado, sobre el sustrato revestido.

La presente invención se describe de forma más particular en los siguientes ejemplos, que pretenden ser solamente ilustrativos, ya que numerosas modificaciones y variaciones en los mismos serán evidentes para las personas con experiencia en la materia. A menos que se especifique de otro modo, todas las partes y porcentajes son en peso.

EJEMPLO A

Este ejemplo describe la preparación de polisiloxano polioliol, un producto de la hidrosililación del pentasiloxano con un grado de polimerización aproximado del 3 a 4, es decir, de (Si-O)₃ a (Si-O)₄. El polisiloxano polioliol se preparó a partir de la siguiente mezcla de ingredientes:

Ingredientes	Peso Equivalente	Equivalentes	Partes En Peso (kilogramos)
<u>Carga I:</u>			
Trimetilolpropano monoalil éter	174,0	756,0	131,54
<u>Carga II:</u>			
MASILWAX BASE ¹	156,7 ²	594,8	93,21
<u>Carga III:</u>			
Ácido cloroplatínico		10 ppm	
Tolueno			0,23
Isopropanol			0,07
¹ Hidruro de silicio que contiene polisiloxano, disponible en el mercado en BASF Corporation.			
² Peso equivalente basado en la determinación de dicloruro mercurio.			

A un recipiente de reacción adecuado equipado con un medio para mantener una manta de nitrógeno, se añadió la Carga I y una cantidad de bicarbonato sódico equivalente de 20 a 25 ppm de sólidos de monómero total en condiciones ambientales y la temperatura se elevó gradualmente a 75 °C bajo una manta de nitrógeno. A esa temperatura, se añadió un 5,0 % de la Carga II con agitación, seguido por la adición de la Carga III, equivalente a 10 ppm de platino nativo basado en los sólidos de monómero total. A continuación se permitió que la reacción llegara a exotermia a 95 °C momento en el que el resto de la Carga II se añadió a una tasa de modo que la temperatura no superaba 95 °C. Después de la finalización de esta adición, la temperatura de la reacción se mantuvo a 95 °C y se controló mediante espectroscopía de infrarrojos a la desaparición de la banda de absorción de hidruro de silicio (Si-H, 2150 cm⁻¹).

Ejemplo B

Este ejemplo describe la preparación de una dispersión de sílice protonada en un polisiloxano. 25 g de ACEMATT TS100 (disponible en Evonik Industries AG) se mezclaron con 250 g de metanol en un matraz de fondo redondo de cuatro bocas equipado con un agitador mecánico. A la vez que se agitaba, se añadía ácido HCl hasta que la viscosidad de la mezcla se veía notablemente reducida y el pH era inferior a 1. Después de agitar durante una hora la mezcla se filtró usando un embudo Buchner, se aclaró con metanol y a continuación se permitió que seca a 49 °C durante la noche. A continuación la sílice protonada se mezcló con 256 g de metanol y se agitó durante 30 min. En una tras de fondo redondo de cuatro bocas equipado con un agitador mecánico, sonda de temperatura, condensador de reflujo, embudo de adición, salida de vacío y una entrada de nitrógeno. A continuación los 144 g del polisiloxano polioli, como se ha descrito anteriormente, se añadieron a la mezcla de metanol/sílice. Después de la finalización de la adición del polisiloxano se añadieron 163,38 g de metil isobutil cetona y toda la mezcla se agitó durante 45 min. A continuación la mezcla se calentó a 30 °C y se aplicó vacío para eliminar el metanol. Después de eliminar la cantidad deseada de metanol, la mezcla se calentó a 80 °C durante una hora. La dispersión resultante de sílice en siloxano era de aproximadamente un 48 % de sólidos.

El Ejemplo 1 presenta la preparación de composiciones de formadoras de película curables de acuerdo con la presente invención. Las composiciones se preparan mezclando en primer lugar los paquetes de ingredientes separados, y a continuación combinando los paquetes inmediatamente antes de su aplicación a los sustratos.

EJEMPLO 1:

Ingrediente	Peso (g)
<u>Paquete A</u>	
EVERSORB 74 ¹	0,45
EVERSORB 93L ¹	0,6
BYK 300 ²	0,2
ADDITOL VXL 4930 ³	0,06
Dilaurato de dibutil estaño	0,02
D871 ⁴	10,0

Poliol Acrílico 1 ⁵	3,82
Poliol Acrílico 2 ⁶	2,20
Dispersión de siloxano/sílice ⁷	24,0

Paquete B

DESMODUR N-3600⁸ 13.7

¹ Disponible en Everlight Chemical Industrial Corp.

² Disponible en Byk Chemie

³ Disponible en Cytec Industries Inc.

⁴ Mezcla de disolventes disponible en PPG Industries, Inc.

