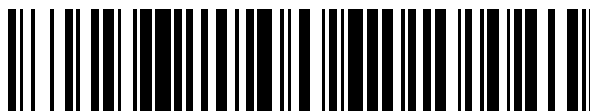


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 687 569**

51 Int. Cl.:

C08G 18/62	(2006.01)
C08G 18/73	(2006.01)
C08G 18/75	(2006.01)
C08G 18/77	(2006.01)
C08G 18/79	(2006.01)
C08K 3/36	(2006.01)
C08G 18/42	(2006.01)
C08G 18/61	(2006.01)
C08G 18/10	(2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **09.09.2015 PCT/US2015/049108**
- 87 Fecha y número de publicación internacional: **17.03.2016 WO16040429**
- 96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **09.09.2015 E 15767012 (6)**
- 97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **11.07.2018 EP 3191536**

54 Título: **Composiciones filmógenas endurecibles y método para mitigar la acumulación de suciedad sobre un sustrato**

30 Prioridad:

10.09.2014 US 201414482306

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
26.10.2018

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**SCHWENDEMAN, JOHN E.;
SWARUP, SHANTI;
ENDLISH, MARK E. y
XU, XIANGLING**

74 Agente/Representante:

VALLEJO LÓPEZ, Juan Pedro

ES 2 687 569 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 filmógenas endurecibles y método para mitigar la acumulación de suciedad sobre un sustrato

5 **Campo de la invención**

La presente invención se refiere a composiciones filmógenas endurecibles y métodos para mitigar la acumulación de suciedad sobre sustratos.

10 **Antecedentes de la invención**

La limpieza sencilla de superficies recubiertas es un punto de venta significativo para muchas industrias, tanto en mercados de consumidores como industriales. La retirada sencilla de suciedad y la prevención de la acumulación de suciedad son características deseables para productos tales como automóviles. Contaminantes medioambientales tales como alquitrán, asfalto, excrementos de animales, sal de carretera, detergentes y similares pueden dañar la superficie de vehículos revestidos, superficies arquitectónicas y otros sustratos industriales. El daño puede ser causado por una reacción química del contaminante con la superficie recubierta tal como mediante un ataque químico o puede imprimir la retirada física de parte o todo el recubrimiento del sustrato (es decir, "fallo de cohesión") al retirar el contaminante durante su limpieza. El fallo de cohesión puede implicar una retirada incompleta del contaminante de la superficie recubierta durante su limpieza.

Sería deseable proporcionar composiciones de recubrimiento que puedan usarse en métodos de mitigación de acumulación de suciedad sobre un sustrato para evitar tal daño a recubrimientos.

25 **Sumario de la invención**

La presente invención va destinada a composiciones filmógenas endurecibles que comprenden: (a) un componente de agente de endurecimiento que comprende: (i) grupos funcionales de isocianato; y (ii) grupos funcionales de polidialquilsiloxano; (b) un polímero filmógeno que comprende grupos funcionales reactivos con los grupos funcionales de isocianato en (a); y (c) un componente de polímero acrílico que comprende: (i) grupos funcionales de hidroxilo; y (ii) grupos funcionales de polidialquilsiloxano. Los componentes (a), (b) y (c) son distintos entre sí.

La presente invención también está elaborada para métodos de mitigación de acumulación de suciedad sobre un sustrato, que comprende la aplicación de al menos una parte del sustrato de la composición filmógena endurecible descrita anteriormente y, al menos, parcialmente el endurecimiento de la composición.

Descripción detallada de la invención

A diferencia de cualesquiera otros ejemplos operativos, o donde se indique lo contrario, todos los números que expresan cantidades de ingredientes, condiciones de reacción y otros que se usan en la memoria descriptiva y reivindicaciones están previstos como modificados en todos los casos por el término "aproximadamente". Por consiguiente, a menos que se indique lo contrario, los parámetros numéricos expuestos en la siguiente memoria descriptiva y reivindicaciones adjuntas son aproximaciones que pueden variar dependiendo de las propiedades deseadas que se han de obtener mediante la presente invención. Al final, y no como intento de limitar la aplicación de la doctrina de equivalentes al alcance de las reivindicaciones, cada parámetro numérico debe interpretarse al menos a la luz del número de dígitos significativos indicados y mediante la aplicación de técnicas de redondeo habituales. A pesar de que los intervalos numéricos y parámetros que establecen el amplio alcance de la invención sean aproximaciones, los valores numéricos establecidos en los ejemplos específicos se presentan de la forma más precisa posible. Cualquier valor numérico, sin embargo, contiene de forma inherente algunos errores que son necesariamente el resultado de la desviación estándar que se encuentra en sus respectivas mediciones de ensayo.

Asimismo, debe entenderse que cualquier intervalo numérico citado en el presente documento pretende incluir todos los subintervalos subincluidos en el mismo. Por ejemplo, un intervalo de "1 a 10" pretende incluir todos los subintervalos entre (y que incluyen) el valor mínimo citado de 1 y el valor máximo citado de 10, es decir, que tiene un valor mínimo igual a o mayor que 1 y un valor máximo igual a o menor que 10.

Tal como se usan en la presente memoria descriptiva y las reivindicaciones adjuntas, los artículos "un," "uno", "una", y "el", "la" incluyen referencias en plural, a menos que se limite de forma expresa e inequívoca a una referencia.

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

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

La expresión "endurecible", tal y como se usa por ejemplo en conexión con una composición endurecible, significa que la composición indicada es polimerizable o reticulable a través de los grupos funcionales, por ejemplo, por un

medio que incluye, aunque no de forma limitada a, exposición térmica (incluyendo endurecimiento a temperatura ambiente) y/o catalítica.

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

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

25 Por "polímero" se entiende un polímero incluidos homopolímeros y copolímeros, y oligómeros. Por "material compuesto" se entiende una combinación de dos o más materiales diferentes.

30 A menos que se indique otra cosa, como se usa en la memoria descriptiva y las reivindicaciones, los pesos moleculares son bien o pesos moleculares promedio en número tal como se indica por "Mn" o pesos moleculares promedio en peso como se indica como "Mw", ambos los cuales se obtienen por cromatografía de permeación en gel usando patrones de poliestireno de una manera reconocida en la técnica.

35 La expresión "(met)acrilato" se refiere para abarcar estructuras moleculares de acrilato y/o metacrilato donde existan.

La presente invención va destinada a una composición filmógena que comprende:

(a) un componente de agente de endurecimiento que comprende:

40 (i) grupos funcionales de isocianato; y
(ii) grupos funcionales de polidialquilsiloxano;

(b) un polímero filmógeno que comprende grupos funcionales reactivos con los grupos funcionales de isocianato en (a); y

45 (c) un componente de polímero acrílico que comprende:

(i) grupos funcionales de hidroxilo; y
(ii) grupos funcionales de polidialquilsiloxano;

50 en los que los componentes (a), (b) y (c) son distintos entre sí.

El componente de agente de endurecimiento (a) usado en la composición filmógena endurecible puede prepararse a partir de una mezcla de reacción que comprende (i) al menos un poliisocianato tal como un poliisocianato alifático y (ii) un polidialquilsiloxano que tiene grupos funcionales de hidroxilo, normalmente grupos funcionales hidroxilo terminales. El poliisocianato usado para preparar el componente de agente endurecedor (a) se puede seleccionar de uno o más poliisocianatos tales como diisocianatos y triisocianatos incluyendo biurets e isocianuratos. Los diisocianatos incluyen tolueno diisocianato, 4,4'-metileno-bis(ciclohexil isocianato), isoforona diisocianato, una mezcla isomérica de 2,2,4- y 2,4,4-trimetil hexametileno diisocianato, 1,6-hexametileno isocianato, tetrametil xilileno diisocianato y/o 4,4'-difenilmetileno diisocianato. Se pueden usar biurets de cualquier diisocianato adecuado incluyendo 1,4-tetrametileno diisocianato y 1,6-hexametileno diisocianato. Asimismo, se pueden emplear biurets de diisocianatos cicloalifáticos tales como isoforona diisocianato y 4,4'-metileno-bis(ciclohexil isocianato). Ejemplos de aralquil diisocianatos adecuados a partir de los cuales se pueden preparar biurets son meta-xilileno diisocianato y $\alpha,\alpha,\alpha',\alpha'$ -tetrametilmeta-xilileno diisocianato.

