

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 693 057**

51 Int. Cl.:

C09D 183/10 (2006.01)

C08F 290/06 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **08.12.2015 PCT/EP2015/078961**

87 Fecha y número de publicación internacional: **23.06.2016 WO16096537**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **08.12.2015 E 15805505 (3)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **12.09.2018 EP 3234048**

54 Título: **Modificadores de flujo para composiciones de revestimiento**

30 Prioridad:

16.12.2014 EP 14198379

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

07.12.2018

73 Titular/es:

ALLNEX AUSTRIA GMBH (100.0%)

Bundesstraße 175

8402 Werndorf, AT

72 Inventor/es:

**TEMEL, ARMIN;
SCHÖNBACHER, THOMAS y
SCHAFHEUTLE, MARKUS**

74 Agente/Representante:

ELZABURU, S.L.P

ES 2 693 057 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

Modificadores de flujo para composiciones de revestimiento

Campo de la invención

5 La invención se refiere a modificadores de flujo para composiciones de revestimiento. La invención se refiere además a composiciones de revestimiento que comprenden los modificadores de flujo como agentes de nivelación. Las composiciones de revestimiento pueden ser preferiblemente disoluciones o dispersiones de aglutinantes en disolventes orgánicos, en agua, o en mezclas de disolventes orgánicos y agua, y, donde sea apropiado, también pueden comprender pigmentos y auxiliares.

Antecedentes de la invención

10 Habitualmente las superficies de pintura no son enteramente lisas, sino que muestran una superficie que tiene una estructura irregular denominada a menudo ondulación o "piel de naranja". Las estructuras finas se denominan habitualmente "onda corta", y las estructuras gruesas se llaman "onda larga". Habitualmente tales estructuras no son deseables. La estructura depende de la naturaleza y composición de las composiciones de revestimiento, y de la presencia de disolventes que se añaden expresamente a menudo como los llamados "agentes de coalescencia", así
15 como de otros parámetros tales como la temperatura y la velocidad de secado. Particularmente en el caso de materiales de revestimiento en polvo, la adición de modificadores de flujo, denominados también potenciadores de flujo, es necesaria para conseguir una superficie lisa.

Se han usado como modificadores de flujo, o promotores de la nivelación, tanto polímeros basados en monómeros (met)acrílicos como polímeros basados en polisiloxanos, para composiciones de revestimiento.

20 Los polisiloxanos son generalmente polidimetilsiloxanos, polimetilalquilsiloxanos que pueden estar modificados con poliéter o modificados con poliéster. Se han descrito copolímeros de bloques que comprenden restos de polisiloxano en el documento EP 1 375 605 B1.

En el caso de los poli(met)acrilatos, se prefiere usar polímeros o copolímeros de ésteres de alquilo de ácidos acrílicos que tienen una longitud de cadena del radical alquilo de un átomo de carbono en la cadena de alquilo hasta
25 trece átomos de carbono en la cadena de alquilo, tales como acrilato de metilo, acrilato de etilo, acrilato de n-butilo, acrilato de n-hexilo, acrilato de 2-etilhexilo, acrilato de laurilo y acrilato de tridecilo, o los correspondientes metacrilatos, o mezclas de cualquiera de estos. Tanto los acrilatos como los metacrilatos serán abarcados, para el fin de esta solicitud, por la forma escrita "(met)acrilatos". Los productos usados poseen en algunos casos una masa molar media numérica de hasta 100 kg/mol.

30 Los copolímeros de acrilato preparados a partir de acrilatos de alquilo que tienen uno o dos átomos de carbono en el grupo alquilo, y a partir de ácido acrílico, y opcionalmente, a partir de acrilatos de alquilo de cadena más larga tales como acrilato de 2-etilhexilo, se conocen del documento US 5.621.059 A. Estos pueden usarse como modificadores de flujo en revestimientos a base de agua y a base de disolvente, así como en revestimientos en polvo. En la patente de EE.UU. 6.197.883, se ha descrito el uso de copolímeros de bloques como promotores de la nivelación,
35 aditivos de nivelación, o mejoradores del flujo. Todas estas diferentes palabras describen aspectos diferentes de un aditivo que modifica el comportamiento del flujo, incluyendo cizallamiento y viscosidad elongacional, adhesión interfacial, y también tensión superficial, de una composición de pintura o composición de revestimiento a la que se ha añadido; por lo tanto, estos aditivos se denominan generalmente en lo sucesivo "modificadores de flujo".

40 Estos (co)polímeros de poli(met)acrilato usados como modificadores de flujo pueden emplearse como tales o como disoluciones en disolventes orgánicos, o de lo contrario como polvos aplicados a sílice, por ejemplo. Este último es normalmente el caso cuando se usan modificadores de flujo en materiales de revestimiento en polvo. En formulaciones de revestimiento, la fracción de masa de tales productos que se usan como modificadores de flujo en la masa de la formulación de revestimiento es habitualmente de 0,05 % a 3 %.

45 El efecto de estos modificadores de flujo se basa presumiblemente también en su efecto sobre la interfaz líquido-gas, donde estos productos se acumulan debido a una cierta incompatibilidad con el aglutinante del sistema de revestimiento. Esta incompatibilidad puede ser aumentada al aumantar la masa molar de estos polímeros, o por un cambio de su composición química. Sin embargo, esto puede conducir también a un enturbiamiento del revestimiento, la formación de irregularidades superficiales tales como cráteres en la película de revestimiento, o una adhesión de interfaces perjudicada en revestimientos multicapas. Esta tendencia se observa frecuentemente en el
50 caso de modificadores de flujo a base de polisiloxano.