⁵ Poliul acrílico incluido en el disolvente que consiste en estireno, acrilato de hidroxipropilo, ácido isosteárico, metacrilato de glicidilo, y metacrilato de metilo

⁶ Poliul acrílico incluido en el disolvente que consiste en metacrilato de hidroxipropilo, metacrilato de metilo, metacrilato de n-butilo, estireno, aducto de Cardura E/ácido acrílico, y ácido acrílico

⁷ Como se ha descrito anteriormente en el Ejemplo B

⁸ Disponible en Bayer MaterialScience

La composición formadora de película del Ejemplo 1 se aplicó mediante pulverización a un revestimiento de base pigmentado para formar revestimientos compuestos coloreados y transparentes sobre paneles de acero electrorrevestidos imprimados. Los paneles usados eran paneles de acero enrollados en frío de ACT (10,16 cm por 30,48 cm) con un electrorrevestimiento ED6060 disponible en ACT Laboratories, Inc. Los paneles separados se revistieron con un revestimiento de base incluido en el agua, pigmentado ENVIROBASE High Performance (EHP), disponible en PPG Industries, Inc. El EHP T407 de color negro se pulverizó a mano usando un sorgo SATA 3000 con una boquilla de fluido WSB a temperatura ambiente (aproximadamente 70 °F (21 °C.)). Para el revestimiento de base se tuvo como objeto un grosor de la película seca de aproximadamente 0,3 a 0,8 mils (de aproximadamente 7 a 20 micrómetros). Se permitió que los paneles de revestimiento de base se separaran de forma ultrarrápida a temperatura ambiente (aproximadamente 70 °F (21 °C.)) durante al menos 15 minutos antes de la aplicación de un revestimiento transparente.

Cada una de las composiciones de revestimiento se pulverizó a mano usando una pistola de pulverización GTi HVLP de Devilbiss a un panel revestido con base a temperatura ambiente en dos revestimientos con un secado instantáneo ambiental entre aplicaciones. Los revestimientos transparentes se tuvieron como objeto para grosor de la película seca de 1 a 2 mils (de aproximadamente 25 a 51 micrómetros). Se permitió que todos los revestimientos se curaran a temperatura ambiente o de forma instantánea al aire durante aproximadamente 20 minutos antes de su cocción. La cocción opcional era durante treinta minutos a 140 °F (60 °C). Siete días después de la aplicación del revestimiento transparente, los paneles revestidos se sometieron a los MÉTODOS DEL ENSAYO DE ABRASIÓN EN ESTADO SECO UNO y DOS y a los MÉTODOS DEL ENSAYO DE ABRASIÓN EN ESTADO HÚMEDO UNO y DOS para determinar la resistencia al bruñido. La Tabla 1 que sigue a continuación ilustra los resultados del MÉTODO DEL ENSAYO DE ABRASIÓN EN ESTADO HÚMEDO y la Tabla 2 ilustra los resultados del MÉTODO DEL ENSAYO DE ABRASIÓN EN ESTADO SECO para la composición formadora de película curable del Ejemplo 1.

Tabla 1

Revestimiento	Brillo en 85° Original	Brillo después del MÉTODO UNO DEL ENSAYO DE ABRASIÓN EN ESTADO HÚMEDO (% de aumento)	Brillo después del MÉTODO DOS DEL ENSAYO DE ABRASIÓN EN ESTADO HÚMEDO (% de aumento)
Ejemplo 1A ¹	7,2	7,5 (4,2 %)	7,1 (-1,4 %)
Ejemplo 1B ¹	9,6	11 (14,6 %)	10,7 (11,5 %)

¹ Los Ejemplos 1A y 1B son dos replicados separados del Ejemplo 1

Tabla 2

Revestimiento	Brillo en 85° Original	Brillo después del MÉTODO UNO DEL ENSAYO DE ABRASIÓN EN ESTADO HÚMEDO (% de aumento)	Brillo después del MÉTODO DOS DEL ENSAYO DE ABRASIÓN EN ESTADO HÚMEDO (% de aumento)
Ejemplo 1A ¹	7,2	7,7 (6,9 %)	8,3 (15,3 %)
Ejemplo 1B ¹	9,6	13,1 (36,4 %)	14,6 (52,1 %)

¹ Los Ejemplos 1A y 1B son dos replicados separados del Ejemplo 1. Los datos en las tablas indican que las composiciones formadoras de película curables de la presente invención presentan una resistencia al bruñido excelente. Los revestimientos a modo de Ejemplo muestran un aumento del brillo de menos de 2 unidades de brillo para cualquier MÉTODO DEL ENSAYO DE ABRASIÓN EN ESTADO HÚMEDO. Además, los revestimientos a modo de Ejemplo presentan un aumento del brillo de 5 unidades de brillo o inferior para cualquier MÉTODO DEL ENSAYO DE ABRASIÓN EN ESTADO SECO.

La presente invención se ha descrito con referencia a detalles específicos de realizaciones en particular de los mismos. No se pretende que los detalles de este tipo se contemplen como limitaciones sobre el alcance de la invención excepto en la medida y alcance en los que estén incluidos en las reivindicaciones adjuntas.