65 Isocianatos trifuncionales se pueden usar también como endurecedor, por ejemplo, trímeros de isoforona diisocianato, nonano triisocianato, trifenilmetano triisocianato, 1,3,5-benceno triisocianato, 2,4,6-tolueno triisocianato,

un aducto de trimetilol y tetrametil xileno diisocianato comercializados con el nombre CYTHANE 3160 en CYTEC Industries, y DESMODUR N 3390, que es el isocianurato de hexametileno diisocianato, disponible en Bayer Corporation. Los poliisocianatos usados específicamente son trímeros de diisocianatos tales como hexametileno diisocianato e isoforona diisocianato. Desmodur Z 4470 BA, un poliisocianato alifático a base de isoforona diisocianato disponible en Bayer Corporation, también es adecuado.

El poliisocianato puede ser también uno de los anteriormente descritos, con prolongación de cadena con una o más poliaminas y/o polioles que usan materiales adecuados y técnicas conocidas por los expertos en la técnica para formar un prepolímero de poliuretano teniendo grupos funcionales de isocianato.

Mezclas de poliisocianatos alifáticos son particularmente adecuadas.

Para incorporar grupos funcionales de polidialquilsiloxano en el componente de agente endurecedor, el poliisocianato (i) puede hacerse reaccionar con el polidialquilsiloxano (ii) que tenga uno o más, normalmente dos o más, grupos funcionales de hidroxilo. Un polidialquilsiloxano funcional de hidroxilo a modo de ejemplo (ii) tiene un peso molecular promedio en número de 100 a 5.000, a menudo de 500 a 5.000, normalmente aproximadamente 1.000. Ejemplos disponibles en el mercado incluyen MCR-C61 de Gelest, Inc., y FM-DA11, disponible por JNC America. Por lo general, el polidialquilsiloxano (ii) que tiene uno o más grupos funcionales de hidroxilo se hace reaccionar con el poliisocianato (i) en una cantidad suficiente para reaccionar de 5 a 25 por ciento de equivalentes, normalmente de 10 a 25 por ciento de equivalentes de los grupos isocianato libres.

El componente de agente endurecedor (a) usado en la composición filmógena endurecible puede contener poliisocianatos adicionales, no reaccionados tales como divulgados con anterioridad; es decir, no se han reaccionado con un polidialquilsiloxano que tiene grupos funcionales de hidroxilo. El poliisocianato adicional, no reaccionado puede ser el mismo o diferente del poliisocianato (i) reaccionado con polidialquilsiloxano (ii) que tiene grupos funcionales de hidroxilo.

El componente de agente endurecedor (a) puede proporcionarse en un envase de hasta el 100 por ciento en peso de sólidos de resina. Como alternativa, puede ser a base de agua o a base de disolvente; a menudo, se proporciona en un envase del 50 al 75 por ciento en peso, normalmente el 70 por ciento en peso, sólidos en un disolvente de éster tal como acetato de n-butilo. El componente de agente endurecedor (a) está normalmente presente en las composiciones filmógenas en una cantidad que varía en un intervalo de 10 a 90 por ciento en peso, tal como del 30 al 65 por ciento en peso, frecuentemente 45 a 60 por ciento en peso, basado en el peso total de los sólidos de resina en la composición.

La composición filmógena endurecible de la presente invención comprende además al menos un polímero filmógeno (b) que tiene grupos funcionales múltiples reactivos con los grupos funcionales de isocianato en (a). Dichos grupos funcionales son normalmente grupos funcionales hidroxilo y/o amina.

El polímero filmógeno (b) puede comprender un polímero de adición, polímero de poliéster, polímero de poliuretano, polímero de poliéter, acrilato de poliéster y/o acrilato de poliuretano. Frecuentemente, se usa un polímero acrílico y/o polímero de poliéster que tiene grupos funcionales hidroxilo múltiples.

Los polímeros acrílicos apropiados incluyen copolímeros de uno o más ésteres alquílicos de ácido acrílico o ácido metacrílico, junto con uno o más monómeros polimerizables etilénicamente insaturados. Los ésteres alquílicos útiles de ácido acrílico o metacrílico incluyen ésteres alquílicos alifáticos que contienen de 1 a 30 y preferentemente de 4 a 18 átomos de carbono en el grupo alquilo. Los ejemplos no limitantes incluyen metacrilato de metilo, metacrilato de etilo, metacrilato de butilo, acrilato de etilo, acrilato de butilo y acrilato de 2-etil-hexilo. Otros monómeros etilénicamente insaturados aptos para copolimerización adecuados incluyen compuestos aromáticos de vinilo tales como estireno y vinil tolueno; nitrilos tales como acrilonitrilo y metacrilonitrilo; haluros de vinilo y vinilideno tales como cloruro de vinilo y fluoruro de vinilideno y ésteres vinílicos tales como acetato de vinilo.

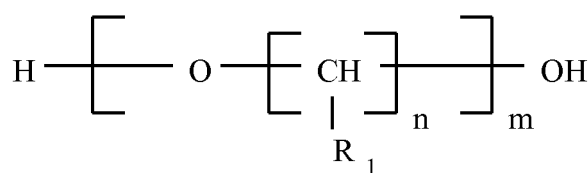
El copolímero acrílico útil como el polímero filmógeno (b) puede incluir grupos funcionales de hidroxilo, que con frecuencia se incorporan en el polímero incluyendo uno o más monómeros funcionales de hidroxilo en los reaccionantes usados para producir el copolímero. Monómeros funcionales de hidroxilo útiles incluyen los descritos anteriormente. El polímero acrílico también se puede preparar con N-(alcoximetil)acrilamidas y N-(alcoximetil)metacrilamidas.

También se puede usar un polímero de poliéster en la composición filmógena endurecible como el polímero filmógeno (b). Dichos polímeros se pueden preparar de forma conocida por medio de condensación de alcoholes polihídricos y ácidos policarboxílicos. Los alcoholes polihídricos adecuados incluyen, aunque no de forma limitada a, etilenglicol, propilenglicol, butilenglicol, 1,6-hexilenglicol, neopentilglicol, dietilenglicol, glicerol, trimetilol propano y pentaeritritol. Los ácidos policarboxílicos adecuados incluyen, aunque no de forma limitada a, ácido succínico, ácido adipico, ácido azelaico, ácido sebáico, ácido maleico, ácido fumárico, ácido ftálico, ácido tetrahidroftálico, ácido hexahidroftálico y ácido trimelítico. Además de los ácidos policarboxílicos mencionados anteriormente, se pueden usar equivalentes funcionales de los ácidos tales como anhídridos donde existen o se pueden usar ésteres alquílicos

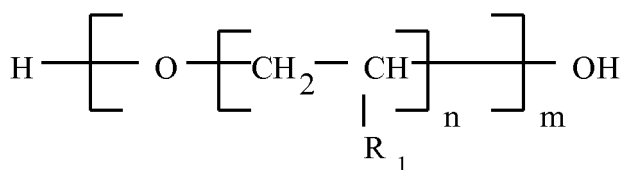
inferiores de los ácidos tales como ésteres metílicos. Los poliésteres derivados de ésteres cíclicos tales como caprolactona son también adecuados. Acrilatos de poliéster, tales como polímeros acrílicos que tienen cadenas laterales de poliéster, también se puede utilizar.

