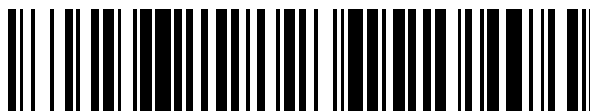


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 750 610**

51 Int. Cl.:

C08F 220/06 (2006.01)
C09D 4/06 (2006.01)
C08F 220/32 (2006.01)
C08F 230/08 (2006.01)
C09D 133/14 (2006.01)
C08L 33/14 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **09.07.2015** **PCT/US2015/039667**

87 Fecha y número de publicación internacional: **14.01.2016** **WO16007702**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **09.07.2015** **E 15747621 (9)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **11.09.2019** **EP 3166983**

54 Título: **Composiciones filmógenas aptas para curado y método de mitigación de la acumulación de suciedad en un sustrato**

30 Prioridad:

09.07.2014 US 201414326820

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

26.03.2020

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

SWARUP, SHANTI y
POLK, W. DAVID

74 Agente/Representante:

VALLEJO LÓPEZ, Juan Pedro

ES 2 750 610 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 aptas para curado y método de mitigación de la acumulación de suciedad en un sustrato

5 Campo de la invención

La presente invención de acuerdo con las reivindicaciones 1 a 15 se refiere a sustratos revestidos con composiciones filmógenas aptas para curado y métodos de mitigación de la acumulación de suciedad sobre sustratos.

10 Antecedentes de la invención

La limpieza sencilla de superficies revestidas es un punto de venta significativo para muchas industrias, tanto en mercados de consumidores como industriales. La eliminación sencilla de suciedad y prevención de acumulación de suciedad son propiedades 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 venir provocado por una reacción química del contaminante con la superficie revestida tal como mediante ataque químico o puede implicar la retirada física de parte o la totalidad del revestimiento del sustrato (es decir, "fallo cohesivo") tras la retirada del contaminante durante la limpieza. El fallo cohesivo puede implicar una retirada incompleta del contaminante de la superficie revestida durante su limpieza.

Sería deseable proporcionar composiciones de revestimiento que puedan usarse en métodos de mitigación de la acumulación de suciedad sobre un sustrato para evitar tal daño a los revestimientos.

25 Sumario de la invención

La presente invención va destinada a composiciones filmógenas aptas para curado que comprenden (a) un polímero filmógeno que comprende grupos funcionales epoxi reactivos; (b) un agente de curado que comprende grupos funcionales de ácido reactivos con los grupos funcionales reactivos en (a); y (c) un componente de polímero acrílico que comprende: (i) grupos funcionales epoxi; y (ii) grupos funcionales de polidialquilsiloxano. Los componentes (a), (b) y (c) son distintos entre sí. La presente invención va destinada a sustratos revestidos que comprenden la composición filmógena curable aplicada a al menos una superficie de los sustratos.

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

40 Descripción detallada de la invención

A diferencia de cualesquiera otros ejemplos operativos, o donde se indique lo contrario, se comprende que todos los números que expresan cantidades de ingredientes, condiciones de reacción y otros que se usan en la memoria descriptiva y reivindicaciones se comprenden como modificados en todos los casos por el término "aproximadamente". En consecuencia, 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. Como mínimo, y no en un intento de limitar la aplicación de la doctrina de los equivalentes al alcance de las reivindicaciones, cada parámetro numérico debe interpretarse al menos a la luz del número de dígitos significativos presentados 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 típica que se encuentra en sus respectivas mediciones de ensayo.

También, 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 tienen un valor mínimo igual a o mayor que 1 y un valor máximo igual a o menor que 10.

Como se usan en la presente memoria descriptiva y las reivindicaciones adjuntas, los artículos "un," "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 "curable", tal y como se usa por ejemplo en conexión con una composición curable, significa que la composición indicada es polimerizable o reticulable a través de los grupos funcionales, por ejemplo, por un medio que incluye, pero sin limitación, exposición térmica (incluyendo curado a temperatura ambiente) y/o catalítica.

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

El término "reactivo" se refiere a un grupo funcional capaz de experimentar una reacción química consigo 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.

Por "polímero" se entiende un polímero que incluye homopolímeros y copolímeros, y oligómeros. Por "material de composite" se entiende una combinación de dos o más materiales diferentes.

La expresión "(met)acrilato" se entiende que abarca estructuras moleculares de acrilato y/o metacrilato donde existan.

Las composiciones filmógenas aptas para curado de la presente invención comprenden (a) un polímero filmógeno que comprenden grupos funcionales epoxi reactivos; (b) un agente de curado que comprende grupos funcionales de ácido reactivos con los grupos funcionales reactivos en (a); y (c) un componente de polímero acrílico que comprende: (i) grupos funcionales epoxi; y (ii) grupos funcionales de polidialquilsiloxano.

El polímero filmógeno (a) que comprende grupos funcionales epoxi reactivos puede comprender un polímero acrílico. Los polímeros acrílicos apropiados incluyen copolímeros de uno o más ésteres alquílicos de ácido acrílico o ácido metacrílico, con frecuencia, 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 alquílico. 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 copolimerizables adecuados incluyen compuestos aromáticos vinílicos tales como estireno y vinil tolueno; nitrilos tales como acrilonitrilo y metacrilonitrilo; haluros de vinilo y vinilideno tales como cloruro de vinilo y fluoruro de vinilideno y ésteres vinílicos tales como acetato de vinilo.

El copolímero acrílico puede incluir grupos funcionales hidroxílicos, que con frecuencia se incorporan en el polímero incluyendo uno o más monómeros funcionales de hidroxilo en los reaccionantes usados para producir el copolímero. Los monómeros funcionales hidroxílicos útiles incluyen acrilatos de hidroxialquilo y metacrilatos, que normalmente tienen de 2 a 4 átomos de carbono en el grupo hidroxialquilo, tales como acrilato de hidroxietilo, acrilato de hidroxipropilo, acrilato de 4-hidroxibutilo, aductos funcionales hidroxilo de caprolactona y acrilatos de hidroxialquilo, y metacrilatos correspondientes, así como también monómeros funcionales de beta-hidroxilo ésteres. El polímero acrílico también se puede preparar con N-(alcoximetil)acrilamidas y N-(alcoximetil)metacrilamidas.

