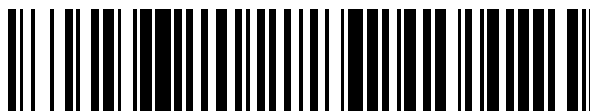


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 800 063**

51 Int. Cl.:

C09D 201/06 (2006.01)

B05D 7/24 (2006.01)

C09D 7/62 (2008.01)

C08K 3/36 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **08.09.2016 PCT/JP2016/076522**

87 Fecha y número de publicación internacional: **06.04.2017 WO17056911**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **08.09.2016 E 16851085 (7)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **29.04.2020 EP 3357984**

54 Título: **Composición de revestimiento**

30 Prioridad:

01.10.2015 JP 2015195551

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

23.12.2020

73 Titular/es:

**KANSAI PAINT CO., LTD (100.0%)
33-1, Kanzaki-cho
Amagasaki-shi, Hyogo 661-8555, JP**

72 Inventor/es:

**WATANABE, KAZUYA y
NAGAI, AKINORI**

74 Agente/Representante:

ELZABURU, S.L.P

ES 2 800 063 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

Composición de revestimiento

Campo técnico

5 La presente invención se refiere a una composición de revestimiento con excelente estabilidad de almacenamiento, y con excelente resistencia al deterioro para las películas de revestimiento obtenidas.

Antecedentes de la técnica

10 Los materiales de revestimiento que son para ser aplicados sobre artículos a ser revestidos, tales como carrocerías de automóviles, deben tener un rendimiento de película excelente, incluyendo resistencia al deterioro, y también deben producir una apariencia externa excelente para las películas de revestimiento. Los tipos de daño de rozadura que pueden producirse incluyen daño de rozadura por el lavado del coche y daño de rayado por monedas o llaves, que se sabe que tienen mecanismos de daño diferentes, y la resistencia a ambos tipos de daño es deseable. Por otra parte, la creciente viscosidad o la precipitación que pueden producirse durante el almacenamiento de un material de revestimiento puede hacer difícil su aplicación, y por lo tanto también se requiere estabilidad de almacenamiento para los materiales de revestimiento.

15 El documento PTL 1, por ejemplo, describe una composición de revestimiento que comprende (A) un compuesto de poliol con 3 o más grupos hidroxilo en la molécula y que tiene un valor de hidroxilo en el intervalo de 110 a 700 mgKOH/g y un peso molecular medio numérico en el intervalo de 200 a 1.800, (B) un compuesto de poliisocianato, y (C) una dispersión de partículas de sílice revestidas con resina, en donde la dispersión de partículas de sílice revestidas con resina (C) es una dispersión de partículas de sílice revestidas con resina obtenida haciendo reaccionar (c1) partículas de sílice que tienen un grupo insaturado polimerizable con (c2) un monómero insaturado polimerizable en una relación de masas de (c1):(c2) = 20:80 a 90:10, y el contenido de la dispersión de partículas de sílice revestidas con resina (C) está en el intervalo de 5 a 75% en masa en base al contenido de sólidos total del compuesto de poliol (A), el compuesto de poliisocianato (B) y la dispersión de partículas de sílice revestidas con resina (C). Esta composición de revestimiento, sin embargo, aunque tiene una resistencia excelente al daño de rozadura por el lavado del coche, ha sido menos satisfactoria en términos de resistencia a las marcas de rayado por monedas y llaves, y estabilidad de almacenamiento.

20 Además, el documento PTL 2 describe una composición de revestimiento que comprende (A) partículas de sílice que tienen las superficies modificadas por un compuesto de silano hidrolizable específico (a), y (B) un componente aglutinante. Esta composición de revestimiento, sin embargo, aunque tiene una resistencia excelente al daño de rozadura por el lavado del coche, ha sido menos satisfactoria en términos de resistencia a las marcas de rayado por monedas y llaves, y estabilidad de almacenamiento.

25 El documento PTL 3 describe una composición de revestimiento que comprende (A) una resina acrílica que contiene grupo hidroxilo que es un copolímero de componentes monoméricos que comprende (a) 25 a 50% en masa de un monómero insaturado polimerizable que contiene grupo hidroxilo, (b) 5 a 30% en masa de un monómero insaturado polimerizable que contiene grupo hidrocarbonado alicíclico de 6 a 20 átomos de carbono, y (c) 20 a 70% en masa de otro monómero insaturado polimerizable, (B) un compuesto de poliisocianato que comprende un diisocianato alifático en donde el contenido de trímero de isocianurato es 30 a 70% en masa, el contenido de dímero de uretdiona es 3 a 30% en masa y el contenido de múltiplo de otros tri- o mayores polímeros es 0 a 67% en masa, en base a la cantidad total del compuesto de poliisocianato, y (C) partículas de sílice modificadas con polisiloxano con un tamaño medio de partícula primaria de 1 a 40 nm. Esta composición de revestimiento, sin embargo, aunque tiene una resistencia excelente al daño de rozadura por el lavado del coche, ha sido menos satisfactoria en términos de resistencia a las marcas de rayado por monedas y llaves, y estabilidad de almacenamiento.

30 El documento PTL 4 describe una composición de revestimiento que comprende como componentes esenciales, (I) una resina a base de acrílico que contiene sílice coloidal obtenida por copolimerización de (a) sílice coloidal que está modificada con un monómero insaturado que contiene grupo alcoxisililo hidrolizable y dispersado uniformemente en un disolvente orgánico, (b) un macromonómero a base de polisiloxano específico, (c) un monómero insaturado que contiene grupo hidroxilo, y si fuera necesario, (d) otro monómero insaturado, y (II) un agente de curado. Sin embargo, esta composición de revestimiento, aunque tiene una resistencia excelente al daño de rozadura por el lavado del coche, ha sido menos satisfactoria en términos de resistencia a las marcas de rayado por monedas y llaves, y estabilidad de almacenamiento.

35 El documento PTL 5 describe micropartículas de material compuesto que tienen un polímero orgánico integrado con partículas inorgánicas finas, conteniendo las micropartículas de material compuesto un grupo insaturado etilénico. Sin embargo, cuando se usan las partículas inorgánicas finas en un material de revestimiento, aunque proporcionan una resistencia excelente al daño de rozadura por el lavado del coche, ha sido menos satisfactoria en términos de resistencia a las marcas de rayado por monedas y llaves, y estabilidad de almacenamiento.

40 El documento PTL 6 describe partículas inorgánicas finas compuestas con un polímero orgánico que tienen un polímero orgánico inmovilizado sobre las superficies de partículas inorgánicas finas, incluyendo el polímero orgánico

un grupo perfluoroalquilo y/o silicona. Sin embargo, cuando se usan las partículas inorgánicas finas en un material de revestimiento, aunque proporcionan una resistencia excelente a las marcas de rayado por bolígrafos, han sido menos satisfactorias en términos de daño de rozadura por el lavado del coche y estabilidad de almacenamiento.

Lista de citaciones

5 Bibliografía de patentes

[PTL 1] Publicación de patente japonesa no examinada N° 2013-79323

[PTL 2] Publicación de patente japonesa no examinada N° 2013-249400

[PTL 3] Publicación de patente japonesa no examinada N° 2013-53305

[PTL 4] Publicación de patente japonesa no examinada HEI N° 11-241047

10 [PTL 5] Publicación de patente japonesa no examinada HEI N° 11-124467

[PTL 6] Publicación de patente japonesa no examinada HEI N° 9-302257

Compendio de la invención

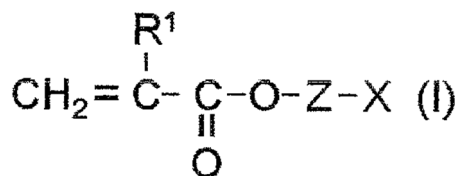
Problema técnico

15 Es un objeto de la presente invención proporcionar una composición de revestimiento con excelente estabilidad de almacenamiento, y con excelente resistencia al deterioro para las películas de revestimiento obtenidas.

Solución al problema

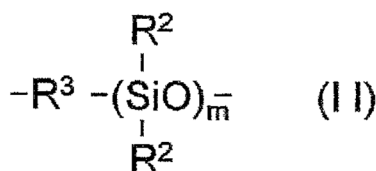
20 Específicamente, la presente invención se refiere a una composición de revestimiento que comprende (A) una resina que contiene grupo hidroxilo, (B) un agente de curado y (C) una dispersión de partículas de sílice revestidas con resina acrílica, en donde la dispersión de partículas de sílice revestidas con resina acrílica (C) es una dispersión de partículas de sílice revestidas con resina acrílica que es el producto de reacción de partículas de sílice con un grupo insaturado polimerizable (c1) y un monómero insaturado polimerizable (c2), en una relación de masas de (c1):(c2) = 20:80 a 90:10, el monómero insaturado polimerizable (c2) incluye, como al menos una parte de sus componentes, un monómero insaturado polimerizable (c2-1) representado por la siguiente fórmula (I):

[Fórmula química 1]



25 (en donde R¹ representa un átomo de hidrógeno o un grupo metilo, Z representa una estructura que incluye la siguiente fórmula (II), y X representa un átomo de hidrógeno o un grupo (met)acrilóilo, alquilo, hidroxilo, amino, epoxi (alicíclico), carboxilo, mercapto, vinilo, isocianato o arilo).

[Fórmula química 2]



30 (en donde m representa un número de 5,5 a 160, R² representa grupos fenilo o grupos alquilo de 1 a 6 átomos de carbono, que pueden ser iguales o diferentes, y R³ representa un grupo alquileo de 1 a 6 átomos de carbono),

y el peso molecular de la resina que cubre las partículas de sílice es 400 a 6.000.