5 También se puede usar poliuretanos en la composición filmógena endurecible como el polímero filmógeno (b). Entre los poliuretanos que se pueden usar están los polioles poliméricos que generalmente se preparan haciendo reaccionar los polioles de poliéster o polioles acrílicos, tales como los mencionados anteriormente, con un poliisocianato de forma que la relación equivalente de OH/NCO sea mayor que 1:1, para que los grupos hidroxilo
10 ser un poliisocianato aromático o alifático o una mezcla de los dos. Cualquiera de los desvelados anteriormente puede usarse en la preparación de poliuretano. Acrilatos de poliuretano, tales como polímeros acrílicos que tienen cadenas laterales de poliuretano, también se pueden utilizar. Ejemplos de poliéter polioles son los polialquilenol éter polioles que incluyen aquellos que tienen la siguiente fórmula estructural:

15 (i)



20 o (ii)



25 donde el sustituyente R₁ es hidrógeno o alquilo inferior conteniendo de 1 a 5 átomos de carbono incluyendo sustituyentes mixtos, y n es normalmente de 2 a 6 y m es de 8 a 100 o superior. Se incluyen glicoles de poli(oxitetrameteno), poli(oxietileno) glicoles, poli(oxi-1,2-propileno) glicoles, y poli(oxi-1,2-butileno) glicoles.

También son útiles los poliéter polioles formados a partir de la oxialquilación de varios polioles, por ejemplo, dioles tales como etilenglicol, 1,6-hexanodiol, Bisfenol A y similares, u otros polioles superiores tales como trimetilolpropano, pentaeritritol, y similares. Los polioles de funcionalidad superior que se pueden utilizar como se ha
30 indicado pueden obtenerse, por ejemplo, por la oxialquilación de compuestos tales como sacarosa o sorbitol. Un método de oxialquilación utilizado habitualmente es la reacción de un poliol con un óxido de alquilenol, por ejemplo, óxido de propileno o etileno, en presencia de un catalizador ácido o básico. Los poliéteres particulares incluyen aquellos comercializados con los nombres TERATHANE y TERACOL, disponibles en E. I. Du Pont de Nemours and Company, Inc., y POLYMEG, disponible en Q O Chemicals, Inc., una empresa filial de Great Lakes Chemical Corp.

35 Polímeros filmógenos funcionales de amina útiles, aminas de polioxipropileno disponibles en el mercado con el nombre comercial de JEFFAMINE®; también son adecuados los polímeros acrílicos funcionales de aminas y polímeros de poliésteres preparados como se conoce en la técnica.

40 El polímero filmógeno (b) está normalmente presente en las composiciones filmógenas en una cantidad que varía en un intervalo de 10 a 90 por ciento en peso, tal como del 30 al 60 por ciento en peso, frecuentemente 40 a 50 por ciento en peso, basado en el peso total de los sólidos de resina en la composición.

45 La composición filmógena endurecible de la presente invención comprende adicionalmente (c) un componente de polímero acrílico que comprende (i) grupos funcionales de hidroxilo; y (ii) grupos funcionales de polidialquilsiloxano.

El componente de polímero acrílico (c) puede prepararse a partir de una mezcla de reacción que comprende:

- 50 (i) un monómero etilénicamente insaturado que comprende grupos funcionales de hidroxilo; y
(ii) un monómero etilénicamente insaturado que comprende grupos funcionales de polidialquilsiloxano.

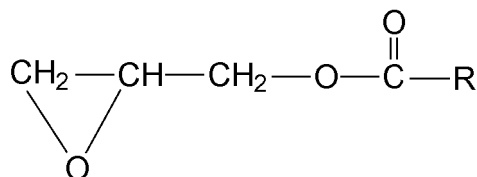
55 Monómeros etilénicamente insaturados funcionales de hidroxilo útiles para su uso (i) incluyen (met)acrilatos de hidroxialquilo, que normalmente tienen de 2 a 4 átomos de carbono en el grupo hidroxialquilo, tales como (met)acrilato de hidroxietilo, (met)acrilato de hidroxipropilo, (met)acrilato de 4-hidroxibutilo, aductos funcionales hidroxilo de caprolactona y (met)acrilatos de hidroxialquilo, así como también los monómeros funcionales beta-hidroxilo

éster descritos a continuación.

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

Los monómeros con funcionalidad, epoxi etilénicamente insaturado útiles usados para preparar los monómeros con funcionalidad de beta-hidroxi éster incluyen, aunque no de forma limitada a, (met)acrilato de glicidilo, alil glicidil éter, metalil glicidil éter, aductos 1:1 (molar) de monoisocianatos etilénicamente insaturados con monoepóxidos funcionales hidroxil tales como glicidol, y ésteres glicidílicos de ácidos policarboxílicos polimerizables tales como ácido maleico. Es preferente el (met)acrilato de glicidilo. Los ejemplos de ácidos carboxílicos incluyen, aunque no de forma limitada a, ácidos monocarboxílicos saturados tales como ácido isoesteárico y ácidos carboxílicos insaturados aromáticos.

Los monómeros funcionales de ácido etilénicamente insaturados útiles usados para preparar monómeros funcionales de beta-hidroxi éster incluyen ácidos monocarboxílicos tales como ácido acrílico, ácido metacrílico, ácido crotonico; ácidos dicarboxílicos tales como ácido itacónico, ácido maleico y ácido fumárico; y monoésteres de ácidos dicarboxílicos tales como maleato de monobutilo e itaconato de monobutilo. El monómero funcional de ácido etilénicamente insaturado y el compuesto epoxi se hacen reaccionar normalmente en una relación equivalente 1:1. El compuesto epoxi no contiene insaturación etilénica que tomaría parte en la polimerización iniciada por radicales libres con el monómero funcional de ácido insaturado. Los compuestos epoxi útiles incluyen óxido de 1,2-penteno, óxido de estireno y glicidil éteres o ésteres, que preferentemente contienen de 8 a 30 átomos de carbono, tales como butil glicidil éter, octil glicidil éter, fenil glicidil éter y para-(butil terciario) fenil glicidil éter. Los ésteres glicidílicos comúnmente usados incluyen los de 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 neopentilo, neoheptanilo o neodecanilo. Los ésteres glicidílicos adecuados de ácidos carboxílicos incluyen VERSATI ACID 911 y CARDURA E, cada uno de los cuales está disponible en el mercado en Shell Chemical Co. El monómero etilénicamente insaturado (i) que comprende grupos funcionales de hidroxilo está normalmente presente en la mezcla de reacción que puede usarse para preparar el polímero acrílico en una cantidad de 1 a 20, más a menudo del 1 al 10 por ciento en peso, basado en el peso total de monómeros en la mezcla de reacción.

La mezcla de reacción que puede usarse para preparar el polímero acrílico de la presente invención comprende adicionalmente (ii) un monómero etilénicamente insaturado que comprende polidialquilsiloxano, normalmente polidimetilsiloxano, grupos funcionales. Tales monómeros pueden prepararse, por ejemplo, haciendo reaccionar un polidialquilsiloxano que tiene grupos terminales de hidroxilo con un monómero etilénicamente insaturado que tiene grupos funcionales reactivos con grupos hidroxilo, tales como grupos funcionales ácidos o epoxi.

Ejemplos de monómero etilénicamente insaturado que comprende grupos funcionales de polidialquilsiloxano incluyen SILMER Mo8 (disponible en Siltech Corporation), X-22-2426 (disponible en Shin-Etsu Chemical Co), MCR-M07, MCR-M11, MCR-M17, MCR-M22, MCS-M11, MFR-M15 y MFS-M15 (disponible en Gelest, Inc), FM-0711, FM-0721 y FM-0725 (disponible en JNC Corporation).

El monómero etilénicamente insaturado (ii) que comprende grupos funcionales de polidialquilsiloxano tiene normalmente un peso molecular promedio en peso de 1.000 a 30.000, medido mediante GPC usando patrones de calibración de poliestireno, 2 PL gel MIXED-C como la columna, THF como eluyente a 1 ml/min y detector de índice refractivo. El grupo polidialquilsiloxano es normalmente al menos oligomérico, de tal modo que el monómero etilénicamente insaturado resultante es a menudo un macromonómero. El monómero etilénicamente insaturado (ii) que comprende grupos funcionales de polidialquilsiloxano está normalmente presente en la mezcla de reacción que puede usarse para preparar el polímero acrílico en una cantidad de 1 a 50, más a menudo del 10 al 30 por ciento en peso, basado en el peso total de monómeros en la mezcla de reacción.