Los monómeros con funcionalidad epoxi, etilénicamente insaturados útiles usados para preparar el polímero filmógeno (a) incluyen, pero sin limitación, acrilato de glicidilo, metacrilato de glicidilo, alil glicidil éter, metalil glicidil éter, aductos 1:1 (molar) de monoisocianatos etilénicamente insaturados con monoepóxidos hidroxilo funcionales tales como glicidol y ésteres glicidílicos de poli(ácidos carboxílicos) polimerizables tales como ácido maleico. De la manera más frecuente, se usan acrilato de glicidilo y metacrilato de glicidilo. El monómero etilénicamente insaturado que contiene grupo epoxi se usa preferentemente en cantidades de aproximadamente 20 a 90, más preferentemente de un 30 a un 70 por ciento en peso de los monómeros totales usados en la preparación del polímero filmógeno acrílico que contiene epoxi (a).

Generalmente, se puede usar cualquier método de producción de dichos polímeros, que resulte conocido para los expertos en la técnica, que utilice cantidades de monómeros reconocidas en la técnica.

- El polímero filmógeno (a) que comprende grupos funcionales epoxi reactivos puede comprender alternativamente poli(éteres glicídicos) de polioles cíclicos. Estos poliepóxidos se pueden preparar por medio de eterificación de poli(fenoles hídricos) con una epi-halohidrina o dihalohidrina tal como epiclorhidrina o diclorohidrina en presencia de un álcali. Los ejemplos no limitantes de poli(fenoles hídricos) incluyen 2,2-bis-(4-hidroxifenil)propano (Bisfenol A), 1,1-bis-(4-hidroxifenil)etano, 2-metil-1,1-bis-(4-hidroxifenil)propano, 2,2-(4-hidrox-3-butilfenil)terciario)propano y bis-(2-hidroxinaf-til)metano.
- Además de los poli(fenoles hídricos), se pueden usar otros polioles cíclicos para preparar los poli(éteres glicídicos). Los ejemplos de dichos polioles cíclicos incluyen polioles alicíclicos, tales como polioles cicloalifáticos, por ejemplo 1,2-ciclohexanodiol, 1,4-ciclohexanodiol, 1,2-bis-(hidroximetil)ciclohexano, 1,3-bis-(hidroximetil)ciclohexano y Bisfenol A hidrogenado.
- Los poliepóxidos pueden someterse a prolongación de cadena con un material que contiene un poli(grupo hidroxílico). Los ejemplos incluyen un poliol de bajo peso molecular (simple) tal como neopentil glicol, o un poliol polimérico tal como un poli(poliol de éter) o un poli(poliol de éster). Normalmente, un poliepóxido con prolongación de cadena se prepara como se muestra a continuación: el material que contiene el grupo hidroxilo y el poliepóxido se hacen reaccionar en forma pura o en presencia de un disolvente orgánico tal como una cetona, incluyendo isobutil metil cetona y amil metil cetona, aromáticos tales como tolueno y xileno, y éteres de glicol tales como dimetil éter o dietilenglicol. Normalmente, la reacción se lleva a cabo a una temperatura de aproximadamente 80 °C a 160 °C durante aproximadamente 30 a 180 minutos hasta que se obtiene el producto de reacción resinoso que contiene grupo epoxi.
- Los poli(polioles de éter) para prolongación de cadena del poliepóxido se pueden formar mediante reacción de un poliol cíclico tal como los listados anteriormente con un óxido de etileno u opcionalmente con un óxido de etileno y un óxido de alquileo que tiene de 3 a 4 átomos de carbono en la cadena alquílica. Óxido de 1,2-propileno, óxido de 1-metil-1,2-propileno, óxido de 1,2-butileno, monoepóxido de butadieno, epiclorhidrina, glicidol, óxido de ciclohexano y óxido de estireno son todos óxidos de alquileo apropiados.
- Los poli(polioles de éster) para prolongación de cadena se pueden preparar por medio de poliesterificación de poli(ácidos carboxílicos) orgánicos o anhídridos de los mismos con polioles orgánicos que contienen hidroxilos primarios. Normalmente, los poli(ácidos carboxílicos) y polioles son dioles y ácidos dibásicos alifáticos o aromáticos.
- Los dioles que normalmente se emplean en la preparación del poliéster incluyen alquileo glicol, tales como etilenglicol y butilenglicol, neopentil glicol y otros glicoles tales como ciclohexanodimetanol.
- El componente de ácido del poliéster pueden ser ácidos carboxílicos monoméricos o anhídridos que tienen de 2 a 18 átomos de carbono por molécula. Entre los ácidos que son útiles son ácido ftálico, ácido isoftálico, ácido tereftálico, ácido tetrahidroftálico, ácido hexahidroftálico, ácido adipico, ácido azelaico, ácido sebáico, ácido maleico, ácido glutárico, ácido cloréndico, ácido tetracloro-ftálico y similares. Cuando los ácidos se refieren a los anteriores, se comprende que los anhídridos de esos ácidos que forman anhídridos se pueden usar en lugar del ácido.
- Además de los poli(polioles de éster) formados a partir de los ácidos de polioles, también se pueden emplear poliésteres de lactona. Estos productos se forman a partir de la reacción de lactona tal como epsilon-caprolactona con un poliol.
- Otros poliepóxidos apropiados útiles como polímero filmógeno (a) se pueden producir de forma similar a partir de resinas de Novolaca o polifenoles similares.
- El polímero filmógeno (a) que comprende grupos funcionales epoxi reactivos puede comprender alternativamente un poliéster o poliuretano. Los polímeros de poliéster se pueden preparar de forma conocida por medio de condensación de poli(alcoholes hídricos) y poli(ácidos carboxílicos). Los poli(alcoholes hídricos) adecuados incluyen, pero sin limitación, etilenglicol, propilenglicol, butilenglicol, 1,6-hexilenglicol, neopentil glicol, dietilenglicol, glicerol, trimetilol propano y pentaeritritol. Los poli(ácidos carboxílicos) adecuados incluyen, pero sin limitación, ácido succínico, ácido adipico, ácido azelaico, ácido sebáico, ácido maleico, ácido fumárico, ácido ftálico, ácido tetrahidroftálico, ácido hexahidroftálico y ácido trimellítico. Además de los poli(ácidos carboxílicos) mencionados anteriormente, se pueden usar equivalentes funcionales de los ácidos tales como anhídridos donde existen o se pueden usar ésteres alquílicos inferiores de los ácidos tales como ésteres metílicos.
- Los poliuretanos también se pueden usar como polímero filmógeno (a) en la composición filmógena de la presente invención. Entre los poliuretanos que se pueden usar están los polioles poliméricos que generalmente se preparan haciendo reaccionar los poli(polioles de éster) o polioles acrílicos con un poliisocianato de forma que la relación equivalente de OH/NCO sea mayor que 1:1, para que los grupos hidroxilo libres estén presentes en el producto. El poliisocianato orgánico que se usa para preparar el poli(poliol de uretano) puede ser un poliisocianato aromático o alifático o una mezcla de los dos. Se prefieren diisocianatos, aunque se pueden usar poliisocianatos superiores en lugar de, o en combinación con, los diisocianatos. Los ejemplos de diisocianatos aromáticos adecuados son