Efectos ventajosos de la invención

35 Según la composición de revestimiento de la invención, es posible formar una película de revestimiento con excelente estabilidad de almacenamiento, y también con excelente resistencia al deterioro en el lavado del coche y resistencia al deterioro por monedas y llaves.

Descripción de realizaciones

La presente invención se describirá ahora en detalle. La composición de revestimiento de la invención (en lo sucesivo denominada también simplemente “el presente material de revestimiento”) es una composición de revestimiento que comprende una resina que contiene grupo hidroxilo (A), un agente de curado (B) y una dispersión de partículas de sílice revestidas con resina acrílica (C), siendo la dispersión de partículas de sílice revestidas con resina acrílica (C) una dispersión de partículas de sílice revestidas con resina acrílica obtenida haciendo reaccionar partículas de sílice con un grupo insaturado polimerizable (c1) y un monómero insaturado polimerizable (c2) en una relación de masas de (c1):(c2) = 20:80 a 90:10, incluyendo el monómero insaturado polimerizable (c2) un monómero insaturado polimerizable específico (c2-1) como al menos una parte de sus componentes, y siendo el peso molecular de la resina que cubre las partículas de sílice 400 a 6.000. Cada uno de los componentes se explicará ahora en mayor detalle.

Resina que contiene grupo hidroxilo (A)

La resina que contiene grupo hidroxilo (A) no está restringida particularmente, siempre y cuando contenga un grupo hidroxilo, y puede usarse cualquier resina termoendurecible conocida públicamente.

Los ejemplos incluyen resinas alquídicas, resinas de poliéster, resinas acrílicas y resinas de celulosa, prefiriéndose las resinas acrílicas que contienen grupo hidroxilo desde el punto de vista de resistencia a la intemperie y resistencia al deterioro de la película de revestimiento.

La resina acrílica que contiene grupo hidroxilo puede producirse copolimerizando un monómero insaturado polimerizable que contiene grupo hidroxilo y otro monómero insaturado polimerizable que es copolimerizable con el monómero insaturado polimerizable que contiene grupo hidroxilo.

El monómero insaturado polimerizable que contiene grupo hidroxilo es un compuesto que tiene uno o más grupos hidroxilo y grupos insaturados polimerizables en la molécula.

Los monómeros insaturados polimerizables que contienen grupo hidroxilo preferidos específicamente son monoésteres de ácido acrílico o ácido metacrílico con alcoholes dihidroxilados de 2 a 10 átomos de carbono, ejemplos de los cuales incluyen (met)acrilato de 2-hidroxi-etilo, (met)acrilato de 2-hidroxi-propilo, (met)acrilato de 3-hidroxi-propilo, (met)acrilato de 2-hidroxi-butilo, (met)acrilato de 3-hidroxi-butilo, (met)acrilato de 4-hidroxi-butilo, (met)acrilato que contiene grupo hidroxilo modificado con caprolactona y (met)acrilato de 4-metilolciclohexilo. Un ejemplo de un (met)acrilato que contiene grupo hidroxilo modificado con caprolactona disponible en el mercado es “PLACCEL FM” (nombre comercial de Dical Chemical Industries, Ltd.), y un ejemplo de un acrilato de 4-metilolciclohexilo disponible en el mercado es “CHDMMA” (nombre comercial de Nippon Kasei Chemical Co., Ltd.).

Desde el punto de vista de la resistencia al deterioro de la película de revestimiento formada, el monómero insaturado polimerizable que contiene grupo hidroxilo es lo más preferiblemente un monómero insaturado polimerizable que tiene un grupo hidrocarbonado que contiene grupo hidroxilo de 3 a 20 átomos de carbono, y específicamente se prefieren para el uso (met)acrilato de 2-hidroxi-propilo, (met)acrilato de 4-hidroxi-butilo y acrilato de 4-metilolciclohexilo.

El grupo hidroxilo en el monómero insaturado polimerizable que contiene grupo hidroxilo funciona como un grupo funcional reticulable para la resina de copolímero obtenida.

El otro monómero insaturado polimerizable que es copolimerizable es un compuesto que tiene uno o más grupos insaturados polimerizables por molécula, distinto al monómero insaturado polimerizable que contiene grupo hidroxilo mencionado anteriormente, y se enumeran ejemplos específicos del mismo como (1) a (11) a continuación.

(1) Monómeros insaturados polimerizables aromáticos: los ejemplos incluyen estireno, α -metilestireno y viniltolueno.

(2) Monómeros insaturados polimerizables que contienen grupo hidrocarbonado alicíclico: los ejemplos incluyen monómeros insaturados polimerizables que contienen grupo hidrocarbonado alicíclico con puente de 10 a 20 átomos de carbono, tales como (met)acrilato de isobornilo, (met)acrilato de triclododecanilo, (met)acrilato de adamantilo, (met)acrilato de 3,5-dimetiladamantilo y (met)acrilato de 3-tetraciclododecilo, y monómeros insaturados polimerizables que contienen grupo hidrocarbonado alicíclico de 3 a 12 átomos de carbono tales como (met)acrilato de ciclohexilo, (met)acrilato de 4-metilciclohexilmetilo, (met)acrilato de 4-etilciclohexilmetilo, (met)acrilato de 4-metoxiciclohexilmetilo, (met)acrilato de t-butilciclohexilo, (met)acrilato de ciclooctilo, (met)acrilato de ciclododecilo y (met)acrilato de tetrahidrofurfurilo.

(3) Monómeros insaturados polimerizables con grupos hidrocarbonados de 8 o más átomos de carbono, que tienen una estructura ramificada: los ejemplos incluyen (met)acrilato de 2-etilhexilo, (met)acrilato de isoocitilo, (met)acrilato de isomiristilo y (met)acrilato de isoestearilo. Un producto disponible en el mercado es “Isostearyl Acrylate” (nombre comercial de Osaka Organic Chemical Industry, Ltd.).

(4) Ésteres de alquilo de cadena lineal o ramificada C1-7 de ácido (met)acrílico: (met)acrilato de metilo, (met)acrilato de etilo, (met)acrilato de propilo, (met)acrilato de isopropilo, (met)acrilato de butilo, (met)acrilato de isobutilo y (met)acrilato de t-butilo.

(5) Ésteres de alquilo de cadena lineal C8-22 de ácido (met)acrílico: los ejemplos incluyen (met)acrilato de laurilo y (met)acrilato de estearilo.

(6) Monómeros insaturados polimerizables que contienen grupo epoxi: los ejemplos incluyen (met)acrilato de glicidilo.

5 (7) Monómeros insaturados polimerizables que contienen nitrógeno: los ejemplos incluyen (met)acrilamida, (met)acrilato de N,N-dimetilaminoetilo, vinilpiridina y vinilimidazol.

(8) Otros compuestos de vinilo: los ejemplos incluyen acetato de vinilo, propionato de vinilo, cloruro de vinilo, cloruro de vinilideno, éter divinílico, y los ésteres de versatato de vinilo "VEOVA 9" y "VEOVA 10" (nombres comerciales de Japan Epoxy Resins Co., Ltd.).

10 (9) Compuestos de nitrilo que contienen grupo insaturado: los ejemplos incluyen (meta)acrilonitrilo.

(10) Monómeros insaturados polimerizables que contienen grupo funcional ácido: los ejemplos incluyen monómeros insaturados que contienen grupo carboxilo tales como ácido (met)acrílico, ácido crotónico, ácido itacónico, ácido maleico y anhídrido maleico; monómeros insaturados que contienen grupo ácido sulfónico tales como ácido vinilsulfónico y (met)acrilato de sulfoetilo; y monómeros insaturados a base de éster ácido de ácido fosfórico tales como fosfato ácido de 2-(met)acrililoioxietilo, fosfato ácido de 2-(met)acrililoioxipropilo, fosfato ácido de 2-(met)acrililoixi-3-cloropropilo y fosfato de 2-(met)acrililoioxietilfenilo.

15 (11) Monómeros insaturados polimerizables que contienen grupo alcoxisililo: los ejemplos incluyen viniltrimetoxisilano, viniltriethoxisilano, acriloxietiltrimetoxisilano, metacriloxietiltrimetoxisilano, acriloxipropiltrimetoxisilano, metacriloxipropiltrimetoxisilano, acriloxipropiltriethoxisilano, metacriloxipropiltriethoxisilano y vinil-tris(β -metoxietoxi)silano.

20 Los otros monómeros insaturados polimerizables que son copolimerizables pueden usarse en solitario o en combinaciones de dos o más.

Una mezcla de monómeros insaturados polimerizables, que comprende el monómero insaturado polimerizable que contiene grupo hidroxilo y el otro monómero insaturado polimerizable, puede copolimerizarse para obtener una resina acrílica que contiene grupo hidroxilo.

25 Desde el punto de vista del estado a prueba de deterioro y la apariencia acabada, el monómero insaturado polimerizable que contiene grupo hidroxilo puede usarse adecuadamente en una proporción de 15 a 50% en masa y preferiblemente 20 a 45% en masa, en base a la masa total de los componentes monoméricos de copolimerización.

30 Desde el punto de vista de la apariencia acabada (especialmente el brillo), la resistencia al agua y la resistencia a la intemperie, otros monómeros insaturados polimerizables usados son preferiblemente los del monómero (1) mencionado anteriormente, y se usan apropiadamente en una proporción de aproximadamente 3 a 40% en masa y preferiblemente aproximadamente 5 a 30% en masa, en base a la masa total de los componentes monoméricos de copolimerización.

35 Desde el punto de vista de la capacidad de extensión sobre los artículos a ser revestidos, y la apariencia acabada, los otros monómeros insaturados polimerizables usados son preferiblemente los del monómero (3) mencionado anteriormente, y se usan apropiadamente en una proporción de aproximadamente 3 a 45% en masa y preferiblemente aproximadamente 8 a 40% en masa, en base a la masa total de los componentes monoméricos de copolimerización.