En determinada realización de la presente invención, la mezcla de reacción que puede usarse para preparar el componente de polímero acrílico (c) comprende adicionalmente (iii) nanopartículas de sílice que se han modificadas

en superficie con compuestos que comprenden grupos funcionales etilénicamente insaturados. Tal modificación de superficie incluye una reacción química de modo que la nanopartícula de sílice está enlazada químicamente al compuesto que comprende grupos funcionales etilénicamente insaturados. Por lo tanto, cuando la polimerización de adición tiene lugar en la mezcla de reacción, el componente de polímero acrílico (c) contiene un polímero acrílico que tiene partículas de sílice colgantes químicamente enlazadas y unidas al polímero.

Tal como se usa en el presente documento, "nanopartículas" se refiere a partículas que tienen un tamaño de partícula en el intervalo de 1 a 100 nm. A menos que se indique lo contrario, "tamaño de partícula" tal como se usa en el presente documento se refiere a la dimensión más larga de una partícula, es decir, el diámetro de la esfera más pequeña que encierra completamente la partícula. Tal como se usa en el presente documento, "tamaño de partícula" se refiere normalmente al tamaño de partículas individuales, es decir, partículas primarias, al contrario de agregados o aglomerados de dos o más partículas individuales, aunque esto no impide que partículas primarias pueden realmente ser agregadas y/o aglomeradas en determinado grado para formar estructuras más grandes como el experto en la técnica apreciará. Además, como saben los expertos en la técnica, una población de una pluralidad de nanopartículas se caracteriza normalmente por una distribución de tamaños de partícula. Por consiguiente, los "tamaños de partículas" referidos en el presente documento son normalmente "tamaños de partícula promedio". A menos que se indique lo contrario, la expresión "tamaño de partícula promedio" tal como se usa en el presente documento se refiere al tamaño de partícula medio ponderado en número. El tamaño de partícula promedio puede determinarse mediante examinación visual de un micrográfico de una imagen de microscopio electrónico de transmisión (TEM) de alta resolución, midiendo para al menos 50 partículas el diámetro del círculo más pequeño que encierra completamente la partícula respectiva y calculando el tamaño de partícula promedio como media ponderada en número de diámetros medidos basándose en la ampliación de la imagen de TEM. Un experto en la materia comprenderá el modo de preparar dicha imagen de TEM y determinar el tamaño de partícula promedio basado en el aumento. Nanopartículas de sílice adecuadas en la presente invención pueden tener, por ejemplo, un tamaño de partícula promedio en el intervalo de 1 nm a 100 nm tal como de 5 nm a 80 nm o de 10 nm a 60 nm. Nanopartículas de sílice adecuadas incluyen, por ejemplo, sílice coloidal que tiene tamaños de partícula promedio que varían de 5 a 100 nm, tal como sílice coloidal NALCO 2326 (tamaño de partícula promedio de 8 nm), sílice coloidal NALCO 1034A (tamaño de partícula promedio de 20 nm), sílice coloidal NALCO 1060 (tamaño de partícula promedio de 60 nm), sílice coloidal NALCO 2329 (tamaño de partícula promedio de 75 nm), disponible en NALCO y sílice Snowtex ST-O de tamaño de partícula promedio de 15 nm, disponible de Nissan Chemical.

En realizaciones particulares en las que la composición filmógeno endurecible de la presente invención va a usarse como composición filmógena endurecible transparente (revestimiento transparente), es deseable usar nanopartículas de sílice que tienen un tamaño de partícula promedio inferior a 50 nm, tal como de 5 a 30 nanómetros, más a menudo de 10 a 20 nanómetros. Estos tamaños de partícula más pequeños contribuyen a reducir la turbidez y color en un revestimiento transparente.

Compuestos adecuados que comprenden grupos funcionales etilénicamente insaturados que pueden usarse para modificar la superficie de las nanopartículas de sílice incluyen trimetoxisilano de vinilo, trietoxisilano de vinilo, (met)acriloxipropil metildimetoxisilano, (met)acriloxipropiltrimetoxisilano, (met)acriloxipropil metildietoxisilano, (met)acriloxipropiltriethoxisilano y (met)acriloxipropiltriisopropoxisilano.

Cuando se usan, las nanopartículas de sílice (iii) que se han modificado en superficie con compuestos que comprenden grupos funcionales etilénicamente insaturados están normalmente presentes en la mezcla de reacción que puede usarse para preparar el componente de polímero acrílico en una cantidad de 2 a 75, más a menudo del 10 al 60 por ciento en peso, basado en el peso total de monómeros en la mezcla de reacción.

El componente de polímero acrílico (c) descrito anteriormente puede comprender opcionalmente de forma adicional (iv) grupos funcionales de flúor. En determinadas realizaciones de la presente invención, la mezcla de reacción que puede usarse para preparar el polímero acrílico puede, a continuación, comprender adicionalmente, además de los compuestos (i), (ii) y opcionalmente (iii) descritos anteriormente, (iv) un monómero etilénicamente insaturado que contiene flúor. Ejemplos no limitantes de monómeros etilénicamente insaturados adecuados que contienen flúor incluyen fluoroetileno, clorotrifluoroetileno, fluoruro de vinilideno, hexafluoropropileno, (met)acrilato de heptafluorobutilo, (met)acrilato de octafluoropentilo, (met)acrilato de dodecafluoroheptilo, (met)acrilato de tridecafluorooctilo y metacrilato de heptadecafluorodecilo. Cuando se usan, estos monómeros etilénicamente insaturados que contienen flúor están normalmente presentes en la mezcla de reacción usada para preparar el polímero acrílico en una cantidad del 1 al 35 por ciento en peso, más a menudo del 10 al 30 por ciento en peso, basado en el peso total de monómeros en la mezcla de reacción.

Uno o más monómeros etilénicamente insaturados polimerizables puede incluirse en la mezcla de reacción que puede usarse para preparar el componente de polímero acrílico (c). Los ésteres alquílicos útiles de ácido acrílico o metacrílico incluyen ésteres alquílicos alifáticos que contienen de 1 a 30 y preferentemente de 4 a 18 átomos de carbono en el grupo alquilo. Los ejemplos no limitantes incluyen (met)acrilato de metilo, (met)acrilato de etilo, (met)acrilato de butilo y acrilato de 2-etil-hexilo. Otros monómeros etilénicamente insaturados aptos para copolimerización adecuados incluyen compuestos aromáticos de vinilo tales como estireno y vinil tolueno; nitrilos tales como acrilonitrilo y metacrilonitrilo; haluros de vinilo y vinilideno tales como cloruro de vinilo y fluoruro de

vinilideno y ésteres vinílicos tales como acetato de vinilo. Estireno es a menudo lo más usado.

5 Cuando se usan, estos monómeros etilénicamente insaturados adicionales que está normalmente presentes en la mezcla de reacción usada para preparar el polímero acrílico en una cantidad de 5 a 50, más a menudo del 10 al 30 por ciento en peso, basado en el peso total de monómeros en la mezcla de reacción.

10 En determinadas realizaciones, la mezcla de reacción está esencialmente libre de monómero que tienen grupos funcionales de ácido o anhídrido. Por "esencialmente libre" de un material se refiere que una composición tiene solo cantidades de traza o incidentales de un material dado y que el material no está presente en una cantidad suficiente para afectar ninguna propiedad de la composición; normalmente inferior al 0,2 por ciento en peso, tal como inferior al 0,1 por ciento en peso, o inferior al 0,05 por ciento en peso, basado en el peso total de monómeros en la mezcla de reacción.

15 El componente de polímero acrílico (c) puede prepararse usando técnicas de polimerización de adición conocidas, tales como técnicas de polimerización de solución orgánica, en particular, a partir de las mezclas de reacción anteriormente mencionadas.