Por lo tanto, se necesita una optimización entre la modificación necesitada de la tensión superficial y las propiedades de flujo para obtener la superficie lisa deseada y el grado aceptable de incompatibilidad que no conduzca sin embargo a irregularidades superficiales indeseadas. Los estudios de los autores de la invención han verificado que los polímeros existentes proporcionan solo soluciones inadecuadas al problema bosquejado anteriormente en la
55 presente memoria, y han indicado que hay una necesidad de aditivos mejorados que promuevan tanto la nivelación como el flujo uniforme y el humedecimiento del sustrato, y que permitan producir películas de revestimiento lisas.

También se desea producir tales aditivos por procedimientos de polimerización convencionales, ya que la tecnología de polimerización RAFT (Transferencia de cadenas por Adición-Fragmentación Reversible) que se ha usado en este contexto, como se describe en el documento EP 1 375 605 B1, para producir polímeros de polidispersidad baja tiene desventajas, porque un agente RAFT particular es adecuado solo para un conjunto limitado de monómeros, y la síntesis de un agente RAFT requiere típicamente un procedimiento sintético multietapas y una purificación posterior. Los agentes RAFT tienden también a ser inestables durante periodos de tiempo largos, a menudo son altamente coloreados y pueden tener un olor fuerte debido a una descomposición gradual del resto de ditioéster para dar compuestos de azufre de molécula más pequeña que tienen una presión de vapor más alta. La presencia de azufre y color en el polímero resultante es indeseable también para algunas aplicaciones, y la separación de estos compuestos indeseables implica etapas adicionales.

En el documento EP 0 1598894 A2, se describe una composición de resina acrílica termoendurecible para revestir materiales metálicos, obtenida sometiendo a una copolimerización por radicales los siguientes monómeros: (a) al menos un éster de ácido acrílico o éster de ácido metacrílico que tiene 1 a 12 átomos de carbono en el resto del grupo éster, en una fracción de masa de 40 % a 80 % en la mezcla de monómeros, (b) al menos un éster de ácido acrílico que contiene grupo hidroxilo o grupo epoxi o éster de ácido metacrílico que contiene grupo hidroxilo o grupo epoxi, en una fracción de masa de 20 % a 5 % en la mezcla de monómeros, (c) un polisiloxano que contiene grupo vinilo, en una fracción de masa de 20 % a 0,01 % en la mezcla de monómeros, y (d) un compuesto de silano que contiene grupo vinilo, en una fracción de masa de 20 % a 2 % en la mezcla de monómeros. No hay mención de la presencia obligatoria de dos ésteres de alquilo de ácido (met)acrílico diferentes que tienen de uno a cinco átomos de carbono en los grupos alquilo del primer éster de alquilo de ácido (met)acrílico, y de seis a treinta átomos de carbono en los grupos alquilo del segundo éster de alquilo de ácido (met)acrílico.

En la solicitud de patente internacional WO 2006/125731 A1, se describe un agente de deslizamiento y de nivelación que comprende un copolímero que se obtiene copolimerizando (A) al menos una unidad de un mono- o diperfluoroéster de un ácido dicarboxílico insaturado; (B) al menos una unidad de polisiloxano reactiva terminal; (C) al menos una unidad de alquil(met)acrilato de alquilo o unidad de cicloalquil(met)acrilato de alquilo y/o ácido (met)acrílico y/o otras unidades que se originan a partir de compuestos vinílicos que pueden formar radicales. No hay descripción de la presencia obligatoria de (met)acrilatos de hidroxialquilo en la mezcla de monómeros, ni hay mención de una unidad de polisiloxano terminada en divinilo.

En el documento US 2004/054071 A1, se describe el uso de copolímeros de bloques como agentes de nivelación para revestimientos de superficies, copolímeros que tienen una masa molar media ponderal de 1 kg/mol a 100 kg/mol. El agente de nivelación es un copolímero de bloques lineal o ramificado compuesto de un bloque de polisiloxano y uno o más bloques preparados a partir de monómeros etilénicamente insaturados por polimerización de adición por radicales libres. Aunque se describen copolímeros que comprenden unidades derivadas de los monómeros acrilato de butilo y acrilato de laurilo, no hay mención de divinilpolisiloxanos, ni de (met)acrilatos de hidroxialquilo.

En la solicitud de patente internacional WO 2011/133408 A2, se describe un copolímero de silicona-acrílico que comprende un polímero de silicona enlazado covalentemente con un polímero acrílico mediante el enlace -Si-O-Si-. Este copolímero de silicona-acrílico es un producto de reacción de (a) un polímero de silicona, (bi) una mezcla de monómeros acrílicos en donde al menos un monómero acrílico comprende un monómero (met)acrílico de silano y/o un macrómero (met)acrílico de siloxano con un iniciador de radicales para formar un prepolímero acrílico o (bii) un polímero acrílico que comprende un grupo funcional silano o siloxano; y (c) un llamado "catalizador de intercambio ("scrambling")", en donde la relación del polímero de silicona (a) y la mezcla de monómeros acrílicos (bi) o polímero (bii) es de 50:1 a 1:50. Este copolímero de silicona-acrílico es útil como adhesivo, sellante, revestimiento y similares. No hay descripción de la presencia simultánea obligatoria tanto de (met)acrilatos de alquilo C₁ a C₅ como (met)acrilatos de alquilo C₆ a C₃₀, y tampoco, de (met)acrilatos de hidroxialquilo.