40 Desde el punto de vista de obtener una resina que sea sumamente superior en términos tanto de resistencia a los ácidos como de estado a prueba de deterioro de la película de revestimiento, la masa total del monómero (1), el monómero (2) y el monómero (3), en base a la masa total de los componentes monoméricos de copolimerización, está en el intervalo de preferiblemente aproximadamente 35 a 85% en masa y más preferiblemente aproximadamente 40 a 80% en masa, en base a la masa total de los componentes monoméricos de copolimerización.

45 Entre los otros monómeros insaturados polimerizables, monómeros insaturados polimerizables que contienen grupo funcional ácido tales como monómeros insaturados que contienen grupo carboxilo, monómeros insaturados que contienen grupo ácido sulfónico y monómeros insaturados a base de éster ácido de ácido fosfórico pueden usarse como catalizadores internos durante la reacción de reticulación de la resina que contiene grupo hidroxilo obtenida con un compuesto de poliisocianato, en cuyo caso pueden usarse en cantidades en el intervalo de preferiblemente aproximadamente 0,1 a 5% en masa y más preferiblemente aproximadamente 0,5 a 3% en masa, en base a la cantidad total de la mezcla de monómeros que componen la resina.

50 El método para copolimerizar la mezcla de monómeros para obtener la resina acrílica que contiene grupo hidroxilo no está restringido particularmente, y puede usarse cualquier método de copolimerización conocido públicamente. Lo más preferido es usar un método de polimerización en disolución, en el que la polimerización se realiza en un disolvente orgánico en presencia de un iniciador de polimerización.

Los ejemplos de disolventes orgánicos para ser usados en el método de polimerización en disolución incluyen

- disolventes aromáticos tales como tolueno, xileno e hidrocarburos aromáticos de alto punto de ebullición; disolventes estéricos tales como acetato de etilo, acetato de butilo, acetato de 3-metoxibutilo, acetato de éter etílico de etilenglicol y acetato de éter metílico de propilenglicol; disolventes a base de cetona tales como metiletilcetona, metilisobutilcetona y metilamiltona; disolventes a base de éter de glicol tales como éter monometílico de etilenglicol, éter monobutílico de etilenglicol y éter monometílico de propilenglicol; y propionato de propilo, propionato de butilo, propionato de etoxietilo y similares. Los ejemplos de hidrocarburos aromáticos de alto punto de ebullición disponibles en el mercado incluyen "SWASOL 1000" (nombre comercial de Cosmo Oil Co., Ltd., disolvente a base de petróleo de alto punto de ebullición).
- Puede usarse uno cualquiera de estos disolventes orgánicos, o pueden usarse dos o más en combinación. Particularmente cuando la resina acrílica que contiene grupo hidroxilo tiene un valor de hidroxilo alto, el disolvente orgánico usado es preferiblemente un disolvente estérico de alto punto de ebullición o un disolvente a base de cetona, desde el punto de vista de la solubilidad de la resina. También pueden usarse disolventes aromáticos de alto punto de ebullición en combinaciones.
- Los ejemplos de iniciadores de polimerización que pueden usarse para la copolimerización de resinas acrílicas que contienen grupo hidroxilo incluyen iniciadores de polimerización por radicales conocidos públicamente tales como 2,2'-azobisisobutironitrilo, peróxido de benzoílo, 2,2-di(t-amilperoxi)butano, peróxido de di-t-butilo, peróxido de di-t-amilo, peroctoato de t-butilo y 2,2'-azobis(2-metilbutironitrilo).
- La resina acrílica que contiene grupo hidroxilo puede consistir en un único tipo de copolímero, o puede comprender dos o más tipos de copolímeros.
- Desde el punto de vista tanto del estado a prueba de deterioro como de la resistencia al agua, el valor de hidroxilo de la resina acrílica que contiene grupo hidroxilo está en el intervalo de preferiblemente 10 a 200 mgKOH/g, más preferiblemente 50 a 200 mgKOH/g e incluso más preferiblemente 80 a 200 mgKOH/g.
- Desde el punto de vista de la resistencia a los ácidos y la apariencia acabada, el peso molecular medio ponderal de la resina acrílica que contiene grupo hidroxilo está en el intervalo de preferiblemente 5.000 a 30.000, más preferiblemente 5.000 a 20.000 e incluso más preferiblemente 10.000 a 20.000.
- El peso molecular medio ponderal al que se hace referencia en toda la presente memoria descriptiva es el valor calculado a partir de un cromatograma medido por cromatografía de permeación en gel, con el peso molecular de un patrón de poliestireno como referencia. El cromatógrafo de permeación en gel usado fue un "HLC8120GPC" (producto de Tosoh Corp.). Se usaron cuatro columnas, a saber, "TSKgel G-4000HXL", "TSKgel G-3000HXL", "TSKgel G-2500HXL" y "TSKgel G-2000HXL" (todos nombres comerciales de Tosoh Corp.), con las siguientes condiciones: fase móvil: tetrahidrofurano, temperatura de medida: 40°C, caudal: 1 cm³/min, detector: RI.
- Desde el punto de vista de la dureza de la película de revestimiento y la apariencia acabada, la temperatura de transición vítrea de la resina acrílica que contiene grupo hidroxilo está preferiblemente en el intervalo de -30°C a 30°C y especialmente -20°C a 20°C.
- 35 Agente de curado (B)**
- El agente de curado usado puede ser un compuesto de poliisocianato (incluyendo compuestos bloqueados), o una resina de amino tal como una resina de melamina, resina de guanamina o resina de urea. Desde el punto de vista de obtener una película de revestimiento con excelente resistencia a la intemperie, estado a prueba de deterioro, dureza y adhesión de la película de revestimiento, se prefiere un compuesto de poliisocianato y/o resina de melamina.
- 40 Un compuesto de poliisocianato es un compuesto que tiene dos o más grupos isocianato en la molécula.**
- Los ejemplos de compuestos de poliisocianato incluyen diisocianatos orgánicos, entre los cuales están diisocianatos alifáticos tales como diisocianato de hexametileno y diisocianato de trimetilhexametileno; diisocianatos alifáticos cíclicos tales como diisocianatos de xilileno hidrogenados y diisocianato de isoforona; y diisocianatos aromáticos tales como diisocianato de tolieno y diisocianato de 4,4'-difenilmetano; así como productos de adición de estos diisocianatos orgánicos con alcoholes polihidroxilados, resinas de poliéster de bajo peso molecular o agua, o polímeros ciclados de los diisocianatos orgánicos mencionados anteriormente, o isocianato/biurets, y estos compuestos de poliisocianato también pueden usarse en una forma bloqueada con un agente de bloqueo. Cuando se usa un compuesto de isocianato bloqueado, se prefiere usar un catalizador de disociación en combinación con él.
- Los ejemplos de compuestos de isocianato disponibles en el mercado representativos incluyen BURNOCK D-750, -800, DN-950, -970 y 15-455 (todos nombres comerciales de DIC Corp.), SUMIDUR N3300 o N3390 (ambos nombres comerciales de Sumitomo Bayer Urethane Co., Ltd.), y DURANATE 24A-100, TPA-100, TLA-100 y P301-75E (todos nombres comerciales de Asahi Kasei Chemicals Corp.).
- Los compuestos de poliisocianato con grupos isocianato bloqueados incluyen los obtenidos bloqueando compuestos de poliisocianato que tienen grupos isocianato libres con agentes de bloqueo conocidos tales como oximas, fenoles, alcoholes, lactamas, ésteres de ácido malónico o mercaptanos. Los ejemplos de productos comerciales

representativos incluyen BURNOCK D-550 (nombre comercial de DIC Corp.) y DURANATE SBN-70 (nombre comercial de Asahi Kasei Corp.).

5 Los ejemplos de resinas de melamina que se prefieren para el uso incluyen resinas de melamina que tienen los grupos metilol de melaminas metiloladas eterificadas con alcoholes monohidroxilados de 1 a 8 átomos de carbono. Una resina de melamina eterificada puede tener todos los grupos metilol de la melamina metilolada eterificados, o solo eterificados parcialmente con grupos metilol o grupos imino residuales.

Los ejemplos específicos de resinas de melamina eterificadas incluyen melaminas eterificadas con alquilo tales como melaminas eterificadas con metilo, melaminas eterificadas con etilo y eterificadas con butilo. Pueden usarse cualesquiera resinas de melamina eterificadas en solitario, o pueden usarse dos o más en combinación.

10 Los ejemplos de resinas de melamina disponibles en el mercado incluyen resinas de melamina butiladas (U-VAN 20SE-60 y U-VAN 225, productos de Mitsui Chemicals, Inc., SUPER BECKAMINE G840 y SUPER BECKAMINE G821, productos de DIC Corp.), resinas de melamina metiladas (SAIMEL 303, producto de Nihon Cytec Industries Inc., SUMIMAL M-100 y SUMIMAL M-40S, productos de Sumimoto Chemical Co., Ltd.), resinas de melamina eterificadas con metilo (SAIMEL 303, SAIMEL 325, SAIMEL 327, SAIMEL 350 y SAIMEL 370, productos de Nihon Cytec Industries Inc., SUMIMAL M55, producto de Sumimoto Chemical Co., Ltd.), resinas de melamina eterificadas mixtas metiladas/butiladas (SAIMEL 253, SAIMEL 202, SAIMEL 238, SAIMEL 254, SAIMEL 272 y SAIMEL 1130, productos de Nihon Cytec Industries, Inc., SUMIMAL M66B, producto de Sumimoto Chemical Co., Ltd.), y resinas de melamina eterificadas mixtas metiladas/isobutiladas (SAIMEL XV805, producto de Nihon Cytec Industries, Inc.).