20 Cada uno de los componentes funcionales (i) y (ii) están presentes en el componente de polímero acrílico (c), pero necesitan que ambos no estén en la misma molécula polimérica. Por ejemplo, el componente de polímero acrílico (c) puede comprender un polímero, en el que ambos de los componentes funcionales (i) y (ii) están presentes en el mismo polímero. Como alternativa, el componente de polímero acrílico (c) puede comprender una pluralidad de polímero acrílicos, en el que al menos uno de cada uno de los grupos funcionales de hidroxilo (i) y grupos funcionales de polidialquilsiloxano (ii) está presente sobre cada polímero acrílico.

25 Como se ha señalado anteriormente, en determinadas realizaciones de la presente invención, el componente de polímero acrílico (c) comprende adicionalmente nanopartículas de sílice que están químicamente enlazadas a y colgantes de un polímero acrílico y/o grupos funcionales de flúor. Estas nanopartículas y/o grupos funcionales de flúor pueden estar presentes solos sobre moléculas de polímero individuales o sobre una molécula de polímero entre sí y/o cualquiera de los otros componentes funcionales (i) y (ii). Las cantidades típicas del componente de polímero acrílico (c) en la composición filmógena endurecible varían de 1 a 50 por ciento en peso, tal como del 2 al 30 por ciento en peso, frecuentemente del 2 al 10 por ciento en peso, basado en el peso total de los sólidos de resina de la composición filmógena endurecible.

35 Las composiciones filmógenas endurecibles de la presente invención pueden comprender además un agente de carga. Los ejemplos de los agentes de carga que pueden estar presentes incluyen minerales finamente divididos tales como sulfato de bario, sílice, incluyendo sílice ahumado y sílice coloidal, alúmina, alúmina coloidal, dióxido de titanio, circonia, circonia coloidal, arcilla, mica, dolomita, talco, carbonato de magnesio, carbonato de calcio, sulfato de calcio, silicato de calcio, y/o metasilicato de calcio. Se considera que los agentes de carga, en combinación con las resinas en la composición, permiten propiedades reológicas útiles tales como viscosidad elevada a baja cizalladura. Cargas tales como sílice coloidal también pueden servir para potenciar la resistencia a la uña y al rayado.

45 La composición filmógena puede incluir adicionalmente varios ingredientes opcionales y/o aditivos que son parcialmente dependientes de la aplicación particular de la composición endurecible, tales como otros catalizadores de endurecimiento, pigmentos u otros colorantes, refuerzos, agentes tixotrópicos, aceleradores, tensioactivos, plastificantes, extensores, estabilizadores, inhibidores de la corrosión, diluyentes, estabilizadores de luz de amina impedida, absorbentes de luz UV, promotores de adhesión y antioxidantes. La composición filmógena endurecible puede ser un revestimiento de color o revestimiento transparente; puede ser opaca, translúcidos, transparente tintada, o transparente incolora. La composición endurecible usada en la presente invención se puede preparar como una composición en dos envases, a menudo endurecible a temperatura ambiente. Las composiciones endurecibles en dos envases se preparan normalmente combinando los ingredientes inmediatamente antes del uso. Las composiciones filmógenas endurecibles pueden de forma alternativa estar preparadas como sistemas de un envasa.

55 La presente invención va destinada además a sustratos revestidos, que comprende: A) un sustrato que tiene al menos una superficie revestible y B) la composición filmógena endurecible descrita anteriormente, aplicada a al menos una superficie del sustrato. Los sustratos apropiados incluyen sustratos metálicos tales como metales ferrosos, aluminio, aleaciones de aluminio, cobre, y otros sustratos de metal y de aleaciones. Los sustratos de metal ferroso usados en la práctica de la presente invención pueden incluir hierro, acero y aleaciones de los mismos. Los ejemplos no limitantes de materiales de acero útiles incluyen acero laminado en frío, acero galvanizado (revestido con cinc), acero electrolgalvanizado, acero inoxidable, acero decapado, aleación de cinc-hierro tal como GALVANNEAL y combinaciones de los mismos. También se pueden usar combinaciones o materiales compuestos de metales ferrosos y no ferrosos. En determinadas realizaciones de la presente invención, el sustrato comprende un material compuesto tal como un plástico o un compuesto de fibra de vidrio.

65 Antes de depositar cualesquiera composiciones de revestimiento sobre la superficie del sustrato, es una práctica

común, aunque no necesaria, eliminar las materias extrañas de la superficie limpiando a fondo y desengrasando la superficie. Dicha limpieza tiene lugar normalmente después de formar el sustrato (estampado, soldadura, etc.) en una forma de uso final. La superficie del sustrato se puede limpiar por medios físicos o químicos, tal como abrasión mecánica de la superficie o limpieza/desengrasado con agentes limpiadores alcalinos o ácidos disponibles en el comercio que son bien conocidos por los expertos en la materia, tales como metasilicato de sodio e hidróxido de sodio. Un ejemplo no limitante de un agente limpiador es CHEMKLEEN 163, un limpiador de base alcalina disponible comercialmente en PPG Industries, Inc.

A continuación de la etapa de limpieza, el sustrato se puede enjuagar con agua desionizada, con un disolvente, o una solución acuosa de agentes de lavado para eliminar cualquier residuo. El sustrato puede ser secado al aire, por ejemplo, usando una cuchilla de aire, por vaporización instantánea del agua por breve exposición del sustrato a temperatura elevada o por el pasaje del sustrato entre rodillos escurridores.

El sustrato puede ser una superficie desnuda, limpia; puede ser oleoso, pretratado con una o más composiciones de pretratamiento, y/o prepintado con una o más composiciones de revestimiento, imprimadores, revestimientos de acabado, etc., aplicados a cualquier método incluyendo, pero sin limitación, electrodeposición, pulverización, revestimiento por inmersión, revestimiento con rodillo, revestimiento en cortina, y similares.

Las composiciones se pueden aplicar al sustrato por uno o más de varios métodos que incluyen pulverización, inmersión/sumersión, cepillado o revestimiento por flujo, pero con más frecuencia se aplican por pulverización. Se pueden usar técnicas de pulverización comunes y equipamiento para pulverización al aire y la pulverización electrostática, ya sean métodos manuales o automáticos. La capa de revestimiento normalmente tiene un espesor de película seca de 1-25 mils (25,4-635 micrómetros), frecuentemente 5-25 mils (127-635 micrómetros). Las composiciones filmógenas pueden aplicarse directamente a la superficie de un sustrato o sobre una capa de imprimación u otro revestimiento como se indica anteriormente, tal como una electrodeposición o revestimiento de acabado, sobre el sustrato para formar un sustrato revestido de acuerdo con la presente invención. Composiciones de electrodeposición adecuadas incluyen ED 6465; imprimadores incluyen HP78224EH, ambos comercialmente disponibles de PPG Industries, Inc. De forma alternativa, puede no usarse un imprimador y se pueden aplicar las composiciones filmógenas directamente a una capa base u otro revestimiento. Capas múltiples de revestimiento tales como una electrodeposición y un imprimador y opcionalmente una capa base de color se pueden aplicar al sustrato antes de la aplicación de la composición filmógena endurecible de la presente invención. Después de formar una película del revestimiento sobre el sustrato, la composición se puede endurecer dejándola permanecer a temperatura ambiente (tal como a temperatura ambiente típica de 22,2 °C (72 °F)), o una combinación de endurecimiento a temperatura ambiente y cocción, o solo cocción. La composición se puede endurecer a temperatura ambiente normalmente en un periodo que varía de aproximadamente 24 horas a aproximadamente 36 horas. Si se utilizan temperatura ambiente y cocción en combinación, la composición se deja a menudo permanecer ("evaporación instantánea") durante un período de aproximadamente 2 minutos a aproximadamente 120 minutos a una temperatura que varía de temperatura ambiente a 79,4 °C (175 °F), seguido por cocción a una temperatura de hasta aproximadamente 148,9 °C (300 °F), normalmente 140,6 °C (285°F) durante un periodo de tiempo que varía de aproximadamente 20 minutos hasta aproximadamente 1 hora.