Se ha encontrado en los experimentos que sustentan la presente invención que estos objetivos mencionados anteriormente pueden cumplirse mediante copolímeros preparados a partir de monómeros que tienen un resto de polisiloxano y más que uno, preferiblemente dos, grupos vinilo copolimerizables y además monómeros de vinilo que comprenden dos o más ésteres de alquilo de un ácido carboxílico olefínicamente insaturado y al menos un éster de hidroxialquilo de un ácido carboxílico olefínicamente insaturado.

Compendio de la invención

La invención proporciona por consiguiente copolímeros **AB** que comprenden restos derivados de

- polisiloxanos **A** terminados en vinilo con más que un grupo vinilo enlazado al polisiloxano, y
- restos derivados de dos o más ésteres **B** de alquilo de un ácido carboxílico olefínicamente insaturado, en donde se usan al menos dos ésteres de alquilo diferentes, denominándose el primero éster **B1** de alquilo, y denominándose el segundo éster **B2** de alquilo; en donde el grupo alquilo del primer éster **B1** de alquilo de un ácido carboxílico olefínicamente insaturado tiene de uno a cinco átomos de carbono, y en donde el grupo alquilo del segundo éster **B2** de alquilo de un ácido carboxílico olefínicamente insaturado tiene de seis a

treinta átomos de carbono, y

- restos derivados de al menos un éster **B3** de hidroxialquilo de un ácido carboxílico olefinicamente insaturado, teniendo el éster **B3** al menos un grupo hidroxilo en el grupo alquilo, y de dos a seis átomos de carbono en el grupo alquilo,

5 en donde en los copolímeros AB, las fracciones de masa w de unidades repetitivas derivadas de los monómeros son como sigue:

para los polisiloxanos A terminados en divinilo, $w(A)$ es de 0,5 % a 4 %;

para los ésteres B1 de alquilo, $w(B1)$ es de 30 % a 85 %;

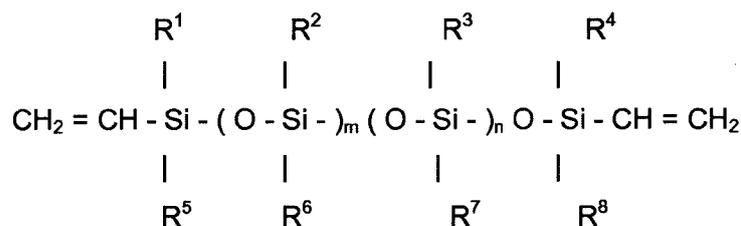
para los ésteres B2 de alquilo, $w(B2)$ es de 5 % a 55 %;

10 para los ésteres B3 de hidroxialquilo, $w(B3)$ es de 5 % a 20 %.

La invención proporciona además el uso de los copolímeros **AB** definidos anteriormente en la presente memoria como modificador de flujo para composiciones de revestimiento. Finalmente, la invención está dirigida también a composiciones de revestimiento que comprenden los copolímeros **AB** definidos anteriormente en la presente memoria.

15 Descripción detallada de las realizaciones preferidas

Los polisiloxanos **A** terminados en vinilo con al menos un grupo vinilo enlazado al polisiloxano tienen preferiblemente dos grupos vinilo terminales, y más preferiblemente, obedecen a la fórmula I



Fórmula I

20 donde R^1 a R^8 se seleccionan, independientemente unos de otros, del grupo que consiste en grupos alquilo que tienen de uno a ocho átomos de carbono, grupos arilo seleccionados del grupo que consiste en fenilo y alquilfenilo, teniendo este último de uno a nueve átomos de carbono en el grupo alquilo, grupos haloalquilo que tienen de uno a seis átomos de carbono donde al menos uno de los átomos de hidrógeno de los grupos alquilo está reemplazado por un átomo de halógeno seleccionado del grupo que consiste en F y Cl. R^1 , R^4 , R^5 y R^8 son preferiblemente metilo, R^2 y R^6 son ambos preferiblemente metilo, y R^3 y R^7 son ambos preferiblemente etilo o fenilo, o en otra realización preferida son diferentes, y R^3 es metilo, mientras que R^7 es 1,1,1-trifluoroprop-3-ilo. Los números m y n son, independientemente el uno del otro, cero, o un número entero de 1 a 90, en donde la suma $m+n$ de m y n debe ser al menos 6, y no más que 100. En una realización preferida, $m+n$ es al menos 9, y no más que 90. En una realización preferida adicional, $m+n$ es al menos 9, y no más que 85. Se prefiere también que n sea menor que m , y más preferido, $n=0$.

30 Cuando se usa un polisiloxano que tiene solo grupos metilo como grupos R^1 a R^8 , como polisiloxano **A**, se prefiere particularmente usar un valor para m tal que la masa molar media numérica del divinilpolisiloxano **A** sea de 500 g/mol a 7.000 g/mol.

35 En los ésteres **B1** de alquilo, el grupo alquilo tiene de uno a cinco átomos de carbono, y puede seleccionarse del grupo que consiste en metilo, etilo, n-propilo, iso-propilo, n-butilo, iso-butilo, sec-butilo, terc-butilo, n-pentilo, sec-pentilo y terc-pentilo. El ácido carboxílico olefinicamente insaturado es preferiblemente ácido acrílico o metacrílico. Son ésteres **B1** de alquilo particularmente preferidos el acrilato de etilo y el acrilato de n-butilo, se prefiere especialmente el acrilato de etilo.