diisocianato de 4,4'-difenilmetano y diisocianato de tolueno. Los ejemplos de diisocianatos alifáticos adecuados son diisocianatos alifáticos de cadena lineal tales como diisocianato de 1,6-hexametileno. También, se pueden emplear los diisocianatos cicloalifáticos. Los ejemplos incluyen diisocianato de isoforona y 4,4'-metilen-bis-(isocianato de ciclohexilo). Los ejemplos de poliisocianatos superiores adecuados son triisocianato de 1,2,4-benceno e isocianato de polimetilen polifenilo. Como en el caso de los poliésteres, los poliuretanos se pueden preparar con grupos de ácido carboxílico que no han reaccionado, que tras neutralización con bases tales como aminas permiten la dispersión en un medio acuoso.

Los grupos funcionales epoxi se pueden incorporar en el poliuretano o poliéster por medio de métodos bien conocidos en la técnica. Por ejemplo, los grupos epóxido se pueden incorporar mediante reacción de los grupos hidroxilo sobre el poliuretano o poliéster con una epihalohidrina o dihalohidrina tal como epiclorhidrina o diclorohidrina en presencia de un álcali.

El polímero formador de película (a) que comprende grupos funcionales epoxi reactivos está normalmente presente en la composición filmógena en una cantidad de un 10 a un 90, normalmente de un 25 a un 75 por ciento en peso, tal como de un 30 a un 65 por ciento en peso, frecuentemente de un 45 a un 60 por ciento en peso, basado en el peso total de los sólidos de resina de la composición filmógena curable.

La composición filmógena curable de la presente invención además comprende (b) un agente de curado (reticulación) que comprende grupos funcionales de ácido, tales como poli(ácidos carboxílicos). Los grupos funcionales de ácido son reactivos con los grupos funcionales epoxi en (a).

Los ejemplos de poli(ácidos carboxílicos) apropiados incluyen ácido adípico, succínico, sebácico, azelaico y dodecanodioico. Otros agentes de reticulación de poliácido apropiados incluyen polímeros que contienen grupos de ácido como se describe a continuación.

El agente de curado (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 ácidos múltiples.

En realizaciones particulares, el agente de curado de poliácido es un material con terminación de carboxilo que tiene al menos dos grupos carboxilo por molécula. Entre los agentes de curado de poliácido que se pueden usar incluyen polímeros que contienen un grupo de ácido carboxílico tal como polímeros acrílicos, poliésteres y poliuretanos; oligómeros tales como oligómeros y monómeros que contienen un grupo de éster. Normalmente, el agente de curado de poliácido tiene un T_g menor que 30 °C. Dichos materiales de bajo T_g permiten la formación de composición líquidas de alto contenido en sólidos. Los materiales de T_g elevado requieren el uso de más disolvente.

Cuando el agente de curado de poliácido es un polímero acrílico, se pueden usar copolímeros de (i) un monómero etilénicamente insaturado que contienen al menos un ácido carboxílico y (ii) un monómero etilénicamente insaturado diferente que está libre de grupos de ácido carboxílico. Para resultar apropiados en la presente memoria, el polímero acrílico normalmente tiene un número de ácido de 30 a 150, con frecuencia de 60 a 120.

Los ejemplos de monómeros reactivos con epoxi (i) son ácido acrílico, ácido metacrílico, ácido maleico y ésteres parciales de ácido maleico. Los otros componentes monoméricos (ii) pueden ser estireno, alquil estirenos inferiores alfa-sustituídos tales como alfametil estireno, ésteres alquílicos de ácidos acrílicos y metacrílicos, especialmente los ésteres alquílicos inferiores de los mismos, por ejemplo, metacrilato de metilo, acrilato de etilo y metilo, y mezclas de estos materiales. Las cantidades relativas de monómeros (i) y (ii) en el copolímero puede variar pero, en cualquier caso, el copolímero debe comprender cantidades suficientes de monómeros (i) y (ii) para proporcionar un número de ácido dentro de los límites indicados con anterioridad.

El copolímero acrílico se puede preparar de forma convencional, por ejemplo mediante calentamiento de monómeros (i) y (ii) a temperaturas elevadas, normalmente del orden de 90 a 140 °C, con frecuencia de 115 a 125 °C. Esta polimerización se puede llevar a cabo en masa o en disolución usando disolventes convencionales como hidrocarburos aromáticos, normalmente benceno, tolueno y xileno, o alcoholes (por ejemplo, alcohol butílico o éteres monoalquílicos de etilen glicol) y similares.

Normalmente, la polimerización se lleva a cabo en presencia de un catalizador de polimerización, normalmente, peróxidos tales como peróxido de benzoílo, peróxido de di-butiloterciario, peróxido de di-cumilo y peróxido de metil-etilo u otros catalizadores de tipo radical libre.

De la manera más frecuente, el polímero acrílico que contiene grupo de ácido carboxílico tiene un peso molecular relativamente bajo. Estos productos no tienen forma de gel y normalmente tiene pesos moleculares promedios expresados en número tal y como se determina por medio de cromatografía de permeabilidad de gel usando un patrón de poliestireno de aproximadamente 500 a 5000, preferentemente de 700 a 3000. Los productos de reacción preferidos también tienen una distribución de peso molecular uniforme que queda evidenciada por los valores de polidispersidad que son preferentemente menores que 4, más preferentemente de 2 a 3. El valor de polidispersidad

es la relación de peso molecular promedio expresado en peso con respecto al peso molecular promedio expresado en número, determinándose cada uno de ellos por medio de cromatografía de permeabilidad de gel usando un patrón de poliestireno como se ha descrito con anterioridad.

- 5 Además de los polímeros acrílicos que contienen un grupo ácido, se pueden usar poliésteres que contienen grupo ácido como agente de curado (b). Dichos poliésteres se pueden formar haciendo reaccionar un poliol con un poli(ácido carboxílico) en exceso o anhídrido.