Después de la aplicación de la composición filmógena endurecible al sustrato y después del endurecimiento, el sustrato revestido demuestra un ángulo de contacto de agua superior a 92° y una energía de superficie total inferior a 29 mN/m. El sustrato revestido demuestra adicionalmente una liberación de adhesivo de asfalto desde la superficie. "Liberación de adhesivo" es una liberación del asfalto sin retirada de ninguna de la composición de revestimiento del sustrato, al contrario de "liberación de cohesión", en la que o al menos una parte de la composición de revestimiento se retira con el asfalto, dañando, de este modo, el sustrato revestido, o una parte del asfalto permanece unido al sustrato revestido después de su limpieza. Después de la aplicación de la composición filmógena endurecible al sustrato y después del endurecimiento, el sustrato recubierto demuestra una liberación de adhesivo con una fuerza de carga promedio máxima de 20 N cuando se somete a ENSAYO DE ADHERENCIA DE ASFALTO descrito a continuación. Tales propiedades hacen que las composiciones filmógenas endurecibles de la presente invención sean particularmente adecuadas para su uso en métodos de mitigación de acumulación de suciedad sobre un sustrato, de acuerdo con la presente invención.

En el método de la presente invención, la acumulación de suciedad sobre un sustrato se mitiga mediante la aplicación de al menos una parte del sustrato de la composición filmógena endurecible descrita anteriormente y, a continuación, mediante el endurecimiento parcial de la composición. Una composición filmógena endurecible se aplica a al menos una superficie del sustrato. Un sustrato puede tener una superficie continua, o dos o más superficies tales como dos superficies opuestas. Normalmente, la superficie que está revestida es cualquiera que se prevé que esté expuesta a condiciones propicias a la acumulación de suciedad, tal como vehículos de consumidores o industriales y estructuras de construcción. Por "suciedad" se refiere a tierra, grasa, aceite, minerales, detergente, sal, alquitrán, asfalto, excrementos de animales, savia de árbol y similares; contaminantes que se encuentran comúnmente en el exterior o en ambientes industriales y que tienden a adherirse a superficies de vehículos. Cada una de las realizaciones y características descritas anteriormente y combinaciones de las mismas, puede decirse que están incluidas por la presente invención. Por ejemplo, la presente invención está, por lo tanto, dirigida a los siguientes aspecto no limitante (nota: tal como se usa en el presente documento, los términos "aspecto" y

"realización" se usan de manera intercambiable): en una primera realización, se proporciona una composición filmógena endurecible de la presente invención, que comprende: (a) un componente de agente de endurecimiento que comprende: (i) grupos funcionales de isocianato; y (ii) grupos funcionales de polidialquilsiloxano; (b) un polímero filmógeno que comprende grupos funcionales reactivos con los grupos funcionales de isocianato en (a); y (c) un componente de polímero acrílico que comprende: (i) grupos funcionales de hidroxilo; y (ii) grupos funcionales de polidialquilsiloxano, en los que los componentes (a), (b) y (c) son distintos entre sí.

En una segunda realización en la composición de acuerdo con la primera realización descrita anteriormente, el componente de agente de endurecimiento (a) puede prepararse a partir de una mezcla de reacción que comprende (i) al menos un poliisocianato alifático y (ii) un polidialquilsiloxano que tiene uno o más grupos funcionales de hidroxilo, tales como dos o más grupos funcionales de hidroxilo terminales.

En una tercera realización, en cualquiera de las composiciones de acuerdo con una de la primera realización o segunda realización descrita anteriormente, el polímero filmógeno (b) puede comprender un polímero de adición, un polímero de poliéter, un polímero de poliéster, un polímero de acrilato de poliéster, un polímero de poliuretano y/o un polímero de acrilato de poliuretano.

En una cuarta realización en cualquiera de la composición de acuerdo con cualquiera de la primera, segunda o tercera realización descrita anteriormente, el componente de polímero acrílico (c) puede comprender adicionalmente (iii) nanopartículas de sílice que están químicamente enlazadas a y colgantes de un polímero acrílico y/o (iv) grupos funcionales de flúor.

En una quinta realización en cualquiera de la composición de acuerdo con cualquiera de la primera, segunda, tercera o cuarta realización descrita anteriormente, el componente de polímero acrílico (c) puede comprender una pluralidad de polímeros acrílicos, en el que al menos uno de cada uno de los grupos funcionales de hidroxilo (i) y grupos funcionales de polidialquilsiloxano (ii) está presente sobre cada polímero acrílico.

En una sexta realización también se proporciona un sustrato revestido por la presente invención, que comprende:

A) un sustrato que tiene al menos una superficie revestible y B) una composición filmógena endurecible aplicada a al menos una superficie del sustrato, en la que la composición filmógena se prepara a partir de la composición filmógena endurecible de acuerdo con una cualquiera de la primera, segunda, tercera, cuarta o quinta realización descrita anteriormente.

En una séptima realización se proporciona un método de mitigación de acumulación de suciedad sobre un sustrato mediante la presente invención, que comprende (1) la aplicación a al menos una parte del sustrato una composición filmógena endurecible de acuerdo con una cualquiera de la primera, segunda, tercera, cuarta o quinta realización descrita anteriormente y (2) el endurecimiento al menos parcial de la composición filmógena endurecible.

Los ejemplos siguientes están previstos para ilustrar varias realizaciones de la invención, y no deben interpretarse como limitantes de la invención en ningún caso.

Ejemplos

Para evaluarla eficacia de los cambios de formulación de revestimiento sobre la adhesión de suciedad, se desarrolló un ENSAYO DE ADHESIÓN DE ASFALTO. En general, el procedimiento es el siguiente: Un panel de ensayo de 4" x 12" se reviste sobre ambos lados con el o los revestimientos deseados. Después del tiempo de endurecimiento apropiado, se colocan mangas de compresión de plástico de un cuarto de pulgada (0,64 cm) sobre la superficie del panel de ensayo y se cargan con aproximadamente 0,15 gramos de Asphalt Thin Crack Filler, disponible en CP Industries de Salt Lake City, Utah. El asfalto en las mangas de compresión se seca en un horno a 150 °F (65,5 °C) durante una hora. Se deja un mínimo de 16 horas de tiempo de secado a temperatura ambiente antes de intentar retirar las mangas cargadas con asfalto de la superficie de panel de ensayo. Las mangas cargadas con asfalto se quitan de la superficie transparente usando una máquina INSTRON MINI 44 y el software asociado, fabricado por Instron Corporation de Norwood, MA, para obtener un valor cuantitativo. Un dispositivo de anillo unido al brazo de la máquina Instron tira de la manga de asfalto desde la superficie del panel a una tasa de tracción de 80 mm/minuto. Por lo general, la manga cargada con asfalto se libera de forma adhesiva de los sustratos revestidos de la presente invención entre 0 a 20 N. Valores superiores se observan normalmente para el fallo de cohesión dentro del asfalto sobre otras superficies revestidas.

Ejemplo A

Se preparó una resina acrílica que contenía PDMS mediante el siguiente procedimiento. 136,3 g de Acetato DOWANOL PM, 47,7 g de X-22-2426 (monoacrilato de PDMS, de ShinEtsu), 30,3 metacrilato de isobornilo (IBOMA), se cargaron 8,4 g de acrilato de 4-hidroxibutilo (4HBA) en un matraz de 1 litro equipado con un termopar, agitador, condensador de reflujo y entrada de nitrógeno. La mezcla se calentó a 120 °C y se mantuvo durante 10 minutos. Después de esto, se cargó una mezcla de 90,9 de IBOMA y 25,2 g de 4HBA en un matraz durante 3 horas,

simultáneamente con una mezcla de 1,8 g de LUPEROX 26 y 36 g de Acetato de DOWANOL PM. Después de finalizar la carga, se mantuvo durante 30 minutos a 120 °C. Se cargó una mezcla de 1,8 g de LUPEROX 26 y 18 g de Acetato de DOWANOL PM durante 30 minutos. Después de la finalización de la carga, el sistema se mantuvo a 120 °C durante 1 hora. El sólido del sólido resultante se midió para que fuera del 51,5 % en peso. El peso molecular promedio en peso de resina medida mediante GPC fue de 31908.