40 En los ésteres **B2** de alquilo, el grupo alquilo tiene de seis a treinta átomos de carbono, y puede seleccionarse del grupo que consiste en n-hexilo, n-heptilo, n-octilo, 2-etilhexilo, n-nonilo, 2-nonilo, dodecilo, tridecilo, pentadecilo y octadecilo, incluyendo los isómeros lineales y ramificados en los casos donde estos no se han descrito expresamente. El ácido carboxílico olefinicamente insaturado es preferiblemente ácido acrílico o metacrílico. Son ésteres **B2** de alquilo particularmente preferidos el acrilato de hexilo y el acrilato de 2-etilhexilo, se prefiere especialmente el acrilato de 2-etilhexilo.

45 Los ésteres **B3** de hidroxialquilo preferidos tienen al menos un grupo hidroxilo en el grupo alquilo, y de dos a seis átomos de carbono en el grupo alquilo. El ácido carboxílico olefinicamente insaturado es preferiblemente ácido

acrílico o metacrílico. Son ésteres **B3** de alquilo particularmente preferidos el (met)-acrilato de hidroxietilo, (met)-acrilato de hidroxipropilo, incluyendo el éster de 3-hidroxipropilo, y la mezcla de isómeros de (met)-acrilato de 2-hidroxi-1-propilo y (met)-acrilato de 1-hidroxi-2-propilo. Los ésteres **B3** de alquilo más preferidos son el acrilato de hidroxietilo y la mezcla de isómeros de acrilato de 2-hidroxi-1-propilo y acrilato de 1-hidroxi-2-propilo.

5 Los copolímeros **AB** según esta invención comprenden las siguientes fracciones de masa w de unidades repetitivas derivadas de los monómeros:

para los polisiloxanos **A** terminados en divinilo, $w(A)$ es de 0,5 % a 4,5 %, de manera particularmente preferible, de 1,0 % a 4,2 %, y especialmente preferido de 1,5 % a 3,8 %;

10 para los ésteres **B1** de alquilo de un ácido carboxílico olefinicamente insaturado en donde el grupo alquilo tiene de uno a cinco átomos de carbono, $w(B1)$ es de 30 % a 85 %, de manera particularmente preferible, de 35 % a 80 %, y especialmente preferido, de 40 % a 75 %;

para los ésteres **B2** de alquilo de un ácido carboxílico olefinicamente insaturado en donde el grupo alquilo tiene de seis a treinta átomos de carbono, $w(B2)$ es de 5 % a 55 %, de manera particularmente preferible, de 6 % a 50 %, y especialmente preferido, de 7 % a 45 %;

15 para los ésteres **B3** de hidroxialquilo de un ácido carboxílico olefinicamente insaturado en donde el grupo alquilo tiene de dos a seis átomos de carbono, $w(B3)$ es de 5 % a 20 %, de manera particularmente preferible, de 7,5 % a 18 %, y especialmente preferido, de 10 % a 16 %.

Todos los intervalos para los diferentes monómeros indicados aquí pueden combinarse, prestando atención a no exceder 100 % para la suma de fracciones de masa.

20 Las fracciones de masa de unidades repetitivas en los polímeros se calculan identificando la unidad repetitiva de un monómero olefinicamente insaturado $-CX^{i1}X^{i2}-CX^{i3}X^{i4}-$ para cada monómero olefinicamente insaturado i que tiene la fórmula general $CX^{i1}X^{i2} = CX^{i3}X^{i4}$, y midiendo el número medio de estas unidades repetitivas en la moléculas de polímero mediante por medio analítico apropiado, en este caso preferiblemente por espectroscopía ^{13}C -NMR, y multiplicando las fracciones numéricas así obtenidas por la masa molar de las unidades repetitivas que son las mismas que las de los monómeros. Cuando se usa una herramienta analítica tal como cromatografía de gases por pirólisis donde la señal es dependiente de la masa, las fracciones de masa pueden calcularse directamente a partir de los resultados analíticos después de una calibración con los monómeros puros o copolímeros de composición conocida.

25 Se ha encontrado que las combinaciones de las realizaciones preferidas para los componentes individuales mencionados en la presente memoria anteriormente conducen a resultados particularmente buenos. Se han obtenido los mejores resultados si una elección particularmente preferida para el componente **A** se ha combinado con elecciones preferidas, o elecciones particularmente preferidas, para uno o para más de los componentes **B1**, **B2** y **B3**.

30 Los procedimientos de polimerización por adición que se usan y pueden usarse para preparar los copolímeros **AB** de la invención son como sigue:

(1) polimerización por radicales en disolución estándar, donde los radicales se generan por descomposición térmica preferiblemente de azocompuestos, persulfatos o peróxidos, por fotólisis preferiblemente de yoduros metálicos, alquilos metálicos o azocompuestos, por radiación ionizante, por formación electrolítica de aniones radicales o cationes radicales, por reacciones redox preferiblemente de peróxido de hidrógeno o peróxidos de hidrógeno de alquilo bajo catálisis con hierro, o usando iniciadores ternarios tales como los basados en un metaloceno, un iniciador tal como un peróxido de acilo, y un ácido dicetocarboxílico.