- 10 Con respecto al poli(ácido carboxílico)-poliol o anhídrido de poli(ácido carboxílico), se pueden usar diversos polioles incluyendo etilen glicol, neopentil glicol, glicerol, pentaeritritol, trimetilolpropano y similares. También, se pueden usar polioles que contienen un grupo ácido tales como ácido dimetilolpropiónico.

- 15 Se pueden emplear diversos poli(ácidos carboxílicos) incluyendo ácidos dicarboxílicos tales como ácido ftálico, ácido tetrahidrofáltico, ácido hexahidrofáltico, ácido maleico, ácido itacónico, ácido adípico, ácido sebácico y similares. También se pueden usar anhídridos de poli(ácidos carboxílicos) donde existan.

- 20 La preparación de poliésteres que contienen grupo ácido se conoce bien en la técnica y normalmente implica la preparación de un disolvente orgánico con ingredientes que contienen grupos ácido suficientes para formar un material que contiene grupo ácido al finalizar la reacción. Se emplea un exceso suficiente del componente de ácido en la formación de los polímeros para proporcionar un valor de ácido de 10 a 120 con un valor de ácido preferido de 30 a 60.

- 25 Además de los poliésteres que contienen grupo ácido, se pueden usar oligómeros que contienen grupo éster. Los ejemplos incluyen semiésteres formados a partir de la reacción de polioles y 1,2-anhídridos de ácido. Los semiésteres son particularmente apropiados ya que son de peso molecular relativamente bajo y son bastante reactivos con funcionalidad epoxi, permitiendo la formulación de composiciones fluidas de elevado contenido en sólidos al tiempo que se mantiene las propiedades excelentes tales como brillo y distinción de imagen.

- 30 El semiéster se obtiene por medio de reacción entre un poliol y un 1,2-anhídrido de ácido en condiciones suficientes para la apertura de anillo del anhídrido que forma el semiéster sin que tenga lugar sustancialmente poliesterificación. Dichos productos de reacción son de peso molecular relativamente bajo con distribuciones de peso molecular estrecho y proporcionan contenidos orgánicos volátiles inferiores en la composición de revestimiento aunque todavía proporcionan propiedades excelentes en el revestimiento resultante. Por ocurrir sustancialmente sin poliesterificación se entiende que los grupos carboxilo del anhídrido no se esterifican por medio del poliol de manera recurrente. Por
35 esto se entiende que se forma menos de un 10, preferentemente menos de un 5 por ciento en peso.

- 40 El 1,2-anhídrido de ácido y el poliol se ponen en contacto juntos normalmente por medio de mezcla de los dos ingredientes juntos en un recipiente de reacción. Preferentemente, la reacción se lleva a cabo en presencia de una atmósfera inerte tal como nitrógeno y en presencia de un disolvente para disolver los ingredientes sólidos y/o rebajar la viscosidad de la mezcla de reacción. Los ejemplos de disolvente apropiados son materiales de alto punto de ebullición e incluyen, por ejemplo, cetonas tales como amil metil cetona, diisobutil cetona, metil isobutil cetona; hidrocarburos aromáticos tales como tolueno y xileno; así como también otros disolventes orgánicos tales como dimetil formamida y N-metil-pirrolidona.

- 45 Para la reacción deseada de apertura de anillo y la formación de semi-ésteres, se usa un anhídrido 1,2-dicarboxílico. La reacción de un poliol con un ácido carboxílico en lugar de un anhídrido requeriría la esterificación por medio de condensación eliminando agua que debería ser eliminada por medio de destilación. En estas condiciones, esto favorecería la poliesterificación no deseada. También, la temperatura de reacción es preferentemente baja, es decir, no mayor que 135 °C, preferentemente menor que 120 °C, y normalmente dentro del intervalo de 70-135 °C, preferentemente de 90-120 °C. Las temperaturas mayores que 135 °C no resultan deseables ya que favorecen la poliesterificación, mientras que temperaturas menores que 70 °C no resultan deseables debido a una reacción lenta.
50

- El tiempo de reacción puede variar bastante dependiendo principalmente de la temperatura de reacción. Normalmente, el tiempo de reacción es de tan bajo como 10 minutos a tan elevado como 24 horas.
55

- La relación equivalente de anhídrido con respecto a hidroxil en el poliol es preferentemente de al menos aproximadamente 0,8:1 (considerándose el anhídrido monofuncional) para obtener una conversión máxima hasta el semi-éster deseado. Relaciones menores que 0,8:1 se pueden usar pero dichas relaciones tienen como resultado una mayor formación de semi-ésteres menos preferidos.
60

- Entre los anhídridos que se pueden usar en la formación de los poliésteres deseados son aquellos que a excepción de los átomos de carbono y resto anhídrido pueden contener de aproximadamente 2 a 30 átomos de carbono. Los ejemplos incluyen anhídridos alifáticos, incluyendo cicloalifáticos, olefínicos y cicloolefínicos y anhídridos aromáticos. Los anhídridos alifáticos y aromáticos sustituidos también se incluyen dentro de la definición de alifático y aromático con la condición de que los sustituyentes no afecten negativamente a la reactividad del anhídrido o las propiedades del poliéster resultante. Los ejemplos de sustituyentes serían cloro, alquilo y alcoxi. Los ejemplos de anhídridos
65