20 La proporción de mezcla del agente de curado puede ser tan apropiada como para que la película de revestimiento se cure y exhiba un rendimiento adecuado, pero desde el punto de vista de la curabilidad de la película de revestimiento que se va a obtener, la proporción de resina que contiene grupo hidroxilo/agente de curado está preferiblemente en el intervalo de 80/20 a 50/50 como relación de masas.

25 Cuando se usa un compuesto de poliisocianato en el agente de curado, la proporción de mezcla es preferiblemente tal que la relación equivalente de los grupos isocianato del compuesto de poliisocianato y los grupos hidroxilo de la resina que contiene grupo hidroxilo en la composición de revestimiento de la invención (NCO/OH) está habitualmente en el intervalo de 0,5 a 2,0 y especialmente 0,7 a 1,5.

Dispersión de partículas de sílice revestidas con resina acrílica (C)

30 La dispersión de partículas de sílice revestidas con resina acrílica (C) es una dispersión de partículas de sílice revestidas con resina acrílica que es el producto de reacción de partículas de sílice con un grupo insaturado polimerizable (c1) y un monómero insaturado polimerizable (c2), en una relación de masas de (c1):(c2) = 20:80 a 90:10, el monómero insaturado polimerizable (c2) incluye, como al menos una parte de sus componentes, el monómero insaturado polimerizable (c2) específico descrito a continuación, y el peso molecular de la resina que cubre las partículas de sílice es 400 a 6.000.

Partículas de sílice con grupo insaturado polimerizable (c1)

35 Las partículas de sílice con un grupo insaturado polimerizable (c1) pueden ser partículas de sílice (c1-i) que tienen un grupo insaturado polimerizable, que pueden obtenerse, por ejemplo, mezclando y calentando las partículas de sílice (d), un disolvente orgánico (e) y un monómero que tiene un grupo insaturado polimerizable y un grupo sililo hidrolizable (f), o pueden ser partículas de sílice que contienen grupo insaturado polimerizable (c1-ii) obtenidas añadiendo una amina terciaria (g) a las partículas de sílice (c1-i) que tienen un grupo insaturado polimerizable. Desde el punto de vista de la propiedad de almacenamiento del material de revestimiento y el punto de vista de la resistencia al deterioro de la película de revestimiento que se va a obtener, se prefiere usar (c1-ii) como partículas de sílice con un grupo insaturado polimerizable (c1).

Partículas de sílice (d)

45 Las partículas de sílice (d) usadas pueden ser cualesquiera partículas de sílice que puedan tener sus superficies modificadas con grupos insaturados polimerizables, formando enlaces covalentes con el monómero que tiene un grupo insaturado polimerizable y un grupo sililo hidrolizable (f), como se describe a continuación. Tales partículas de sílice (d) incluyen sílice seca, sílice húmeda, gel de sílice, micropartículas de sílice intercambiadas iónicamente con calcio y sílice coloidal, pero se prefiere particularmente la sílice coloidal, que consiste en micropartículas de sílice dispersadas en un medio de dispersión, y que tienen grupos hidroxilo y/o alcoxi sobre las superficies de las partículas.

50 Los ejemplos de medios de dispersión incluyen agua; disolventes a base de alcohol tales como metanol, etanol, isopropanol, n-propanol, isobutanol y n-butanol; disolventes a base de alcohol polihidroxilado tales como etilenglicol; derivados de alcohol polihidroxilado tales como éter monoetílico de etilenglicol, éter monobutílico de etilenglicol y éter monometílico de propilenglicol; y disolventes a base de cetona tales como metiletilcetona, metilisobutilcetona y alcohol de diacetona. Los medios de dispersión preferidos son disolventes a base de alcohol inferior y derivados de alcohol polihidroxilado inferior con 3 átomos de carbono o menos. Esto es para facilitar la retirada en la etapa de retirada del disolvente durante la producción de las partículas de sílice que contienen grupo insaturado polimerizable (c1-i).

Los ejemplos de sílice coloidal incluyen sol de sílice de metanol, IPA-ST, MEK-ST, NBA-ST, XBA-ST, DMAC-ST, PGM-ST, ST-UP, ST-OUP, ST-20, ST-40, ST-C, ST-N, ST-O, ST-50 y ST-OL (todos de Nissan Chemical Industries, Ltd.).

5 El tamaño medio de partícula primaria de las partículas de sílice (d) es preferiblemente 5 a 100 nm y más preferiblemente 5 a 50 nm. Si el tamaño medio de partícula primaria es más pequeño que 5 nm, el efecto de mejorar las propiedades mecánicas y otras puede reducirse cuando la presente dispersión se usa en mezcla con otro material orgánico. Si el tamaño medio de partícula primaria excede de 100 nm, puede darse como resultado una pérdida de transparencia.

10 En toda la presente memoria descriptiva, el "tamaño medio de partícula primaria" significa la mediana del diámetro (d50) en la distribución de tamaños de partícula en base a volumen, midiéndose la distribución de tamaños de partícula en base a volumen por difracción/dispersión láser. Según la invención, la distribución de tamaños de partícula en base a volumen de la presente dispersión se midió usando un analizador de distribuciones de tamaños de partícula por difracción/dispersión láser "Microtrac NT3300" (nombre comercial de Nikkiso Co., Ltd.). La concentración de la muestra se ajustó para el intervalo de transmitancia prescrito establecido por el aparato.

Disolvente orgánico (e)

15 El disolvente orgánico (e) es preferiblemente un disolvente orgánico hidrófilo, incluyendo los ejemplos de disolventes orgánicos hidrófilos disolventes orgánicos a base de alcohol tales como metanol, etanol, isopropanol, n-butanol e isobutanol; disolventes orgánicos a base de éter tales como dioxano y tetrahidrofurano; disolventes orgánicos a base de éter de glicol tales como éter monometílico de etilenglicol, éter monoetílico de etilenglicol, éter mono-n-propílico de etilenglicol, éter mono-isopropílico de etilenglicol, éter mono-n-butílico de etilenglicol, éter mono-isobutílico de etilenglicol, éter mono-terc-butílico de etilenglicol, éter monometílico de dietilenglicol, éter monoetílico de dietilenglicol, éter mono-n-propílico de dietilenglicol, éter mono-isopropílico de dietilenglicol, éter mono-n-butílico de dietilenglicol, éter mono-isobutílico de dietilenglicol, éter mono-terc-butílico de dietilenglicol, éter monometílico de propilenglicol, éter monoetílico de propilenglicol, éter mono-n-propílico de propilenglicol, éter mono-isopropílico de propilenglicol, éter monometílico de dipropilenglicol, éter monoetílico de dipropilenglicol, éter mono-n-propílico de dipropilenglicol y éter mono-isopropílico de dipropilenglicol; y disolventes orgánicos estéricos tales como acetato de etilo, acetato de butilo, acetato de isobutilo y acetato de 3-metoxibutilo; cualquiera de los cuales puede usarse en solitario o en combinaciones de dos o más.

De estos, se prefieren los alcoholes y/o los éteres de glicol desde el punto de vista de las propiedades de almacenamiento y la resistencia al deterioro.

30 Se prefieren más entre estos, desde el punto de vista de las propiedades de almacenamiento y la resistencia al deterioro, alcoholes con puntos de ebullición de 64 a 132°C y preferiblemente puntos de ebullición de 82 a 118°C, y éteres de glicol con puntos de ebullición de 120 a 208°C y preferiblemente puntos de ebullición de 120 a 192°C.

35 Se prefieren aún más entre estos, desde el punto de vista de las propiedades de almacenamiento y la resistencia al deterioro, alcoholes de 2 a 8 átomos de carbono y preferiblemente 3 a 5 átomos de carbono, y éteres de glicol de 3 a 5 átomos de carbono y preferiblemente 3 a 4 átomos de carbono.

Monómero que tiene grupo insaturado polimerizable y grupo sililo hidrolizable (f)

40 El monómero que tiene un grupo insaturado polimerizable y un grupo sililo hidrolizable (f) puede ser, por ejemplo, 3-(met)acrililoxipropiltrimetoxisilano, 3-(met)acrililoxipropiltriethoxisilano, 2-(met)acrililoxietiltrimetoxisilano, 2-(met)acrililoxietiltriethoxisilano, 3-(met)acrililoxipropilmetildimetoxisilano, 2-(met)acrililoxietilmetildimetoxisilano, viniltrimetoxisilano, viniltriethoxisilano, aliltrimetoxisilano, aliltriethoxisilano, o un monómero que tiene un grupo insaturado polimerizable y un grupo sililo hidrolizable obtenido haciendo reaccionar un grupo funcional distinto al grupo sililo hidrolizable de un agente de acoplamiento de silano con un grupo funcional distinto al grupo insaturado de un compuesto insaturado.

45 Las partículas de sílice que contienen grupo insaturado polimerizable (c1-i) pueden obtenerse mezclando y calentando las partículas de sílice (d), el disolvente orgánico (e) y el monómero que tiene un grupo insaturado polimerizable y un grupo sililo hidrolizable (f).

50 Más específicamente, pueden producirse mezclando las partículas de sílice (d) dispersadas en un medio de dispersión, el disolvente orgánico (e) y el monómero que tiene un grupo insaturado polimerizable y un grupo sililo hidrolizable (f), y retirar por destilación azeotrópicamente el disolvente orgánico (e) y el medio de dispersión de las partículas de sílice (d) (incluyendo cualesquiera alcoholes inferiores producidos por hidrólisis del monómero que tiene un grupo insaturado polimerizable y un grupo sililo hidrolizable) a presión ordinaria o a presión reducida, intercambiando el medio de dispersión con el disolvente orgánico (e) a la vez de, o antes de, realizar una reacción de condensación deshidratante con calentamiento.