(2) métodos de polimerización por radicales libres controlada que incluyen

(2 a) polimerización por radicales libres controlada con ésteres xantogénicos como agentes de transferencia, como se describe por ejemplo en la solicitud de patente internacional WO 1998/058974 A1,

45 (2 b) polimerización por radicales libres controlada con ditioésteres como agentes de transferencia, como se describe por ejemplo en la solicitud de patente internacional WO 1998/001478 A1,

(2 c) polimerización por radicales libres controlada con ditiocarbamatos como agentes de transferencia, como se describe por ejemplo en la solicitud de patente internacional WO 1999/031144 A1,

50 (2 d) polimerización por radicales con transferencia de átomos (ATRP), usando catalizadores de metales de transición, como se describe por ejemplo en la solicitud de patente internacional WO 1996/030421 A1 o en Chem. Rev. 2001, 101, 2921.

Los procedimientos de polimerización (2 a) y (2 c) se denominan también polimerizaciones RAFT.

Una ventaja de los monómeros y la composición de los copolímeros **AB** usados para los modificadores de flujo en la presente invención es que puede usarse una polimerización en disolución convencional usando iniciadores azo o peróxido o peroxiéster para preparar estos copolímeros en las especificaciones deseadas, lo que evita la presencia de los componentes que contienen azufre o que generan color de los iniciadores usados en los procedimientos según (2).

La polimerización se ha hecho cargando una disolución del polisiloxano **A** terminado en vinilo en un disolvente de alcohol, preferiblemente isopropanol, y calentando la disolución hasta una temperatura entre 55 °C y 120 °C, preferiblemente a reflujo. Se añadieron dos mezclas al mismo tiempo, comprendiendo una el iniciador de radicales en el mismo disolvente de alcohol, y comprendiendo la otra una mezcla de los monómeros **B1**, **B2** y **B3**, opcionalmente disueltos en el mismo disolvente de alcohol. Cuando la reacción está completa, lo que se comprueba determinando la concentración de monómeros sin reaccionar en la mezcla de reacción, la mezcla de reacción se calienta hasta una temperatura de entre 130 °C y 170 °C, y el disolvente, los monómeros sin reaccionar y los subproductos de la descomposición del iniciador de radicales se retiran por destilación a presión reducida. El copolímero **AB** puede usarse como tal, o puede purificarse por etapas de disolución-precipitación, por extracción, o por métodos cromatográficos, como es habitual.

La masa molar media numérica M_n de los copolímeros **AB** de la invención usados como modificadores de flujo está preferiblemente en el intervalo de 1,5 kg/mol a 6,5 kg/mol, y la masa molar media ponderal M_w está preferiblemente en el intervalo de 2,5 kg/mol a 40 kg/mol, medida por cromatografía de permeación en gel, usando tetrahidrofurano como disolvente, y calibrada con patrones de poliestireno. Tiene que apuntarse que los valores indicados para las masas molares de los copolímeros son solo las masas molares del poliestireno equivalente, y no reflejan el valor real para los copolímeros examinados.

Los copolímeros **AB** según esta invención se usan como modificadores de flujo en formulaciones de revestimiento que comprenden resina aglutinante, disolventes, aditivos, pigmentos y colorantes, etc., incluyendo reticuladores y catalizadores si fuera apropiado, en cantidades relativamente pequeñas, correspondientes a una fracción de masa de copolímero modificador de flujo en la composición de revestimiento, de 0,05 % a 5 %, preferiblemente de 0,1 % a 3 %, y lo más preferiblemente de 0,2 % a 2 %.

Los modificadores de flujo de la invención pueden usarse como disoluciones, como emulsiones acuosas, o en masa, es decir, en forma no diluida, dependiendo de la naturaleza del material de revestimiento y la manera de su aplicación.

En materiales de revestimiento a base de disolvente se prefiere usar modificadores de flujo cuyos disolventes sean similares a los de los materiales de revestimiento en sí. En sistemas de curado por radiación los modificadores de flujo se disuelven preferiblemente en monómeros correspondientes. En materiales de revestimiento en polvo se da preferencia a una forma no diluida del modificador de flujo, en la forma de una mezcla maestra, o a una forma de la misma que se aplica a un material de vehículo pulverulento. Estos modificadores de flujo también pueden incorporarse, como se describe en la solicitud de patente alemana DE-A 195 22 475, en fundidos de cera y convertirse así en formas sólidas de libre fluidez. En suspensiones de polvo acuosas, los modificadores de flujo pueden añadirse en la forma de una emulsión acuosa. Estas emulsiones se preparan de acuerdo con la técnica anterior con la ayuda de emulsionantes.

La invención también se refiere a composiciones de revestimiento que comprenden el modificador de flujo en una fracción de masa, en base a la masa de la composición de revestimiento, de 0,05 % a 5 %, preferiblemente de 0,1 % a 3 %, y lo más preferiblemente de 0,2 % a 2 %.

La invención se ilustra adicionalmente mediante los siguientes ejemplos.

El brillo se midió usando un instrumento micro-TRI-gloss obtenido en BYK Gardner GmbH, de acuerdo con DIN EN ISO 2813.

La medida del barrido de ondas y el DOI se hizo con un instrumento dual de barrido de ondas obtenido en BYK Gardner GmbH, de acuerdo con ASTM E430.

Ejemplos

Ejemplo 1 Polimerización de copolímeros híbridos de silicona/acrílico

Los polímeros se sintetizaron siguiendo siempre el mismo procedimiento descrito a continuación. La composición de los polímeros se varió según la tabla 1 a continuación.