- incluyen anhídrido succínico, anhídrido metilsuccínico, anhídrido dodecenil succínico, anhídrido octadecenilsuccínico, anhídrido ftálico, anhídrido tetrahidroftálico, anhídrido metiltetrahidroftálico, anhídrido hexahidroftálico, anhídridos alquil hexahidroftálicos tales como anhídrido metilhexahidroftálico, anhídrido tetracloroftálico, anhídrido endometilen tetrahidroftálico, anhídrido cloréndico, anhídrido itacónico, anhídrido citracónico y anhídrido maleico.
- Entre los polioles que se pueden usar son aquellos que contienen de aproximadamente 2 a aproximadamente 20 átomos de carbono. Los preferidos son dioles, trioles y mezclas de los mismos. Los ejemplos incluyen polioles que contienen de 2 a 10 átomos de carbono. Los ejemplos incluyen polioles alifáticos tales como etilen glicol, 1,2-propanodiol, 1,3-propanodiol, 1,4-butanodiol, 1,5-pentanodiol, glicerol, 1,2,3-butanotriol, 1,6-hexanodial, neopentil glicol, dietilenglicol, dipropilenglicol, 1,4-ciclohexanodimetanol, trimetilolpropano, 2,2,4-trimetilpentano-1,3-diol, pentaeritritol y tetrol. Los polioles aromáticos tales como bisfenol A y bis(hidroximetil)xileno también se pueden usar.
- Además de los polímeros que contienen el grupo ácido y los oligómeros mencionados anteriormente, se pueden usar monómeros que contienen al menos dos grupos ácidos. Los ejemplos de poli(ácidos carboxílicos) monoméricos apropiados son aquellos que contienen de 5 a 20 átomos de carbono e incluyen ácidos aromáticos, cíclicos, saturados, insaturados de cadena abierta. Los ejemplos incluyen ácido succínico, ácido adípico, ácido azelaico, ácido sebácico, ácido hexahidroftálico, ácido maleico, ácido ciclohexen-1,2-dicarboxílico y ácido ftálico.
- El agente de curado (b) está presente en la composición filmógena en cantidades de aproximadamente un 10 a un 90, tal como de un 30 a un 65 por ciento en peso, frecuentemente de un 45 a un 60 por ciento en peso, basado en el peso total de los sólidos de resina de la composición filmógena curable.
- La composición filmógena curable de la presente invención comprende adicionalmente (c) un componente de polímero acrílico que comprende (i) grupos funcionales epoxi; y (ii) grupos funcionales de polidialquilsiloxano.
- La mezcla de reacción que se puede usar para preparar el polímero acrílico (c) comprende (i) un monómero etilénicamente insaturado que comprende grupos funcionales epoxi. Los ejemplos incluyen acrilato de glicidilo, metacrilato de glicidilo, alil glicidil éter, metalil glicidil éter, aductos 1:1 (molar) de monoisocianatos etilénicamente insaturados con monoepóxidos hidroxil funcionales tales como glicidol y ésteres glicidílicos de poli(ácidos carboxílicos) polimerizables tales como ácido maleico. De la manera más frecuente, se usan acrilato de glicidilo y metacrilato de glicidilo.
- La mezcla de reacción que se puede usar para preparar el polímero acrílico (c) comprende adicionalmente (ii) un monómero etilénicamente insaturado que comprende polidialquilsiloxano, normalmente polidimetilsiloxano, grupos funcionales. Dichos monómeros se pueden preparar, 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 apropiado 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, con frecuencia de 1500 a 15.000, 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 de refracción. 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 un 1 a un 50, más a menudo de un 10 a un 30 por ciento en peso, basado en el peso total de monómeros en la mezcla de reacción.
- Uno o más monómeros etilénicamente insaturados polimerizables se pueden incluir en la mezcla de reacción usada 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 copolimerizables adecuados incluyen compuestos aromáticos vinílicos 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 el más usado.
- Cuando se usan, estos monómeros etilénicamente insaturados adicionales están normalmente presentes en la mezcla de reacción usada para preparar el polímero acrílico en una cantidad de 5 a 50, más a menudo de un 10 a

un 30 por ciento en peso, basado en el peso total de monómeros en la mezcla de reacción.

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 entiende una composición que tiene solo cantidades de traza o accidentales de un material dado y que el material no está presente en una cantidad suficiente para afectar ninguna propiedad de la composición; normalmente inferior a un 0,2 por ciento en peso, tal como inferior a un 0,1 por ciento en peso, o inferior a un 0,05 por ciento en peso, basado en el peso total de monómeros en la mezcla de reacción.

El polímero acrílico (c) se puede preparar usando técnicas conocidas de polimerización por adición, tales como técnicas de polimerización en disolución orgánica, en particular, a partir de las mezclas de reacción anteriormente mencionadas. Los métodos a modo de ejemplo se ilustran en los ejemplos siguientes.

Las cantidades típicas del componente de polímero acrílico (c) en la composición filmógena curable varían de un 0,5 a un 10 por ciento en peso, tal como de un 2 a un 10 por ciento en peso, frecuentemente de un 2 a un 7 por ciento en peso, basado en el peso total de los sólidos de resina de la composición filmógena curable.

Las composiciones filmógenas aptas para curado de la presente invención pueden comprender además una carga. Los ejemplos de cargas que pueden estar presentes incluyen minerales finamente divididos tales como sulfato de bario, sílice, incluyendo sílice pirógena 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 las cargas, 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 al desgaste y al rayado.

La composición filmógena puede incluir adicionalmente diversos ingredientes opcionales y/o aditivos que son bastante dependientes de la aplicación particular de la composición curable, tales como otros catalizadores de curado, pigmentos u otros colorantes, refuerzos, agentes tixotrópicos, aceleradores, tensioactivos, plastificantes, expansores, estabilizantes, inhibidores de la corrosión, diluyentes, estabilizadores de luz de amina impedida, absorbentes de luz UV, promotores de la adhesión, disolventes tales como alcoholes y/o ésteres, y antioxidantes. La composición filmógena curable puede ser un revestimiento de color o revestimiento transparente; puede ser opaca, translúcida, transparente tintada, o transparente incolora.

Las composiciones aptas para curado usadas en la presente invención se pueden preparar como una composición en dos recipientes. De la manera más frecuente, se prepara como un sistema de un recipiente.

La composición de la presente invención también resulta apropiada para la formulación de composiciones de elevado contenido en sólidos. Debido a que la presente composición es altamente estable, se puede formular como composición de elevado contenido en sólidos sin peligro de gelificación prematura. Más particularmente, la presente composición puede tener un contenido de sólidos de resina de más que un aproximadamente un 40 por ciento, con frecuencia más que aproximadamente un 50 por ciento e incluso más que un 55 por ciento. El contenido de sólidos de resina se puede determinar por medio de calentamiento de 0,3-0,4 gramos de los ingredientes resinosos de la composición en un plato de pesada de aluminio a 110 °C (230 °F) durante 60 minutos.

La presente invención va destinada además a sustratos revestidos, que comprenden: A) un sustrato que tiene al menos una superficie apta para revestimiento y B) la composición filmógena curable 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 electrogalvanizado, acero inoxidable, acero decapado, aleación de cinc-hierro tal como GALVANNEAL y combinaciones de los mismos. También se pueden usar combinaciones o composites de metales ferrosos y no ferrosos. En determinadas realizaciones de la presente invención, el sustrato comprende un material de composite tal como un composite de plástico o fibra de vidrio.