55 La concentración del contenido de no volátiles de la dispersión durante la reacción está preferiblemente en el intervalo de aproximadamente 5 a aproximadamente 50% en masa. Si la concentración del contenido de no volátiles es menos que aproximadamente 5% en masa, es decir, si el contenido de disolvente es mayor que aproximadamente 95% en

masa, entonces el tiempo de reacción entre las partículas de sílice (d) y el monómero que tiene un grupo insaturado polimerizable y un grupo sililo hidrolizable (f) será más largo, disminuyendo potencialmente la eficacia de producción. Por otra parte, si la concentración del contenido de no volátiles es mayor que aproximadamente 50% en masa, el producto puede sufrir potencialmente gelificación.

5 En el método de producción, los átomos de silicio en las superficies de las partículas de sílice (d) y los átomos de silicio del monómero que tiene un grupo insaturado polimerizable y un grupo sililo hidrolizable (f) se unen por medio de átomos de oxígeno formando enlaces siloxano, permitiendo de este modo obtener una dispersión de partículas de sílice (c1-i) que tiene un grupo insaturado polimerizable, con un enlace químico entre las partículas de sílice (d) y el monómero que tiene un grupo insaturado polimerizable y un grupo sililo hidrolizable (f).

10 La proporción de mezcla del monómero que tiene un grupo insaturado polimerizable y un grupo sililo hidrolizable (f), para obtener las partículas de sílice (c1-i) que tienen un grupo insaturado polimerizable, es preferiblemente de aproximadamente 0,2 partes en masa a aproximadamente 95 partes en masa, más preferiblemente de aproximadamente 0,5 partes en masa a aproximadamente 50 partes en masa, e incluso más preferiblemente de aproximadamente 1,0 partes en masa a aproximadamente 20 partes en masa, con respecto a 100 partes en masa de las partículas de sílice (d).

15 Si la proporción del monómero que tiene un grupo insaturado polimerizable y un grupo sililo hidrolizable (f) es menos que aproximadamente 0,2 partes en masa, las partículas de sílice (c1-i) resultantes que tienen un grupo insaturado polimerizable pueden tener potencialmente una estabilidad deficiente en el medio de dispersión. Si la proporción del monómero que tiene un grupo insaturado polimerizable y un grupo sililo hidrolizable (f) es mayor que aproximadamente 95 partes en masa, un residuo sin reaccionar del monómero que tiene un grupo insaturado polimerizable y un grupo sililo hidrolizable (f) puede permanecer durante la reacción con las partículas de sílice (d).

20 A fin de obtener partículas de sílice (c1-i) que tienen un grupo insaturado polimerizable, puede hacerse reaccionar un alcoxisilano con un grupo alquilo de 1 o más átomos de carbono con las partículas de sílice (d) si fuera necesario, junto con el monómero que tiene un grupo insaturado polimerizable y un grupo sililo hidrolizable (f). Hacer reaccionar el alcoxisilano con un grupo alquilo de uno o más átomos de carbono puede mejorar la resistencia al agua de la película de revestimiento que se va a obtener. Los ejemplos de alcoxisilanos con un grupo alquilo de uno o más átomos de carbono incluyen metiltrimetoxisilano, etiltrimetoxisilano, propiltrimetoxisilano, butiltrimetoxisilano, hexiltrimetoxisilano, deciltrimetoxisilano y dodeciltrimetoxisilano, así como estos compuestos que tienen los grupos metoxi reemplazados por grupos etoxi (por ejemplo, metiltri-etoxisilano).

25 Desde el punto de vista de la estabilidad de almacenamiento y la resistencia al deterioro, las partículas de sílice con un grupo insaturado polimerizable (c1) son preferiblemente una dispersión de partículas de sílice que contienen grupo insaturado polimerizable (c1-ii), obtenida añadiendo una amina terciaria (g) a la dispersión de partículas de sílice que contienen grupo insaturado polimerizable (c1-i) obtenidas a partir de los componentes (d), (e) y (f).

Amina terciaria (g)

35 La amina terciaria (g) a ser usada no está restringida particularmente, siempre y cuando sea una amina terciaria (g) que tenga un peso molecular de 120 a 380, preferiblemente 130 a 350 y más preferiblemente 150 a 300, y con un grupo alquilo y/o arilo terminal.

40 Desde el punto de vista de las propiedades de almacenamiento y la resistencia al deterioro, la amina terciaria (g) es preferiblemente una en donde al menos uno de los grupos alquilo de la amina terciaria (g) es un grupo alquilo de 3 o más átomos de carbono, preferiblemente 4 a 12 átomos de carbono y más preferiblemente 5 a 10 átomos de carbono.

Entre estas, desde el punto de vista de las propiedades de almacenamiento y la resistencia al deterioro, lo más preferiblemente al menos uno de los grupos alquilo de la amina terciaria (g) es un grupo alquilo de cadena lineal.

Los ejemplos para la amina terciaria (g) incluyen:

45 aminas terciarias de cadena lineal tales como tripropilamina, tributilamina, tri-n-pentilamina, tri-n-hexilamina, tri-n-heptilamina y tri-n-octilamina;

aminas terciarias ramificadas tales como tritridecilaminas ramificadas, que incluyen triisopropilamina, triisobutilamina y tri-2-etilhexilamina;

aminas terciarias con grupos hidrocarbonados mixtos, tales como dimetiloctilamina, dimetildodecilamina, dimetiloctadecilamina, hexildietilamina, octildietilamina y dietildodecilamina;

50 aminas terciarias alicíclicas tales como dimetilciclohexilamina y triciclohexilamina; y

aminas terciarias con sustituyentes de anillos aromáticos, tales como dimetilbencilamina y tribencilamina. Puede usarse una cualquiera de estas o una combinación de dos o más de estas.

El método para añadir la amina terciaria (g) a la dispersión de partículas de sílice que contienen grupo insaturado

polimerizable (c1-i) puede ser cualquier método que sea conocido en la técnica anterior.

5 Desde el punto de vista de la estabilidad de almacenamiento y de la resistencia al deterioro de la película de revestimiento que se va a obtener cuando se añade a un material de revestimiento, la cantidad de amina terciaria (g) usada es 0,1 a 5,0 partes en masa, preferiblemente 1,5 a 3,0 partes en masa y más preferiblemente 1,7 a 2,5 partes en masa, en base a 100 partes en masa como contenido de sólidos de las partículas de sílice que contienen grupo insaturado polimerizable (i).

La dispersión de partículas de sílice que contienen grupo insaturado polimerizable (c1-ii) puede obtenerse de esta manera.

10 Las partículas de sílice con un grupo insaturado polimerizable (c1) obtenidas como se describió anteriormente se hacen reaccionar con un monómero insaturado polimerizable (c2), en una relación de masas de sólidos de (c1):(c2) = 20:80 a 90:10, para obtener una dispersión de partículas de sílice revestidas con resina acrílica (C).

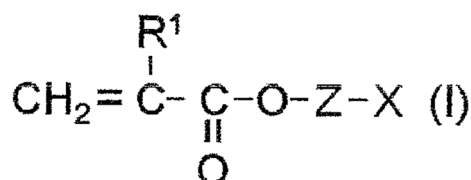
Monómero insaturado polimerizable (c2)

El monómero insaturado polimerizable (c2) incluye un monómero insaturado polimerizable específico (c2-1) como al menos una parte de sus componentes.

15 Monómero (c2-1)

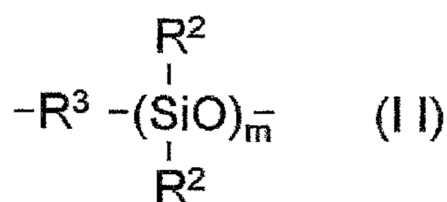
El monómero (c2-1) es un monómero insaturado polimerizable representado por la siguiente fórmula (I):

[Fórmula química 3]



20 (en donde R¹ es un átomo de hidrógeno o grupo metilo, Z representa una estructura que incluye la siguiente fórmula (II), y X representa un átomo de hidrógeno o un grupo seleccionado de entre grupos (met)acrilóilo, alquilo, hidroxilo, amino y arilo);

[Fórmula química 4]



25 (en donde m representa un número entero de 5 a 200, R² representa grupos fenilo o grupos alquilo de 1 a 6 átomos de carbono, que pueden ser iguales o diferentes, y R³ representa un grupo alquileo de 1 a 6 átomos de carbono).

En la fórmula (I), X representa un átomo de hidrógeno o un grupo seleccionado de entre grupos (met)acrilóilo, alquilo, hidroxilo, amino, epoxi (alíclico), carboxilo, mercapto, vinilo, isocianato y arilo, pero es preferiblemente un grupo seleccionado de entre grupos (met)acrilóilo y alquilo, y más preferiblemente es un grupo seleccionado de entre grupos (met)acrilóilo y grupos alquilo de 1 a 10 átomos de carbono.

30 En la fórmula (II), m representa un número entero de 5,5 a 160, pero es preferiblemente un número entero de 12 a 106 y más preferiblemente 23 a 64.

También en la fórmula (II), R² representa grupos fenilo o grupos alquilo de 1 a 6 átomos de carbono, que pueden ser iguales o diferentes, pero preferiblemente representan grupos alquilo de 1 a 3 átomos de carbono, y más preferiblemente grupos metilo.

35 También en la fórmula (II), R³ representa un grupo alquileo de 1 a 6 átomos de carbono, pero preferiblemente es un grupo alquileo de 1 a 3 átomos de carbono, y más preferiblemente un grupo metileno.

La proporción del monómero (c2-1) en el monómero insaturado polimerizable (c2) es 0,01 a 15% en masa, preferiblemente 0,05 a 5% en masa y más preferiblemente 0,1 a 3% en masa, en base a la masa total del monómero insaturado polimerizable.