Un reactor de vidrio que tenía un volumen de 500 ml, equipado con condensador de reflujo, agitador y dos embudos de adición se cargó con 75 g de isopropanol y la masa de divinil-polisiloxano indicada en la Tabla 1. El contenido se calentó a reflujo (83 °C), y se añadió una mezcla de per-2-etilhexanoato de t-amilo en isopropanol, así como una mezcla de los monómeros acrilato de etilo, acrilato de 2-etilhexilo y acrilato de hidroxietilo gradualmente a lo largo de cinco horas. Después la reacción se llevó a completación manteniendo la mezcla a 83 °C durante una hora más, y

finalmente, los monómeros residuales, el disolvente y los subproductos de la descomposición del iniciador de radicales se retiraron por destilación a presión reducida a 160 °C.

Tabla 1 Composición de monómeros para los copolímeros P1 a P6

	P1	P2	P3	P4	P5	P6 (Ejemplo comp.)
per(2-etilhexanoato) de terc-amilo	4,3 g	4,1 g	4,5 g	4,5 g	3,5 g	3,8 g
acrilato de 2-etilhexilo	7,3 g	40,0 g	8,5 g	40,0 g	9,5 g	23,6 g
acrilato de etilo	70,0 g	43,9 g	70,0 g	38,5 g	70,0 g	60,5 g
acrilato de hidroxietilo	15,0 g	10,1 g	15,0 g	15,0 g	15,0 g	7,3 g
divinilpolidimetilsiloxano 1000 ⁽¹⁾	3,4 g	2,0 g	2,0 g			4,8 g
divinilpolidimetilsiloxano 4000 ⁽²⁾					2,0 g	
divinilpolidimetilsiloxano 6000 ⁽³⁾				2,0 g		
Los divinilpolisiloxanos usados son según la Fórmula I, con una masa molar media ponderal de 1 kg/mol (1), 4 kg/mol (2) o 6 kg/mol (3)						

5 Ejemplo 2 Composiciones de revestimiento de capa transparente de dos paquetes

Se han preparado composiciones de revestimiento de capa transparente de dos paquetes, donde para la parte (a), para cada uno de CC0 a CCR, 76,05 g de una disolución de una resina acrílica de alto contenido en sólidos que tenía un valor de hidroxilo de 140 mg/g en acetato de butilo, con una fracción de masa de resina de 75 %, se diluyeron con 6,73 g de cada uno de xileno, de acetato de metoxipropilo y de acetato de butilo adicional, junto con los siguientes aditivos:

0,51 g de un estabilizador a la luz de amina impedida (Tinuvin® 292, BASF SE), 1,48 g de un estabilizador a la luz de benzotriazol (Tinuvin® 1130, BASF SE),

se completaron con adiciones de modificadores de flujo como sigue, para

parte (a) de CC0 (no modificada):

sin adición

parte (a) de CC1: 0,65 g del copolímero P1 del ejemplo 1,

parte (a) de CC2: 0,65 g del copolímero P2 del ejemplo 1,

parte (a) de CC3: 0,65 g del copolímero P3 del ejemplo 1,

parte (a) de CC4: 0,65 g del copolímero P4 del ejemplo 1,

parte (a) de CC5: 0,65 g del copolímero P5 del ejemplo 1,

parte (a) de CC6: 0,65 g del copolímero P6 del ejemplo 1,

parte (a) de CCR (referencia) 0,17 g de un aditivo de nivelación comercial basado en un polisiloxano modificado con poliéter (Additol® VXL 4930, Allnex Austria GmbH), 0,11 g de un aditivo nivelador de un copolímero acrílico comercial que tenía un valor de hidroxilo de 40 mg/g (Modaflow® 9200, Allnex Austria GmbH),

15 con la adición final de 1,48 g de una disolución de dilaurato de dibutilestaño en xileno con una fracción de masa de la sal de estaño de 1 % (Metatin® 712, The DOW Chemical Company), y 0,1 g de dietiletanolamina a cada una de las porciones (a).

20 Para la composición reticuladora usada para lo mismo (parte (b)), se prepararon ocho mezclas, cada una a partir de 28,18 g de un trímero de diisocianato de hexametileno que tenía una fracción de masa de grupos isocianato de 22 % (Desmodur® N 3300, Bayer Material Science), 10,75 g de acetato de butilo, 2,69 g de un disolvente aromático que comprendía compuestos aromáticos C₇ a C₁₀ que tenían un intervalo de ebullición de 150 °C a 180 °C (Disolvente Nafta H), y 0,1 g de mezcla de isómeros de xileno.

Las composiciones (a) y las composiciones (b) se mezclaron por separado en un mezclador de tamaño de

laboratorio a 6.000 min⁻¹ durante treinta minutos.

Ejemplo 3 Preparación de paneles de ensayo

5 Se han frotado con isopropanol paneles de acero limpiados, justo antes de la aplicación por pulverización. Después se ha ajustado una capa base negra estándar a base de disolvente de un solo paquete para reacadado por pulverización automática, a un tiempo de eflujo de 15 s (copa DIN-4) añadiendo disolventes apropiados, y se aplicó a una mitad del área de cada uno de los paneles de acero limpiados por aplicación con pulverizador a 23 °C y 50 % de humedad relativa. Los paneles se secaron durante veinticuatro horas a 23 °C y 50 % de humedad relativa. El espesor de la película seca resultante fue aproximadamente 10 µm.