5

REIVINDICACIONES

1. Una composición formadora de película curable que comprende:

5 (a) un aglutinante polimérico que comprende:

(i) un polisiloxano que tiene grupos funcionales reactivos y en el que hay dispersas partículas de sílice protonadas que tienen un tamaño de partícula promedio de 2 a 20 micrómetros, en donde el polisiloxano está presente en el aglutinante polimérico en una cantidad de al menos un 10 por ciento en peso basado en el peso total de sólidos en el aglutinante polimérico; y

(ii) opcionalmente al menos una resina polimérica adicional diferente del polisiloxano (i), que tiene grupos funcionales reactivos; y

15 (b) un agente de curado que contiene grupos funcionales que son reactivos con los grupos funcionales reactivos de (i), (ii), o ambos;

en donde después de su aplicación a un sustrato como revestimiento y después del curado, la composición formadora de película curable presenta un brillo inicial en 85° de menos de 30 y un aumento del brillo en 85° de no más de 10 unidades de brillo cuando se somete al MÉTODO UNO DEL ENSAYO DE ABRASIÓN EN ESTADO HÚMEDO, en donde el MÉTODO UNO DEL ENSAYO DE ABRASIÓN EN ESTADO HÚMEDO corresponde al Ensayo de Lavado de Coche Amtec-Kistler de acuerdo con la norma DIN 55668, realizado a 10 ciclos.

20 2. La composición formadora de película curable de la reivindicación 1 en la que las partículas de sílice protonada están presentes en el polisiloxano en una cantidad de un 3 a un 15 por ciento en peso, basado en el peso total de sólidos en el polisiloxano.

3. La composición formadora de película curable de la reivindicación 1 en la que el polisiloxano comprende un polisiloxano poliol.

30 4. La composición formadora de película curable de la reivindicación 1, en la que está presente la resina polimérica adicional (ii) y los grupos funcionales reactivos de (ii) se seleccionan entre el grupo que consiste en grupos hidroxilo, grupos carbamato, grupos carboxilo, grupos isocianato, grupos carboxilato, grupos amino primarios, grupos amino secundarios, grupos amido, grupos urea, grupos uretano, grupos epoxi y combinaciones de los mismos.

35 5. La composición formadora de película curable de la reivindicación 4, en la que la resina polimérica de (ii) comprende al menos un polímero acrílico con grupos funcionales hidroxilo y/o poliéster.

40 6. La composición formadora de película curable de la reivindicación 1, en la que el agente de curado de (b) se selecciona entre el grupo que consiste en poliisocianatos, aminoplastos y combinaciones de los mismos.

7. La composición formadora de película curable de la reivindicación 6, en la que el agente de curado de (b) comprende un poliisocianato que tiene grupos funcionales isocianato libres y la composición formadora de película curable es un sistema de dos componentes.

45 8. La composición formadora de película curable de la reivindicación 1, en la que el polisiloxano está presente en el aglutinante polimérico en una cantidad de un 10 a un 90 por ciento en peso, basado en el peso total de sólidos en el aglutinante polimérico.

50 9. La composición formadora de película curable de la reivindicación 1 en donde después de su aplicación a un sustrato como revestimiento y después del curado, la composición formadora de película curable presenta un brillo inicial en 85° de menos de 30 y un aumento del brillo en 85° de no más de 5 unidades de brillo cuando se somete al MÉTODO UNO DEL ENSAYO DE ABRASIÓN EN ESTADO HÚMEDO.

10. Una composición formadora de película curable que comprende:

55 (a) un aglutinante polimérico que comprende:

(i) un polisiloxano que tiene grupos funcionales reactivos y en el que hay dispersas partículas de sílice protonadas que tienen un tamaño de partícula promedio de 2 a 20 micrómetros, en donde el polisiloxano está presente en el aglutinante polimérico en una cantidad de al menos un 10 por ciento en peso basado en el peso total de sólidos en el aglutinante polimérico; y

(ii) opcionalmente, al menos una resina polimérica adicional diferente del polisiloxano (i), que tiene grupos funcionales reactivos; y

65 (b) un agente de curado que contiene grupos funcionales que son reactivos con los grupos funcionales reactivos de (i), (ii), o ambos;

5 en donde después de su aplicación a un sustrato como revestimiento y después de curado, la composición formadora de película curable presenta un brillo inicial en 85° de menos de 30 y un aumento del brillo en 85° de no más de 10 unidades de brillo cuando se somete al MÉTODO DOS DEL ENSAYO DE ABRASIÓN EN ESTADO HÚMEDO, en donde el MÉTODO DOS DEL ENSAYO DE ABRASIÓN EN ESTADO HÚMEDO corresponde al Ensayo de Lavado de Coche Amtec-Kistler de acuerdo con la norma DIN 55668, realizado a 40 ciclos.

10 11. Un método para mejorar la resistencia al bruñido de un sustrato, que comprende: (1) aplicar al sustrato una composición formadora de película curable de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 10 para formar un sustrato revestido, y (2) calentar el sustrato revestido, si fuera necesario, a una temperatura y durante un periodo de tiempo suficientes para curar la composición formadora de película curable.