Monómero (c2-2)

El monómero (c2-2) es un compuesto que tiene al menos un grupo insaturado polimerizable en la molécula, y es un monómero distinto a (c2-1). Se enumeran a continuación ejemplos específicos.

5 (1) Monómeros insaturados polimerizables que contienen grupo hidroxilo: los monómeros insaturados polimerizables que contienen grupo hidroxilo son compuestos que tienen al menos un grupo hidroxilo y al menos un grupo insaturado polimerizable en la molécula, y específicamente, un monómero insaturado polimerizable que contiene grupo hidroxilo es preferiblemente un monoéster de ácido acrílico o ácido metacrílico y un alcohol dihidroxilado de 2 a 10 átomos de carbono, ejemplos del cual incluyen (met)acrilatos de hidroxialquilo tales como (met)acrilato de 2-hidroxietilo, (met)acrilato de 2-hidroxipropilo, (met)acrilato de 3-hidroxipropilo y (met)acrilato de 4-hidroxibutilo. Como
10 monómero insaturado polimerizable que contiene grupo hidroxilo (c2-2) también pueden mencionarse productos de adición de polimerización por apertura de anillo de los (met)acrilatos de hidroxialquilo mencionados anteriormente, y lactonas tales como ϵ -caprolactona. Los ejemplos específicos incluyen "PLACCEL FA-1", "PLACCEL FA-2", "PLACCEL FA-3", "PLACCEL FA-4", "PLACCEL FA-5", "PLACCEL FM-1", "PLACCEL FM-2", "PLACCEL FM-3", "PLACCEL FM-4" y "PLACCEL FM-5" (todos nombres comerciales de Dical Chemical Industries, Ltd.).

15 (2) Monómeros insaturados polimerizables con grupos hidrocarbonados alicíclicos: los monómeros insaturados polimerizables con grupos hidrocarbonados alicíclicos pueden ser (met)acrilato de ciclohexilo, (met)acrilato de isobornilo, (met)acrilato de triclododecanilo, (met)acrilato de adamantilo, (met)acrilato de 3,5-dimetiladamantilo, metacrilato de 3-tetraciclododecilo, (met)acrilato de 4-metilciclohexilmetilo, (met)acrilato de 4-etilciclohexilmetilo, (met)acrilato de 4-metoxiciclohexilmetilo, (met)acrilato de terc-butilciclohexilo, (met)acrilato de ciclooctilo,
20 (met)acrilato de ciclododecilo, (met)acrilato de tetrahidrofurfurilo, o similares.

(3) Monómeros insaturados polimerizables que contienen grupo ácido: compuestos que tienen al menos un grupo ácido y un enlace insaturado en la molécula, ejemplos de los cuales incluyen monómeros insaturados polimerizables que contienen grupo carboxilo tales como ácido (met)acrílico, ácido crotonico, ácido itacónico, ácido maleico y anhídrido maleico; monómeros insaturados polimerizables que contienen grupo ácido sulfónico tales como ácido
25 vinilsulfónico y (met)acrilato de sulfoetilo; y monómeros insaturados polimerizables a base de éster ácido de ácido fosfórico tales como fosfato ácido de 2-(met)acriloiloxietilo, fosfato ácido de 2-(met)acriloiloxipropilo, fosfato ácido de 2-(met)acriloiloxi-3-cloropropilo y ácido 2-metacriloiloxietilfenilfosfórico.

(4) Monoésteres de ácido (met)acrílico y alcoholes monohidroxilados de 1 a 20 átomos de carbono; los ejemplos incluyen (met)acrilato de metilo, (met)acrilato de etilo, (met)acrilato de propilo, (met)acrilato de n-butilo, (met)acrilato de isobutilo, (met)acrilato de t-butilo, (met)acrilato de 2-etilhexilo, (met)acrilato de isooctilo, (met)acrilato de isomiristilo, acrilato de isoestearilo (nombre comercial de Osaka Organic Chemical Industry, Ltd.), (met)acrilato de laurilo, (met)acrilato de tridecilo y (met)acrilato de estearilo.

(5) Monómeros insaturados polimerizables que contienen grupo alcoxisililo: los ejemplos incluyen viniltrimetoxisilano, acriloxietiltrimetoxisilano, metacriloxietiltrimetoxisilano, acriloxipropiltrimetoxisilano, metacriloxipropiltrimetoxisilano, acriloxipropiltriethoxisilano, metacriloxipropiltriethoxisilano y vinil-tris(β -metoxietoxi)silano.

(6) Monómeros insaturados polimerizables aromáticos: los ejemplos incluyen estireno, α -metilestireno y viniltolueno.

(7) Monómeros insaturados polimerizables que contienen grupo glicidilo: compuestos que tienen un grupo glicidilo y un enlace insaturado en la molécula, incluyendo los ejemplos específicos acrilato de glicidilo y metacrilato de glicidilo.

(8) Monómeros insaturados polimerizables que contienen nitrógeno: los ejemplos incluyen (met)acrilamida, dimetilacrilamida, N,N-dimetilpropilacrilamida, N-butoximetilacrilamida, N-metilolmetacrilamida, diacetonaacrilamida, (met)acrilato de N,N-dimetilaminoetilo, vinilpiridina y vinilimidazol.

(9) Otros compuestos de vinilo: los ejemplos incluyen acetato de vinilo, propionato de vinilo, cloruro de vinilo y los ésteres de versatato de vinilo "VEOVA 9" y "VEOVA 10" (nombres comerciales de Japan Chemtech, Ltd.).

(10) Compuestos a base de nitrilo que contienen enlace insaturado: los ejemplos incluyen acrilonitrilo y metilacrilonitrilo.

El monómero insaturado polimerizable (c2-2) puede usarse en solitario o como una combinación de dos o más.

En toda la presente memoria descriptiva, el término "grupo insaturado polimerizable" significa un grupo insaturado que puede participar en polimerización por radicales. Los ejemplos de tales grupos insaturados polimerizables incluyen vinilo y (met)acrilóilo.

50 También en toda la presente memoria descriptiva, "(met)acrilato" significa "acrilato o metacrilato". El término "ácido (met)acrílico" significa "ácido acrílico o ácido metacrílico". El término "(met)acrilóilo" significa "acrilóilo o metacrilóilo". El término "(met)acrilamida" significa "acrilamida o metacrilamida".

Desde el punto de vista de la resistencia al deterioro de la película de revestimiento que se va a obtener, el monómero insaturado polimerizable (c2-2) incluye preferiblemente el monómero insaturado polimerizable que contiene grupo

hidroxilo (1) como al menos una parte del mismo. Particularmente, desde el punto de vista de la resistencia al deterioro de la película de revestimiento que se va a formar, se prefiere usar un monómero insaturado polimerizable que contiene grupo hidroxilo con un grupo hidrocarbonado que contiene grupo hidroxilo de 4 o más átomos de carbono, y especialmente (met)acrilato de 4-hidroxibutilo. Cuando el monómero insaturado polimerizable (c2-2) incluye el monómero insaturado polimerizable que contiene grupo hidroxilo (1) como al menos una parte del mismo, la cantidad es preferiblemente 10 a 50% en masa, más preferiblemente 20 a 45% en masa e incluso más preferiblemente 25 a 40% en masa, en base al monómero insaturado polimerizable (c2-2).

Desde el punto de vista de la resistencia al deterioro, la resistencia a los ácidos, la resistencia a las manchas y la apariencia externa de la película de revestimiento que se va a formar, el monómero insaturado polimerizable (c2-2) incluye preferiblemente el monómero insaturado polimerizable con un grupo hidrocarbonado alicíclico (2) como al menos una parte del mismo. Más específicamente, desde el punto de vista de la resistencia a los ácidos y la resistencia a las manchas, incluye preferiblemente (met)acrilato de ciclohexilo y (met)acrilato de isobornilo. Cuando el monómero insaturado polimerizable (c2-2) incluye el monómero insaturado polimerizable con un grupo hidrocarbonado alicíclico (2) como al menos una parte del mismo, la cantidad es preferiblemente 5 a 60% en masa, más preferiblemente 10 a 55% en masa e incluso más preferiblemente 20 a 50% en masa, en base al monómero insaturado polimerizable (c2-2).

Desde el punto de vista de la resistencia al deterioro, la resistencia a los ácidos, la resistencia a las manchas y la apariencia externa de la película de revestimiento que se va a formar, el monómero insaturado polimerizable (c2-2) incluye preferiblemente el monómero insaturado polimerizable aromático (6) como al menos una parte del mismo. Más específicamente, desde el punto de vista de la resistencia a los ácidos y la resistencia a las manchas, incluye preferiblemente estireno. Cuando el monómero insaturado polimerizable (c2-2) incluye el monómero insaturado polimerizable aromático (6) como al menos una parte del mismo, la cantidad es preferiblemente 5 a 40% en masa, más preferiblemente 10 a 30% en masa e incluso más preferiblemente 15 a 25% en masa, en base al monómero insaturado polimerizable (c2-2).

Método para producir una dispersión de partículas de sílice revestidas con resina acrílica (C)

La dispersión de partículas de sílice revestidas con resina acrílica (C) puede obtenerse por reacción de polimerización de las partículas de sílice con un grupo insaturado polimerizable (c1) y el monómero insaturado polimerizable (c2), en presencia de un disolvente. El método de polimerización no está restringido particularmente, y puede usarse cualquier método de polimerización conocido públicamente, pero se prefiere usar un método de polimerización en disolución en el que la polimerización se realiza en un disolvente orgánico, en presencia de un catalizador e iniciador de polimerización apropiados.