Ejemplo B

Un componente de agente de endurecimiento se preparó a través del siguiente procedimiento. A un matraz de 4 bocas equipado con un agitador, condensador de reflujo y atmósfera de nitrógeno, se añadieron 973,5 gramos de acetato de n-butilo, 2.501,6 gramos de DESMODUR N3300A (disponible en Bayer MaterialScience), 510,4 gramos de DESMODUR Z4470BA (disponible en Bayer MaterialScience) y 55,8 gramos de solución de fenil fosfato ácido (75 % en isopropanol). La mezcla se calentó a 65 °C, a continuación, se añadieron 740,3 gramos de polidimetilsiloxano terminado en mono(dicarbinol) (MCR-C61 disponible en Gelest, Inc.) durante 1 hora desde un embudo de adición. El embudo se aclaró con 337,6 gramos de acetato de n-butilo y la mezcla se calentó a 70 °C durante 4,5 horas. La mezcla de reacción se enfrió después a < 30°C y se vertió. El producto final tenía un contenido de sólidos de porcentaje medido (110 °C/1 hora) de aproximadamente el 70,8 %, una viscosidad de Garner-Holt de A-B y un peso equivalente de isocianato (NCO) de 417,8 gramos. Se usó cromatografía de permeación en gel con disolvente de tetrahidrofurano y patrones de poliestireno para determinar un peso molecular promedio en peso de 2.833.

Se prepararon composiciones filmógenas transparentes de acuerdo con la presente invención a partir de los siguientes ingredientes. El Ejemplo comparativo 1 es una composición filmógena transparente disponible en el mercado en PPG Industries, Inc., como CERAMICLEAR 7.1.

Tabla 1

EJEMPLOS DE REVESTIMIENTO TRANSPARENTE			
Nombre	Descripción	Fabricante	Ejemplo 2
Acetato de n-amilo	Disolvente	Dow Chemical Co.	19,43
SOLVESSO 100	Disolvente	EXXON	10,38
DOWANOL PMA	Disolvente	Dow Chemical Co.	4,88
Acetato de n-butilo	Disolvente	BASF Corp.	15,09
Acetato de butil carbitol	Disolvente	Dow Chemical Co.	2,01
BYK 378	Aditivo	BYK CHEMIE	,02
BYK 390	Aditivo	BYK CHEMIE	,06
TINUVIN 928	Aditivo UVA	BASF Corp.	1,91
TINUVIN 123	Aditivo HALS	BASF Corp.	,49
Resina de poliol acrílico A	Resina acrílica ¹	PPG	33,4
Resina de poliol acrílico B	Resina acrílica ²	PPG	36,94
Resina de poliéster A	Resina de poliéster ³	PPG	10,16
CYMEL 202	Resina de melamina	ALLNEX	6,03
Dispersión de sílice coloidal A	Partícula de sílice ⁴	PPG	5,03
Resina acrílica de Ejemplo A	Acrílico + PDMS	PPG	9,28
Resina de borato acrílica	Resina acrílica ⁵	PPG	3,47
Fenil fosfato ácido	Catalizador	Solvay USA	,3
DESN 3390A	Resina de isocianato	BAYER Material Science	14,65
DESZ 4470BA	Resina de isocianato	BAYER Material Science	3,2
Agente endurecedor de Ejemplo B	Resina de isocianato + PDMS	PPG	28,17

Resina de poliol acrílico A¹ fabricada con metacrilato de butilo al 14,5 % en peso, acrilato de butilo al 14,9 % en peso, metacrilato de hidroxietilo al 20,4 % en peso, metacrilato de hidroxipropilo al 22,6 % en peso y metacrilato de isobornilo al 27,6 % en peso fabricado al 63,5 % de peso en sólidos en una mezcla de disolvente de DOWANOL PM aromática al 93,6 % en peso 100 / 6,4 % en peso con un peso molecular promedio en peso de GPC de 6.600.

Resina de poliol acrílico B² fabricada con metacrilato de butilo al 14,5 % en peso, acrilato de butilo al 14,9 % en peso, metacrilato de hidroxietilo al 20,4 % en peso, metacrilato de hidroxipropilo 22,6 % en peso, metacrilato de isobornilo al 27,5 % en peso y ácido metacrílico al 0,1 % en peso, fabricado al 58,2 % de peso en sólidos en una mezcla de disolvente de DOWANOL PM al 5,2 % en peso aromática 100 al 79,7 % en peso, acetato de n-amilo al 15,1 % en peso con un peso molecular promedio en peso de 10.300.

Resina de poliéster A³ fabricada con EMPOL 1008 al 52,3 % en peso, Ácido adípico al 13,5 % en peso y propano de trimetilol al 34,2 % en peso fabricado al 76,2 % en peso de peso de sólidos en disolvente Aromático 100 con un peso molecular promedio en peso de GPC de 9.700.

Dispersión de sílice coloidal A⁴ es Sílice Coloidal MT-ST disponible en Nissan Chemical Industries dispersado en una resina de poliol de siloxano modificada. La dispersión se realiza en un proceso por etapas:

- 1) Síntesis de la resina de poliol de siloxano usando SILRES SY 816VP (resina de polisiloxano de hidrógeno de metilo de Wacker Chemie AG) y éter de trimetilolpromenomonooalilo usando una reacción de hidrolización para formar una resina de poliol de siloxano al 100 % de sólidos con un peso molecular promedio en peso de GPC de 6.500.
- 2) Añadir disolvente de metil amil cetona a la resina de poliol de siloxano para obtener un peso en sólidos del 72 %.
- 3) Añadir el Sílice Coloidal MT-ST de NISSAN CHEMICAL (suministrado al 30 % de peso en sólidos en metanol) a la resina de poliol de siloxano reducida de la etapa 2.
- 4) Retiración del disolvente de metanol usando destilación.
- 5) Modificación química de la resina de poliol de siloxano con HHPA de metilo y Cardura E-10 en presencia de metil amil cetona para formar un producto final del 31,4 % en peso de SILRES SY 816VP, 12,4 % en peso de Sílice Coloidal de NISSAN CHEMICAL MT-ST, 18,5 % en peso de metil HHPA y 37,7 % en peso de CARDURA E-10 fabricado usando 0,0015 % en peso de catalizador de amina de N,N-dimetil bencilo.
- 6) El producto final es una dispersión coloidal de partículas de sílice con aproximadamente un tamaño de partícula de 12 nm de promedio en resina de poliol de siloxano suministrado en metil amil cetona al 74 % en peso de sólidos.

Resina de borato acrílico⁵ fabricada con acrilato de butilo al 56,0 % en peso, acrilato de hidroxietilo 37,4 % en peso, 6,6 % en peso de ácido bórico fabricado al 53 % en peso de sólidos en una mezcla de disolvente de SOLVESSO 100 al 46,8 % en peso y butanol al 53,2 % en peso con un peso molecular promedio en peso de GPC de 7.600.

El Ejemplo comparativo de revestimiento transparente 1 y Ejemplo transparente 2 se aplicaron por pulverización sobre paneles de acero enrollados en frío de 4 pulgadas por 12 pulgadas (10,16 cm x 30,48 cm) que se habían revestido previamente con Electrodeposición ED 6465 endurecida e imprimador HP78224EH endurecero. Los paneles de sustrato están disponibles en ACT Test Panels LLC de Hillsdale, Michigan. Se aplicaron dos revestimientos de o bien Negro Jett (BPCU668) o blanco alpino (BPCU300) de capa base a base de agua a los panes de sustrato de ACT usando una máquina SPRAYMATION antes de aplicar los agentes transparentes. Los revestimientos de base de agua están disponibles en PPG Industries. Ambos revestimientos de base se dejaron evaporar de forma instantánea durante cinco minutos a temperatura ambiente y durante diez minutos a 158 °F (70 °C) antes de que se aplicaran los dos revestimientos de revestimiento transparente. El espesor de la película endurecida del revestimiento de negro de Jett fue aproximadamente de 0,5 mil. El espesor de película endurecida de la capa base de blanco alpino fue de aproximadamente 1,1 mil. Los agentes transparentes se evaporaron de forma instantánea durante diez minutos a temperatura ambiente (72 °F (22,2 °C)) antes de hornear durante treinta minutos a 285 °F (140,5 °C).