10 Se mezclaron las capas transparentes CC0 a CC6, así como la capa transparente CCR de referencia, todas del ejemplo 2, añadiendo una porción de cada uno del componente (b) a cada uno de los diferentes componentes (a) en las cantidades detalladas en el ejemplo 2, y la viscosidad se ajustó a 16 s (copa DIN-4) añadiendo acetato de butilo. Después se aplicaron las capas transparentes CC0 a CCR al área entera de los paneles de acero cubiertos con la capa base mediante un sistema de pulverización automática a 23 °C y 50 % de humedad relativa consiguiendo un espesor de película seca constante de 45 µm. Los paneles revestidos se trataron con evaporación rápida durante 30 minutos y después se colocaron en una estufa durante 30 minutos a 80 °C para un secado forzado y se almacenaron adicionalmente a 23 °C y 50 % de humedad relativa durante cinco días.

20 Después se aplicó un segundo revestimiento de capa transparente a los paneles revestidos por colado a un espesor de película húmeda de 150 µm. Este segundo revestimiento de capa transparente fue similar al primero, con la excepción de que los disolventes del componente (b) se han dejado fuera de la formulación. Después del colado, los paneles se trataron con evaporación rápida durante treinta minutos a 23 °C y 50 % de humedad relativa, seguido de un curado a 80 °C en una estufa. Inmediatamente después de este curado, se realizó el primer conjunto de determinaciones de corte cruzado. Este ensayo se repitió después de un día y después de ocho días de almacenamiento a 23 °C y 50 % de humedad relativa.

Ejemplo 4 Ensayo de calidad

25 La apariencia (barrido de ondas, DOI: Nitidez De Imagen, brillo) de la capa de revestimiento transparente (CC) en la capa base (BC) para todos los paneles revestidos, así como los resultados de los cortes cruzados (adhesión intercapas) se dan en las tablas 2 y 3:

Tabla 2: Barrido de ondas, DOI, Brillo

Capa transparente	Barrido de ondas CC en BC			Brillo CC en BC		
	Onda larga	Onda corta	DOI	20°	60°	85°
CC0	64,1	49,6	65,9	59,70	82,50	89,10
CC1	9,1	1,3	96,5	88,30	93,50	99,00
CC2	25,9	34,2	86,50	89,40	94,10	99,30
CC3	8,3	4,1	96,60	87,50	92,90	99,20
CC4	13,2	29,6	88,5	89,60	93,90	98,40
CC5	26,0	10,0	95,7	88,40	93,80	99,30
CC6	27,1	29,6	85,9	88,10	94,10	98,80
CCR	38,3	30,8	88,4	88,30	93,90	99,30

30 La onda larga y la onda corta se califican ambas en una escala de 0 (mejor) a 100 (peor), DOI se califica en una escala de 100 (mejor, como un espejo perfecto) a 0 (peor, difusor perfecto). El brillo también se califica en una escala de 100 (mejor) a 0 (peor).

La mejor combinación de valores se obtuvo para las capas transparentes CC1 y CC3.

Tabla 3: Corte cruzado, adhesión

	BC/CC	CC/CC
	después de 8 d	después de 8 d
CC0	0	0
CC1	0	0
CC2	0	1
CC3	0	0
CC4	0	1
CC5	0	0
CC6	0	5
CCR	0	1

5 El ensayo del corte cruzado se realizó de acuerdo con el ASTM D 3359, método A, donde "5" significa: más que 65 % del área de pintura es retirada, "4" significa que entre 35 % y 65 % del área de la pintura es retirada, y "0" significa que 0 % del área es retirada tirando de la cinta adhesiva.

Las capas transparentes CC1, CC3 y CC5 muestran los mejores resultados. Es esencial que se obtenga un buen resultado tanto en el ensayo del corte cruzado (que significa buena adhesión intercapas) como en la calidad superficial (alto brillo, baja ondulación) con el mismo aditivo de nivelación. Esto se ha obtenido con los copolímeros **AB** de la presente invención.

REIVINDICACIONES

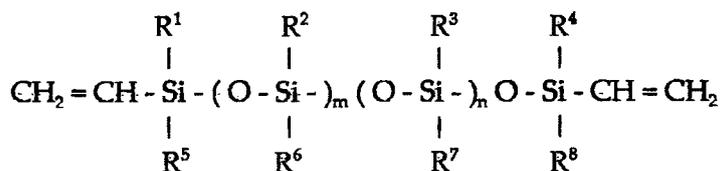
1. Copolímeros **AB** que comprenden restos derivados de

- polisiloxanos **A** terminados en vinilo con más que un grupo vinilo enlazado al polisiloxano, y
- 5 - restos derivados de dos o más ésteres **B** de alquilo de un ácido carboxílico olefinicamente insaturado, en donde se usan al menos dos ésteres de alquilo diferentes, denominándose el primero éster **B1** de alquilo, y denominándose el segundo éster **B2** de alquilo; en donde el grupo alquilo del primer éster **B1** de alquilo de un ácido carboxílico olefinicamente insaturado tiene de uno a cinco átomos de carbono, y en donde el grupo alquilo del segundo éster **B2** de alquilo de un ácido carboxílico olefinicamente insaturado tiene de seis a treinta átomos de carbono, y
- 10 - restos derivados de al menos un éster **B3** de hidroxialquilo de un ácido carboxílico olefinicamente insaturado, teniendo el éster **B3** al menos un grupo hidroxilo en el grupo alquilo, y de dos a seis átomos de carbono en el grupo alquilo,

en donde en los copolímeros **AB**, las fracciones de masa *w* de unidades repetitivas derivadas de los monómeros, determinadas como se describe en la descripción, son como sigue:

- 15 para los polisiloxanos **A** terminados en divinilo, *w*(A) es de 0,5 % a 4,5 %;
- para los ésteres **B1** de alquilo, *w*(B1) es de 30 % a 85 %;
- para los ésteres **B2** de alquilo, *w*(B2) es de 5 % a 55 %;
- para los ésteres **B3** de hidroxialquilo, *w*(B3) es de 5 % a 20 %.