Los ejemplos de disolventes orgánicos para ser usados en el método de polimerización en disolución incluyen compuestos aromáticos tales como benceno, tolueno, xileno, etilbenceno, "SWASOL 1000" y "SWASOL 1500" (nombres comerciales de Maruzen Petrochemical Co., Ltd., disolventes a base de petróleo de alto punto de ebullición), disolventes a base de hidrocarburo tales como pentano, hexano, heptano, octano, ciclohexano, cicloheptano y trementina mineral; hidrocarburos halogenados tales como tricloroetileno y tetracloroetileno; disolventes a base de éster tales como acetato de etilo, acetato de n-butilo, acetato de isobutilo, propionato de etilo, acetato de metilcelosolve, acetato de butilcarbitol, acetato de éter monometílico de etilenglicol, acetato de éter monobutílico de dietilenglicol y propionato de 3-etoxietilo; disolventes a base de cetona tales como metiletilcetona, metilisobutilcetona, diisobutilcetona y ciclohexanona; disolventes a base de alcohol tales como metanol, etanol, isopropanol, n-butanol, sec-butanol, isobutanol, etilenglicol, éter monometílico de etilenglicol, éter monoetilico de etilenglicol y éter monobutílico de etilenglicol; disolventes a base de éter tales como éter n-butílico, dioxano, éter dibutílico y éter dimetilico de etilenglicol; y dimetilsulfóxido, dimetilformamida, N-metilpirrolidona o agua. Puede usarse cualquiera de estos disolventes orgánicos en solitario o en combinaciones de dos o más. De los mencionados, se prefieren los disolventes aromáticos y los disolventes estéricos, y se prefieren más los disolventes a base de éster, desde el punto de vista de la apariencia externa de la película de revestimiento formada.

El iniciador de polimerización a ser usado para la polimerización no está restringido particularmente, y los ejemplos incluyen iniciadores de polimerización por radicales conocidos, entre los cuales están iniciadores de polimerización a base de peróxido tales como peróxido de benzoilo, hidroperóxido de para-mentano, hidroperóxido de cumeno, peróxido de lauroilo, peróxido de ciclohexanona, peróxido de 3,3,5-trimetilciclohexanona, peróxido de metilciclohexanona, peroxipivalato de terc-butilo, 1,1'-bis(terc-butilperoxi)ciclohexano, 1,1-bis(terc-butilperoxi)-3,3,5-trimetilciclohexano, 4,4-bis(terc-butilperoxi)valerato de n-butilo, 2,2'-di(terc-butilperoxi)butano, hidroxiperóxido de terc-butilo, 2,5-dihidroperóxido de 2,5-dimetilhexano, peróxido de di-terc-butilo, peroxidicarbonato de di-n-propilo, hexanoato de terc-hexilperoxi-2-etilo, 1,3-bis(terc-butilperoxi-m-isopropil)benceno, 2,5-dimetil-2,5-di(terc-butilperoxi)hexano, peróxido de diisopropilbenceno, peróxido de terc-butilcumilo, peróxido de decanoilo, peróxido de lauroilo, peróxido de benzoilo, peróxido de 2,4-diclorobenzoilo, peroxidicarbonato de bis(terc-butilciclohexilo), peroxibenzoato de terc-butilo, 2,5-dimetil-2,5-di(benzoilperoxi)hexano y peróxido de hidrógeno; iniciadores de polimerización a base de compuestos azoicos tales como 1,1-azobis(ciclohexano-1-carbonitrilo), azocumeno, 2,2'-azobis-(2,4-dimetilvaleronitrilo), 2,2'-azobis(2-metilbutironitrilo), 2,2'-azobisisobutironitrilo, 2,2'-azobis-(4-metoxi-2,4-dimetilvaleronitrilo), 2,2'-azobis(2-metilpropionato) de dimetilo, 2,2'-di(2-hidroxi)azobisisobutironitrilo, ácido 4,4'-azobis(4-cianoalélico), 2-(terc-butilazo)-2-cianopropano, 2,2'-azobis(2,4,4-trimetilpentano), 2,2'-azobis(2-metilpropano), 2,2'-azobis(2-metilpropionato) de dimetilo y 2,2'-azobis-(N-butil-2-metilpropionamida); iniciadores a

base de ácido persulfúrico tales como persulfato de potasio y persulfato de sodio; e iniciadores a base de compuestos redox que comprenden peróxidos y agentes reductores.

5 La cantidad de iniciador de polimerización por radicales usada puede ser 0,1 a 20 partes en masa y preferiblemente 1 a 10 partes en masa, con respecto a 100 partes en masa del monómero insaturado polimerizable (c2). Si la cantidad del iniciador de polimerización por radicales es menos que 0,1 partes en masa, la proporción de monómero insaturado polimerizable (c2) sin reaccionar que no reacciona con las partículas de sílice con un grupo insaturado polimerizable (c1) aumentará potencialmente. Si la cantidad del iniciador de polimerización por radicales es mayor que 20 partes en masa, puede producirse una agregación de las partículas debido a una polimerización entre las partículas de sílice revestidas con resina acrílica. Las partículas de sílice revestidas con resina acrílica también pueden incluir monómero insaturado polimerizable (c2) sin reaccionar, o polímero que ha resultado de una reacción entre el monómero insaturado polimerizable (c2), pero que no ha reaccionado con las partículas de sílice con un grupo insaturado polimerizable (c1).

10 La relación de mezcla de la dispersión de las partículas de sílice con un grupo insaturado polimerizable (c1) y el monómero insaturado polimerizable (c2) está en el intervalo de (c1):(c2) = 20:80 a 90:10, preferiblemente 30:70 a 80:20 y más preferiblemente 40:60 a 60:40, como relación de masas de sólidos, desde el punto de vista de la apariencia externa de la película de revestimiento formada.

15 Cuando la reacción entre las partículas de sílice con un grupo insaturado polimerizable (c1) y el monómero insaturado polimerizable (c2) se va a llevar a cabo en un disolvente, la concentración en masa total de las partículas de sílice con un grupo insaturado polimerizable (c1) y el monómero insaturado polimerizable (c2) está preferiblemente en el intervalo de aproximadamente 10% en masa a aproximadamente 90% en masa, y especialmente aproximadamente 20% en masa a aproximadamente 70% en masa. Si la concentración en masa total es menos que aproximadamente 10% en masa, el tiempo de reacción será más largo y la eficacia de producción puede reducirse. Si la concentración en masa total es más alta que aproximadamente 90% en masa, la viscosidad del sistema de reacción aumentará, y la agitación puede volverse difícil.

20 Desde el punto de vista de minimizar la inhibición de la reacción de polimerización por el oxígeno y aumentar la velocidad de reacción, la reacción se lleva a cabo preferiblemente mientras se intercambia la fase gaseosa en el reactor con un gas inerte y se agita. La temperatura de reacción y el tiempo de reacción pueden seleccionarse apropiadamente dependiendo del tipo de monómero insaturado polimerizable (c2), pero preferiblemente la temperatura de reacción está en el intervalo de aproximadamente 0°C a aproximadamente 250°C y el tiempo de reacción está en el intervalo de 1 a 72 horas. La reacción se llevará a cabo habitualmente a presión ordinaria, pero puede llevarse a cabo también bajo presurización o bien a presión reducida.

25 La velocidad de polimerización del monómero insaturado polimerizable (c2) para la reacción es preferiblemente aproximadamente 90% o más alta o aproximadamente 95% o más alta. Si la velocidad de polimerización del monómero insaturado polimerizable (c2) es más baja que aproximadamente 90% el rendimiento de la película, tal como la resistencia al deterioro, puede ser inferior, y cuando se usa la dispersión obtenida de partículas de sílice revestidas con resina acrílica (C), puede encontrarse un problema de olor debido al monómero insaturado polimerizable (c2) sin reaccionar. La cantidad de monómero insaturado polimerizable (c2) sin reaccionar puede reducirse extendiendo el tiempo de reacción. Cuando la cantidad de monómero insaturado polimerizable (c2) sin reaccionar es baja, puede reducirse añadiendo un iniciador de polimerización por radicales y realizando una reacción de polimerización adicional. La dispersión de partículas de sílice revestidas con resina acrílica (C) obtenida puede tener opcionalmente su disolvente intercambiado con otro disolvente tal como agua.

30 Desde el punto de vista de la estabilidad de almacenamiento del material de revestimiento y la resistencia al deterioro de la película de revestimiento que se va a obtener, el peso molecular de la resina que cubre las partículas de sílice es 400 a 6.000, preferiblemente 1.000 a 5.500 y más preferiblemente 3.000 a 5.000.

35 El valor de hidroxilo de la resina que cubre las partículas de sílice en la dispersión de partículas de sílice revestidas con resina acrílica (C) que se obtiene por el método de producción mencionado anteriormente está preferiblemente en el intervalo de 50 a 200 mgKOH/g, especialmente 70 a 200 mgKOH/g y lo más especialmente 100 a 200 mgKOH/g desde el punto de vista de la resistencia al deterioro de la película de revestimiento formada.

40 Además, la temperatura de transición vítrea Tg de la resina que cubre las partículas de sílice en la dispersión de partículas de sílice revestidas con resina acrílica (C) obtenida por el método de producción está preferiblemente en el intervalo de -40 a 40°C, y más preferiblemente en el intervalo de -30 a 30°C, desde el punto de vista de la resistencia al deterioro de la película de revestimiento formada.

Según la invención, la temperatura de transición vítrea Tg es el valor calculado por la siguiente fórmula.

$$1/Tg(K) = W1/T1 + W2/T2 + \dots Wn/Tn$$

$$Tg(^{\circ}C) = Tg(K) - 273$$

55

En esta fórmula, W_1, W_2, \dots, W_n representa la fracción de masa de cada uno de los monómeros, y T_1, T_2, \dots, T_n representa la temperatura de transición vítrea T_g (K) de homopolímeros de cada uno de los monómeros.