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 (estampación, soldadura, etc.) para dar lugar a 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 comercialmente 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.

Tras 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 se puede secar al aire, por ejemplo, usando una cuchilla neumática, por vaporización instantánea del agua por breve exposición del sustrato a temperatura elevada o mediante paso 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 repintado con una o más composiciones de revestimiento, cebadores, revestimientos de acabado, etc., aplicado por medio de cualquier método incluyendo, aunque no de forma limitativa, electrodeposición, pulverización, revestimiento por inmersión, revestimiento con rodillos, revestimiento en cortina, y similares.

Las composiciones se pueden aplicar al sustrato por uno o más de varios métodos que incluyen pulverización, inmersión, cepillado o revestimiento por flujo, pero con más frecuencia se aplican por pulverización. Se pueden usar técnicas y equipamiento de pulverización comunes para pulverización al aire y pulverización electrostática, ya sean métodos manuales o automáticos. La capa de revestimiento normalmente tiene un espesor de película seca de 1-25 milésimas de pulgada (25,4-635 micrómetros), frecuentemente 5-25 milésimas de pulgada (127-635 micrómetros).

Las composiciones filmógenas se pueden aplicar directamente a la superficie de un sustrato o sobre una capa de imprimación u otro revestimiento como se indica con anterioridad, tal como una electrodeposición o revestimiento de acabado, sobre el sustrato para formar un sustrato revestido de acuerdo con la presente invención. Las composiciones de electrodeposición adecuadas incluyen ED 6465; las imprimaciones incluyen HP78224EH, ambos comercialmente disponibles de PPG Industries, Inc. De forma alternativa, se puede no usar una imprimación y se pueden aplicar las composiciones filmógenas directamente a revestimiento de base u otro revestimiento. Se pueden aplicar capas de revestimiento múltiples tales como electrorevestimiento y una imprimación y opcionalmente un revestimiento de base coloreada al sustrato, antes de la aplicación de la composición filmógena curable de la presente invención.

Después de formar una película del revestimiento sobre el sustrato, se puede curar la composición a una temperatura dentro del intervalo de aproximadamente 250 °F (121,1 °C) a 400 °F (204,4 °C) y más frecuentemente dentro del intervalo de 260 °F (126,7 °C) a 325 °F (162,8 °C). Debería apreciarse que a temperaturas de curado más elevadas, normalmente por encima de aproximadamente 127 °C (260 °F), se pueden ajustar otros parámetros de la presente invención debido a una reticulación mejorada a partir de la temperatura de curado más elevada. Por ejemplo, se pueden usar resinas de base epoxi de funcionalidad inferior y/o agentes de curado de poliácido. Normalmente, el espesor de película seca del revestimiento curado es normalmente de aproximadamente 12,7 a aproximadamente 127 micrómetros (0,5-5 milésimas de pulgada) y más preferentemente de 30,5 a aproximadamente 76,2 micrómetros (1,2-3 milésimas de pulgada).

Después de la aplicación de la composición filmógena curable al sustrato y después del curado, 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 eliminación de adhesivo de asfalto desde la superficie. "Eliminación de adhesivo" es una eliminación del asfalto sin retirada de ninguna de la composición de revestimiento del sustrato, al contrario de "eliminación cohesiva", en la que 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 unida al sustrato revestido después de su limpieza. Después de la aplicación de la composición filmógena curable al sustrato y después del curado, el sustrato revestido demuestra una eliminación de adhesivo con una fuerza de carga promedio máxima de 20 N cuando se somete a ENSAYO DE ADHESIÓN DE ASFALTO descrito a continuación. Tales propiedades hacen que las composiciones filmógenas aptas para curado 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 a al menos una parte del sustrato de la composición filmógena curable descrita anteriormente y, a continuación, mediante el curado parcial de la composición filmógena curable. 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 consumo o industriales y estructuras de construcción. Por "suciedad" se entiende manchas, grasa, aceite, minerales, detergente, sal, alquitrán, asfalto, excrementos de animales, savia de árbol y similares; contaminantes que se encuentran comúnmente al aire libre 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, se puede decir que están incluidas por la presente invención. Por ejemplo, la presente invención está, por lo tanto, dirigida a los siguientes aspectos no limitantes. Tal y como se usan en el presente documento, los términos "aspecto" y "realización" se usan de manera intercambiable.

En una primera realización, se proporciona una composición filmógena curable de la presente invención, que

comprende:

- (a) un polímero filmógeno que comprende grupos funcionales epoxi reactivos;
- (b) un agente de curado que comprende grupos funcionales de ácido reactivos con los grupos funcionales reactivos en (a); y
- (c) un componente de polímero acrílico que comprende:

- (i) grupos funcionales epoxi; y
- (ii) grupos funcionales de polidialquilsiloxano;

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

En una segunda realización, el componente de polímero acrílico (c) comprende un polímero acrílico preparado a partir de una mezcla de reacción que comprende:

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

En una tercera realización de la presente invención, el monómero etilénicamente insaturado (i) que comprende grupos funcionales epoxi en la segunda realización descrita anteriormente puede comprender acrilato de glicidilo, metacrilato de glicidilo, alil glicidil éter y/o glicidil metalil éter.

En una cuarta realización preferida de la presente invención, el monómero etilénicamente insaturado (ii) que comprende grupos funcionales de polidialquilsiloxano en la segunda o tercera realización descrita anteriormente puede tener un peso molecular promedio de 1000 a 30000.

En una quinta realización preferida de la presente invención, en cualquiera de las realizaciones descritas anteriormente, el polímero filmógeno (a) puede comprender un polímero acrílico.

En una sexta realización preferida de la presente invención, en cualquiera de la primera, segunda, tercera, cuarta o quinta realizaciones descritas anteriormente, el agente de curado (b) puede comprender un polímero de adición, un poli(polímero de éter), un poli(polímero de éster), un polímero de poli(acrilato de éster), un poli(polímero de uretano) y/o un polímero de poli(acrilato de uretano).

También se proporciona un sustrato revestido por medio de la presente invención, que comprende:

- A) un sustrato que tiene al menos una superficie apta para revestimiento y
- B) una composición filmógena curable aplicada a al menos una superficie del sustrato, en el que la composición filmógena se prepara a partir de la composición filmógena curable de acuerdo con cualquiera de la primera a sexta realizaciones anteriores.

Se proporciona un método para mitigar la acumulación de suciedad en un sustrato por medio de la presente invención, que comprende (1) aplicar a al menos una parte del sustrato una composición filmógena curable de acuerdo con una cualquiera de las realizaciones primera a sexta y (2) al menos curar parcialmente la composición filmógena curable.