Se midieron los ángulos de contacto de agua y hexadecano usando un instrumento KRUSS DSA 100 fabricado por KRUSS GmbH de Hamburgo, Alemania y el software asociado. Los números de energía de superficie se basan en cálculos de Owens-Wendt. El ejemplo de revestimiento transparente 2 tenía ángulos de contacto superiores y energías de superficie inferiores que el Ejemplos comparativo, tal como muestra la Tabla 2 a continuación.

Tabla 2

REVESTIMIENTO TRANSPARENTE	Ángulo de contacto con agua °		Ángulo de contacto con hexadecano °		Energía de superficie total mN/m	
	Capa base		Capa base		Capa base	
	Negro de Jett	Blanco alpino	Negro de Jett	Blanco alpino	Negro de Jett	Blanco alpino
Ejemplo comparativo 1	89,5	85,1	5,4	5,3	30,4	31,9
Ejemplo 2	104,2	102,1	7,1	6,9	28,0	28,2

La Tabla 3 proporciona valores de aspecto y dureza. El brillo de 20° se midió usando un medidor de brillo estadístico de NOVO-GLOSS disponible en Paul N. Gardner Company de Pompano Beach, Florida. El DOI se midió usando un medidor de DOI / turbidez disponible en TRICOR SYSTEMS, Inc. de Elgin, Illinois. La dureza transparente se midió usando el instrumento de dureza HM 2000 FISCHER disponible en Helmut Fischer GmbH + Co. KG de Sindelfingen, Alemania. La Tabla 3 muestra que los valores de apariencia del Ejemplo 2 son esencialmente equivalentes a los del Ejemplo comparativo 1, mientras que el valor de dureza es solamente moderadamente inferior.

Tabla 3

REVESTIMIENTO TRANSPARENTE	20 ° Brillo		DOI		Dureza FISCHER N/mm ²	
	Capa base		Capa base		Capa base	
	Negro de Jett	Blanco alpino	Negro de Jett	Blanco alpino	Negro de Jett	Blanco alpino
Ejemplo comparativo 1	85	85	96	95	143	130
Ejemplo 2	83	83	92	92	127	121

10 La propiedad de liberación de asfalta se muestra en la Tabla 4. La capacidad de liberar asfalta de la superficie transparente es una medida de facilidad de limpieza. La Tabla 4 muestra que el Ejemplo de revestimiento transparente 2 es más fácil de limpiar tal como se midió mediante la liberación de adhesión de asfalta de la superficie transparente. El ENSAYO DE ADHESIÓN DE ASFALTO se realizó usando los agentes transparentes sobre la capa base de blanco alpino.

15

Tabla 4

REVESTIMIENTO TRANSPARENTE	Ensayo de liberación de asfalto
Ejemplo comparativo 1	Cohesivo
Ejemplo 2	Adhesivo

REIVINDICACIONES

1. Una composición filmógena endurecible que comprende:
- 5 (a) un componente de agente de endurecimiento que comprende:
- (i) grupos funcionales de isocianato; y
(ii) grupos funcionales de polidialquilsiloxano;
- 10 (b) un polímero filmógeno que comprende grupos funcionales reactivos con los grupos funcionales de isocianato en (a); y
(c) un componente de polímero acrílico que comprende:
- 15 (i) grupos funcionales de hidroxilo; y
(ii) grupos funcionales de polidialquilsiloxano;
- en donde los componentes (a), (b) y (c) son distintos entre sí.
2. La composición de la reivindicación 1, en la que el componente de agente de endurecimiento (a) se prepara a partir de una mezcla de reacción que comprende (i) al menos un poliisocianato alifático y (ii) un polidialquilsiloxano que tiene grupos funcionales de hidroxilo terminales, en donde el polidialquilsiloxano (ii) comprende preferentemente al menos dos grupos funcionales de hidroxilo terminales.
- 20 3. La composición de la reivindicación 1, en la que el polímero filmógeno (b) comprende un polímero de adición, un polímero de poliéter, un polímero de poliéster, un polímero de acrilato de poliéster, un polímero de poliuretano y/o un polímero de acrilato de poliuretano.
- 25 4. La composición de la reivindicación 1, en la que el componente de polímero acrílico (c) comprende adicionalmente (iii) nanopartículas de sílice que están químicamente enlazadas a y cogantes de un polímero acrílico.
- 30 5. La composición de la reivindicación 1, en la que el componente de polímero acrílico (c) comprende adicionalmente (iv) grupos funcionales de flúor.
6. La composición de la reivindicación 1, en la que el componente de polímero acrílico (c) comprende un polímero acrílico que tiene sobre la misma molécula:
- 35 (i) grupos funcionales de hidroxilo; y
(ii) grupos funcionales de polidialquilsiloxano.
- 40 7. La composición de la reivindicación 1, en la que el componente de polímero acrílico (c) comprende una pluralidad de polímeros acrílicos distintos y en la que al menos uno de cada uno de los grupos funcionales de hidroxilo (i) y grupos funcionales de polidialquilsiloxano (ii) está presente sobre cada polímero acrílico.
8. La composición de la reivindicación 1, en la que el componente de polímero acrílico (c) se prepara a partir de una mezcla de reacción que comprende:
- 45 (i) un monómero etilénicamente insaturado que comprende grupos funcionales de hidroxilo; y
(ii) un monómero etilénicamente insaturado que comprende grupos funcionales de polidialquilsiloxano.
- 50 9. La composición de la reivindicación 8, en la que el monómero etilénicamente insaturado (i) que comprende grupos funcionales de hidroxilo comprende (met)acrilato de hidroxietilo, (met)acrilato de hidroxipropilo y/o (met)acrilato de hidroxibutilo.
10. Un sustrato revestido que comprende:
- 55 A) un sustrato que tiene al menos una superficie revestible y
B) una composición filmógena endurecible aplicada a al menos una superficie del sustrato, en la que la composición filmógena se prepara a partir de la composición filmógena endurecible de la reivindicación 1.
- 60 11. Un método para mitigar la acumulación de suciedad sobre un sustrato, que comprende:
- (1) la aplicación, sobre al menos una porción del sustrato, de una composición filmógena endurecible que comprende:
- 65 (a) un componente de agente de endurecimiento que comprende:
(i) grupos funcionales de isocianato; y

(ii) grupos funcionales de polidialquilsiloxano;

(b) un polímero filmógeno que comprende grupos funcionales reactivos con los grupos funcionales de isocianato en (a); y

5 (c) un componente de polímero acrílico que comprende:

(i) grupos funcionales de hidroxilo; y

(ii) grupos funcionales de polidialquilsiloxano;

10 en donde los componentes (a), (b) y (c) son distintos entre sí y

(2) el endurecimiento al menos parcial de la composición filmógena endurecible.

12. El método de la reivindicación 11, en el que el componente de agente de endurecimiento (a) se prepara a partir de una mezcla de reacción que comprende (i) al menos un poliisocianato alifático y (ii) un polidialquilsiloxano que tiene grupos funcionales de hidroxilo terminales, en donde el polidialquilsiloxano (ii) comprende preferentemente al menos dos grupos funcionales de hidroxilo terminales.

13. El método de la reivindicación 11, en el que el polímero filmógeno (b) comprende un polímero de adición, un polímero de poliéter, un polímero de poliéster, un polímero de acrilato de poliéster, un polímero de poliuretano y/o un polímero de acrilato de poliuretano.

14. El método de la reivindicación 11, en el que el componente de polímero acrílico (c) comprende adicionalmente (iii) nanopartículas de sílice que están químicamente enlazadas a y colgantes de un polímero acrílico,

25 15. El método de la reivindicación 11, en la que el componente de polímero acrílico (c) comprende adicionalmente (iv) grupos funcionales de flúor.