20 2. Los copolímeros **AB** de la reivindicación 1, en donde los polisiloxanos **A** terminados en vinilo tienen dos grupos vinilo terminales, y obedecen a la fórmula I



Fórmula I

25 donde R¹ a R⁸ se seleccionan, independientemente unos de otros, del grupo que consiste en grupos alquilo que tienen de uno a ocho átomos de carbono, grupos arilo seleccionados del grupo que consiste en fenilo y alquilfenilo, teniendo este último de uno a nueve átomos de carbono en el grupo alquilo, grupos haloalquilo que tienen de uno a seis átomos de carbono donde al menos uno de los átomos de hidrógeno de los grupos alquilo está reemplazado por un átomo de halógeno seleccionado del grupo que consiste en F y Cl; y en donde los números *m* y *n* son, independientemente el uno del otro, cero, o un número entero de 1 a 90, en donde la suma *m+n* de *m* y *n* debe ser al menos 6, y no más que 100.

30 3. Los copolímeros **AB** de la reivindicación 2, en donde R¹, R⁴, R⁵ y R⁸ son metilo, R² y R⁶ son ambos metilo, y R³ y R⁷ son ambos etilo o fenilo, o son diferentes, y R³ es metilo, mientras que R⁷ es 1,1,1-trifluorprop-3-ilo.

4. Los copolímeros **AB** de la reivindicación 3, en donde *n* = 0.

5. Los copolímeros **AB** de la reivindicación 4, en donde el valor para *m* se elige para que la masa molar media numérica del divinilpolisiloxano **A** sea de 500 g/mol a 7.000 g/mol.

35 6. Los copolímeros **AB** de cualquier reivindicación precedente, en donde en los ésteres **B1** de alquilo, el grupo alquilo que tiene de uno a cinco átomos de carbono se selecciona del grupo que consiste en metilo, etilo, n-propilo, iso-propilo, n-butilo, iso-butilo, sec-butilo, terc-butilo, n-pentilo, sec-pentilo y terc-pentilo.

7. Los copolímeros **AB** de la reivindicación 6, en donde los ésteres **B1** de alquilo se seleccionan del grupo que consiste en acrilato de etilo y acrilato de n-butilo.

40 8. Los copolímeros **AB** de cualquier reivindicación precedente, en donde en los ésteres **B2** de alquilo, el grupo alquilo que tiene de seis a treinta átomos de carbono se selecciona del grupo que consiste en n-hexilo, n-eptilo, n-octilo, 2-etilhexilo, n-nonilo, 2-nonilo, dodecilo, tridecilo, pentadecilo y octadecilo, incluyendo los isómeros lineales y ramificados de dichos grupos alquilo.

9. Los copolímeros **AB** de la reivindicación 8, en donde los ésteres **B2** de alquilo se seleccionan del grupo que consiste en acrilato de hexilo y acrilato de 2-etilhexilo.

- 5 10. Los copolímeros **AB** de cualquier reivindicación precedente, en donde los ésteres **B3** de hidroxialquilo tienen al menos un grupo hidroxilo en el grupo alquilo, y de dos a seis átomos de carbono en el grupo alquilo, y se seleccionan del grupo que consiste en (met)-acrilato de hidroxietilo, (met)-acrilato de hidroxipropilo, incluyendo el éster de 3-hidroxipropilo, y la mezcla de isómeros de (met)-acrilato de 2-hidroxi-1-propilo y (met)-acrilato de 1-hidroxi-2-propilo.
11. Los copolímeros **AB** de la reivindicación 10, en donde los ésteres **B3** de hidroxialquilo se seleccionan del grupo que consiste en acrilato de hidroxietilo y la mezcla de isómeros de (met)-acrilato de 2-hidroxi-1-propilo y (met)-acrilato de 1-hidroxi-2-propilo.
- 10 12. Los copolímeros **AB** de cualquier reivindicación precedente, que comprenden las siguientes fracciones de masa w de unidades repetitivas derivadas de los monómeros:
- para los polisiloxanos **A** terminados en divinilo, $w(A)$ es de 1,0 % a 4,2 %;
 - para los ésteres **B1** de alquilo, $w(B1)$ es de 35 % a 80 %;
 - para los ésteres **B2** de alquilo, $w(B2)$ es de 6 % a 50 %;
 - para los ésteres **B3** de hidroxialquilo, $w(B3)$ es de 7,5 % a 18 %.
- 15 13. Los copolímeros **AB** de cualquier reivindicación precedente, que tienen una masa molar media numérica M_n de 1,5 kg/mol a 6 kg/mol, y una masa molar media ponderal M_w de 2,5 kg/mol a 40 kg/mol, donde los valores numéricos son los equivalentes de poliestireno medidos por GPC.
- 20 14. Un uso de los copolímeros **AB** de la reivindicación 1 como modificador de flujo para composiciones de revestimiento que comprenden al menos una resina aglutinante, y opcionalmente, uno o más de disolventes, aditivos, pigmentos, colorantes, reticuladores y catalizadores, en donde el copolímero **AB** está presente en la composición de revestimiento en una fracción de masa de 0,05 % a 5 %.
15. Composiciones de revestimiento que comprenden los copolímeros **AB** de la reivindicación 1.