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

Ejemplos

Para evaluar la 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: Se reviste un panel de ensayo de 10,2 cm x 30,5 cm (4" x 12") sobre ambos lados con el(los) revestimiento(s) deseado(s). Después del tiempo de curado apropiado, se colocan mangas de compresión de plástico de 0,64 cm (un cuarto de pulgada) de diámetro 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 65,5 °C (150 °F) 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 limpia 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. Normalmente, la manga cargada con asfalto se elimina de forma adhesiva de los sustratos revestidos de la presente invención entre 0 a 20 N. Valores superiores se observan normalmente para el fallo cohesivo dentro del asfalto sobre otras superficies revestidas.

Ejemplo A

Se preparó una silano con funcionalidad epoxi que contenía acrílico como se muestra a continuación. Se introdujeron 220 g de Solvesso 100 en un reactor de acero inoxidable a presión de 4 l equipado con un termopar, agitador e indicador de presión. Posteriormente se aplicó un vacío de -0,21 MPa (-30 psi), posteriormente se selló el reactor y se calentó a 165 °C. Se añade una carga A (una mezcla de 226,2 g de metacrilato de glicidilo, 176,4 g de metacrilato de butilo, 45,4 g de Silmer Mo8 y 7,0 g de α -metil estireno (dímero) durante el transcurso de 2,5 horas. Mientras tanto, al mismo tiempo se comienza la adición de la carga B (una mezcla de 150,0 g de Solvesso 100 y 23,5 g de peróxido de di-t-butilo) pero se añade durante el transcurso de 4 horas. 30 minutos después de completar la adición de la carga A, se añade la carga C (una mezcla de 40,5 g de metacrilato de glicidil, 1,1 g de metacrilato de metilo, 37,3 g de estireno y 2,1 g de dímero de α -metil estireno) durante el transcurso de 30 minutos. Una vez se ha completado la carga B, se añade la carga D (una mezcla de 58,6 g de Dowanol PM Acetato y 5,3 g de peróxido de di-t-butilo) durante 30 minutos seguido de un 2 horas a 165 °C. Durante el transcurso de la reacción, se mantiene la temperatura constante a 165 °C al tiempo que se permite que la presión aumente de -0,21 MPa (-30 psi) a aproximadamente 0,04 MPa (6 psi). La solución polimérica resultante contenía un 56,8 % de sólidos y un peso equivalente de epoxi de 520 g/mol.

Se prepararon composiciones filmógenas transparentes a partir de los siguientes ingredientes:

Tabla 1

Nombre	Fabricante	Ejemplo Comparativo 1	Ejemplo 2	Ejemplo 3	Ejemplo 4
n-Propanol	Dow Chemical	1,07	1,07	1,07	1,07
alcohol n-amílico	Dow Chemical	0,22	0,22	0,22	0,22
3-etoxi propionato de etilo	Dow Chemical	12,14	12,14	12,14	12,14
DIBASICESTER	Cytec Industries	1,05	1,05	1,05	1,05
TINUVIN 171	BASF Corp.	0,96	0,96	0,96	0,96
TINUVIN 900	BASF Corp.	0,32	0,32	0,32	0,32
TINUVIN123	BASF Corp.	0,53	0,53	0,53	0,53
TINUVIN928	BASF Corp.	0,27	0,27	0,27	0,27
Acrílico con funcionalidad epoxi	PPG Industries, Inc.	42,9	41,97	40,59	38,29
Acrílico epoxi silano como se describe en el Ejemplo A	PPG Industries, Inc.	0,0	1,03	2,56	5,10
Poliéster con funcionalidad de ácido ²	PPG Industries, Inc.	26,87	26,87	26,87	26,87
Semiéster de un copolímero vinílico ³	PPG Industries, Inc.	5,78	5,78	5,78	5,78
Dispersión de sílice 1 ⁴	PPG Industries, Inc.	2,65	2,65	2,65	2,65
Dispersión de sílice 2 ⁵	PPG Industries, Inc.	4,23	4,23	4,23	4,23
50 %DYNOADDF1	Dyneon	0,11	0,11	0,11	0,11
DISPARLON OX-60	Kusumoto Chemicals	0,2	0,2	0,2	0,2
ARMEEN M2C	Akzo Chemicals	0,7	0,7	0,7	0,7

¹ **Acrílico con funcionalidad epoxi** consiste en metacrilato de glicidilo al 50,8 %, metacrilato de butilo al 41,8 %, estireno al 7,2 % y metacrilato de metilo al 0,2 % a un 64,5 % de sólidos en una mezcla de un 71,6 % de Solvesso 100 y un 28,4 % de Dowanol Pm Acetate, con un peso equivalente de epoxi de 450 g/mol

² **Poliéster con funcionalidad de ácido**- Como se describe en el documento US 5.196.485 Ejemplo F

³ **Semiéster de un copolímero vinílico**- derivado de la apertura de anillo etanólico de un copolímero de un 54,5 % de 1-Octeno y un 45,5 % de anhídrido maleico a un 67 % de sólidos en acetato de butilo con un peso equivalente de ácido sólido eficaz de 341,5 g/mol.

⁴ **Dispersión de sílice 1**- Una dispersión de un 8 % de sílice Aerosil R812 mezclada con un 42 % de alcohol amílico y un 50 % de una resina de semiéster tal y como se divulga en el documento US 5.196.485 Ejemplo G

⁵ **Dispersión de sílice 2**- Una dispersión de un 9 % de sílice Cab-o-Sil CT-1206 mezclada con un 51,6 % de alcohol amílico y un 39,4 % de un semiéster tal y como se divulga en el documento US 5.196.485 Ejemplo G

Se aplicaron el ejemplo 1 comparativo de revestimiento transparente y los ejemplos 2 a 4 transparentes sobre paneles de acero laminado en frío de 10,2 cm (4 pulgadas) por 30,5 cm (12 pulgadas) que se pre-trataron con ED 6465 Electrocoat curado. Los paneles de sustrato están disponibles en ACT Test Panels LLC de Hillsdale, Michigan. Se aplicaron dos revestimientos de Black Sapphire (BIP2MA475) basados en agua, disponibles en PPG Industries, a paneles de sustrato de ACT usando una máquina SPRAYMATION antes de aplicar los agentes transparentes. Se permitió la vaporización instantánea del revestimiento de base durante cinco minutos a temperatura ambiente y

durante siete minutos a 70 °C (158 °F) antes de aplicar los dos revestimientos transparentes. El espesor de la película curada del revestimiento de base negro fue de aproximadamente de 12,7 micrómetros (0,5 milésimas de pulgada). Se sometieron los agentes transparentes a vaporización instantánea durante diez minutos a temperatura ambiente 22 °C (72 °F) antes de calentar durante treinta minutos a 140 °C (285 °F).

Se midieron los ángulos de contacto de agua y metileno usando un instrumento KRUSS DSA 100 fabricado por KRUSS GmbH de Hamburgo, Alemania y el software asociado. Los números de energía superficial están basados en los cálculos de Owens-Wendt. Los ejemplos 2, 3 y 4 de revestimiento transparente tienen mayores ángulos de contacto y menores energías superficiales como se muestra en la Tabla siguiente.

Tabla 2

	Energía total superficial (mN/m)	Componente dispersivo (mN/m)	Componente polar (mN/m)	Ángulo de contacto con agua (°)	Ángulo de contacto con cloruro de metileno (°)	Componente polar (%)
Ejemplo Comparativo 1	43,55	43,06	0,49	91,20	31,90	1,13
Ejemplo 2	30,54	29,54	1,00	96,10	56,60	3,27
Ejemplo 3	31,58	31,09	0,49	98,50	54,80	1,55
Ejemplo 4	28,88	28,17	0,71	98,80	59,50	2,46

La propiedad de eliminación de asfalto se muestra en la Tabla 3. La capacidad de eliminar asfalto a partir de la superficie transparente es una medida de facilidad de limpieza.

La Tabla 3 muestra que los ejemplos de revestimiento transparente 2, 3 y 4 resultan más fáciles de limpiar tal y como se mide por medio de eliminación de adhesivo de asfalto a partir de la superficie transparente. El ENSAYO DE ADHESIÓN DE ASFALTO se realizó usando los agentes transparentes sobre el revestimiento de base negro.

Tabla 3

REVESTIMIENTO TRANSPARENTE	Ensayo de eliminación de asfalto
Ejemplo Comparativo 1	Cohesivo
Ejemplo 2	Adhesivo
Ejemplo 3	Adhesivo
Ejemplo 4	Adhesivo

Aunque se han descrito realizaciones particulares anteriormente con fines de ilustración, resultará evidente para los expertos en la técnica que se pueden realizar numerosas variaciones de los detalles de la presente invención sin apartarse del alcance de la invención como se define en las reivindicaciones adjuntas.

REIVINDICACIONES

1. Una composición filmógena curable que comprende:

- 5 (a) un polímero filmógeno que comprende grupos funcionales epoxi reactivos;
- (b) un agente de curado que comprende grupos funcionales de ácido reactivos con los grupos funcionales reactivos en (a); y
- (c) un componente de polímero acrílico que comprende:
- 10 (i) grupos funcionales epoxi; y
- (ii) grupos funcionales de polidialquilsiloxano;

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

15 2. La composición de la reivindicación 1, en la que el componente de polímero acrílico (c) comprende un polímero acrílico preparado a partir de una mezcla de reacción que comprende:

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

3. La composición de la reivindicación 2, en la que el monómero etilénicamente insaturado (i) que comprende grupos funcionales epoxi comprende acrilato de glicidilo, metacrilato de glicidilo, alil glicidil éter y/o glicidil metalil éter.

4. La composición de la reivindicación 2, en la que el monómero etilénicamente insaturado (ii) que comprende grupos funcionales de polidialquilsiloxano tiene un peso molecular promedio expresado en peso de 1000 a 30000 medido por medio de 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 de refracción.

5. La composición de cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en la que el polímero filmógeno (a) comprende un polímero acrílico.

6. La composición de cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en la que el agente de curado (b) comprende un polímero de adición, un poli(polímero de éter), un poli(polímero de éster), un polímero de poli(acrilato de éster), un polímero de poliuretano y/o un polímero de poli(acrilato de uretano).

7. La composición de la reivindicación 1, en la que el polímero acrílico (c) está presente en la composición filmógena curable en una cantidad que varía de un 0,5 a un 10 por ciento en peso, basado en el peso total de los sólidos de resina de la composición filmógena curable.

8. Un sustrato revestido que comprende:

- A) un sustrato que tiene al menos una superficie apta para revestimiento y
- B) una composición filmógena curable aplicada a al menos una superficie del sustrato, en donde la composición filmógena se prepara a partir de la composición filmógena curable de la reivindicación 1.

9. Un método para mitigar la acumulación de suciedad sobre un sustrato, que comprende:

- (1) aplicar, sobre al menos una porción del sustrato, una composición filmógena curable que comprende:

- 50 (a) un polímero filmógeno que comprende grupos funcionales epoxi reactivos;
- (b) un agente de curado que comprende grupos funcionales de ácido reactivos con los grupos funcionales reactivos en (a); y
- (c) un componente de polímero acrílico que comprende:
- 55 (i) grupos funcionales epoxi; y
- (ii) grupos funcionales de polidialquilsiloxano;

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

- (2) curar al menos parcialmente la composición filmógena curable.

10. El método de la reivindicación 9, en el que el polímero filmógeno (a) comprende un polímero acrílico.

11. El método de la reivindicación 9, en el que el agente de curado (b) comprende un polímero de adición, un poli(polímero de éter), un poli(polímero de éster), un polímero de poli(acrilato de éster), un polímero de poliuretano y/o un polímero de poli(acrilato de uretano).

12. El método de la reivindicación 9, en la que el componente (c) de polímero acrílico comprende un polímero acrílico preparado a partir de una mezcla de reacción que comprende:

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

13. El método de la reivindicación 12, en el que el monómero etilénicamente insaturado (i) que comprende grupos funcionales epoxi comprende acrilato de glicidilo, metacrilato de glicidilo, alil glicidil éter y/o glicidil metalil éter.

- 10 14. El método de la reivindicación 12, en el que el monómero etilénicamente insaturado (ii) que comprende grupos funcionales de polidialquilsiloxano tiene un peso molecular promedio expresado en peso de 1000 a 30000.

- 15 15. El método de la reivindicación 9, en el que el componente de polímero acrílico (c) está presente en la composición filmógena curable en una cantidad que varía de un 0,5 a un 10 por ciento en peso, basado en el peso total de los sólidos de resina de la composición filmógena curable.