La temperatura de transición vítrea del homopolímero de cada monómero es el valor según POLYMER HANDBOOK Fourth Edition, J. Brandrup, E.H. Immergut, E.A. Grulke, ed. (1999), y las temperaturas de transición vítrea de monómeros no enumerados en esta publicación son los valores medidos sintetizando un homopolímero del monómero a un peso molecular medio ponderal de aproximadamente 50.000, y determinando la temperatura de transición vítrea con un DSC220U de Seiko Instruments, Inc. (calorímetro de barrido diferencial). La medida se realizó pesando 50 mg de muestra en un plato de muestras especial y secándola a 130°C durante 3 horas, y elevando después la temperatura de -50°C a 150°C a una velocidad de 10°C/min en un gas inerte y leyendo la temperatura en el punto de inflexión de la curva de cambio de calor obtenida.

El contenido de la dispersión de partículas de sílice revestidas con resina acrílica (C) en el presente material de revestimiento puede estar en el intervalo de 0,1 a 25% en masa, preferiblemente 0,5 a 20% en masa y más preferiblemente 1 a 15% en masa, en base al contenido de sólidos total de la resina que contiene grupo hidroxilo (A) y el agente de curado (B).

Otros componentes

El presente material de revestimiento puede contener además aditivos para materiales de revestimiento habituales tales como catalizadores de curado, pigmentos, absorbentes de ultravioleta (por ejemplo, absorbentes a base de benzotriazol, absorbentes a base de triazina, absorbentes a base de derivados de ácido salicílico y absorbentes a base de benzofenona), estabilizantes a la luz (por ejemplo, piperidinas impedidas), agentes espesantes, agentes antiespumación, plastificantes, disolventes orgánicos, agentes de control superficial y agentes antisedimentación, en solitario o bien en combinaciones de dos o más.

Los ejemplos de agentes de curado incluyen catalizadores organometálicos tales como octilato de estaño, di(2-etilhexanoato) de dibutilestaño, di(2-etilhexanoato) de dioctilestaño, dilaurato de dibutilestaño, óxido de dibutilestaño, óxido de dioctilestaño y 2-etilhexanoato de plomo, y aminas terciarias. Puede usarse uno cualquiera de estos en solitario o en combinaciones de dos o más.

Cuando el presente material de revestimiento contiene un catalizador de curado, el contenido del catalizador de curado está preferiblemente en el intervalo de 0,05 a 10 partes en masa, más preferiblemente en el intervalo de 0,1 a 5 partes en masa e incluso más preferiblemente en el intervalo de 0,2 a 3 partes en masa, en base a 100 partes en masa como contenido de resina sólida total de la resina que contiene grupo hidroxilo (A) y el agente de curado (B).

Cuando el presente material de revestimiento contiene un absorbente de ultravioleta, el contenido del absorbente de ultravioleta está preferiblemente en el intervalo de 0,1 a 10 partes en masa, más preferiblemente en el intervalo de 0,2 a 5 partes en masa e incluso más preferiblemente en el intervalo de 0,3 a 2 partes en masa, en base a 100 partes en masa como contenido de resina sólida total de la resina que contiene grupo hidroxilo (A) y el agente de curado (B).

Cuando el presente material de revestimiento contiene un estabilizante a la luz, el contenido del estabilizante a la luz está preferiblemente en el intervalo de 0,1 a 10 partes en masa, más preferiblemente en el intervalo de 0,2 a 5 partes en masa e incluso más preferiblemente en el intervalo de 0,3 a 2 partes en masa, en base a 100 partes en masa como contenido de resina sólida total de la resina que contiene grupo hidroxilo (A) y el agente de curado (B).

El presente material de revestimiento puede ser un material de revestimiento de tipo un solo paquete, o un material de revestimiento multipaquete tal como un material de revestimiento de resina de dos paquetes. Cuando se usa un compuesto de poliisocianato no bloqueado como agente de curado en el presente material de revestimiento, desde el punto de vista de la estabilidad de almacenamiento, se prefiere usar un material de revestimiento de dos paquetes que contiene un compuesto base que incluye la resina que contiene grupo hidroxilo, y el agente de curado, mezclándose los dos justo antes del uso.

La forma del presente material de revestimiento no está restringida particularmente, pero es preferiblemente una disolución en disolvente orgánico o una forma de dispersión no acuosa.

Los ejemplos de disolventes orgánicos incluyen cetonas tales como acetona, metiletilcetona y metilisobutilcetona; ésteres tales como acetato de etilo, acetato de butilo, benzoato de metilo, propionato de etilo y propionato de metilo; éteres tales como tetrahidrofurano, dioxano y dimetoxietano; éteres de glicol tales como éter monometílico de etilenglicol, éter monoetilico de etilenglicol, éter monometílico de dietilenglicol, acetato de éter monometílico de propilenglicol y acetato de 3-metoxibutilo; hidrocarburos aromáticos, hidrocarburos alifáticos y similares.

Estos pueden usarse en combinaciones apropiadas, dependiendo del fin de ajustar la viscosidad o ajustar la revestibilidad.

El contenido de sólidos del presente material de revestimiento no está restringido particularmente. Por ejemplo, desde el punto de vista de la suavidad de la película de revestimiento curada y el acortamiento del tiempo de secado, se

prefiere llevar a cabo un ajuste apropiado usando un disolvente tal como un disolvente orgánico, para que la viscosidad esté en el intervalo de 15 a 60 segundos, medida con una copa Ford N° 4 a 20°C.

5 En toda la presente memoria descriptiva, "contenido de sólidos" significa el residuo que permanece después de retirar los componentes volátiles, aunque el residuo puede estar en forma sólida o bien forma líquida a temperatura ordinaria. La masa de sólidos puede calcularse definiendo el contenido de sólidos como la proporción de la masa del residuo cuando está seco con respecto a la masa antes del secado, y multiplicando el contenido de sólidos por la masa de la muestra antes del secado.

Método de revestimiento

10 No hay restricciones particulares en el artículo a ser revestido, sobre el que el presente material de revestimiento es para ser aplicado. Los ejemplos incluyen materiales de base metálica, por ejemplo, láminas de acero tales como láminas de acero laminadas en frío, láminas de acero galvanizadas, láminas de acero chapadas con aleaciones de cinc, placas de acero inoxidable o láminas de acero chapadas con estaño, o láminas de aluminio o láminas de aleaciones de aluminio; o diversos tipos de materiales plásticos. El artículo también puede ser una carrocería de vehículo, de cualquiera de diversos tipos de vehículos tales como automóviles, vehículos de dos ruedas o contenedores, formados de tales materiales.

15 El artículo a ser revestido también puede ser un artículo que es un material de base metálica o tiene una superficie metálica, tal como una carrocería de coche formada del mismo, y que ha sido tratado superficialmente por tratamiento con fosfato, tratamiento con cromato o tratamiento con óxido complejo. El artículo a ser revestido puede ser uno que tiene una película como primera capa tal como un revestimiento de electrodeposición formado, o uno que tiene una película como primera capa y una película de revestimiento intermedio formadas, o uno que tiene una película como primera capa, una película de revestimiento intermedio y una película de revestimiento base formadas, o uno que tiene una película como primera capa, película de revestimiento intermedio, película de revestimiento base y película de revestimiento transparente formadas, sobre cualquiera de los materiales de base metálica o carrocerías de coches mencionados anteriormente.

20 El método para aplicar el presente material de revestimiento no está restringido particularmente, y por ejemplo, pueden mencionarse revestimiento por pulverización con aire, revestimiento por pulverización sin aire, revestimiento por atomización rotatoria, revestimiento de cortina o similares, métodos que permiten la formación de películas de revestimiento húmedas. También puede aplicarse una carga electrostática si fuera necesario en estos métodos de revestimiento. Se prefieren especialmente entre estos el revestimiento por pulverización con aire y el revestimiento por atomización rotatoria.

25 Se prefiere habitualmente que la cantidad de revestimiento del presente material de revestimiento sea una cantidad para un espesor de película curada de aproximadamente 10 a 50 µm.

30 Cuando se lleva a cabo un revestimiento por pulverización con aire, un revestimiento por pulverización sin aire o un revestimiento por atomización rotatoria, la viscosidad del presente material de revestimiento se ajusta preferiblemente como sea apropiado usando un disolvente orgánico u otro disolvente hasta dentro de un intervalo de viscosidad adecuado para el revestimiento, y habitualmente hasta un intervalo de viscosidad de aproximadamente 15-60 segundos, medida con un viscosímetro de copa Ford N° 4.

35 La película de revestimiento húmeda obtenida revistiendo el presente material de revestimiento sobre el artículo a ser revestido se endurece por calentamiento, lo que puede llevarse a cabo usando medios de calentamiento conocidos con un horno de secado tal como, por ejemplo, un horno de calentamiento con aire, un horno eléctrico, un horno de calentamiento por inducción de infrarrojos o similares. La temperatura de calentamiento puede estar en el intervalo de 60 a 180°C, y preferiblemente 90 a 150°C. El tiempo de calentamiento no está restringido particularmente, pero está preferiblemente en el intervalo de 10 a 60 minutos y más preferiblemente 15 a 30 minutos.

40 Debido a que el presente material de revestimiento puede producir una película de revestimiento endurecida con una excelente resistencia al deterioro y una excelente apariencia de la película de revestimiento, puede usarse adecuadamente como composición de material de revestimiento transparente para capas superiores. El presente material de revestimiento es particularmente adecuado como material de revestimiento para un automóvil.

Método de formación de película de revestimiento multicapa

45 El método de formación de película de revestimiento multicapa, por el que el presente material de revestimiento se aplica como material de revestimiento transparente para capas superiores, puede ser un método de formación de película de revestimiento multicapa en el que al menos un material de revestimiento base coloreado y al menos un material de revestimiento transparente se aplican en ese orden sobre el artículo a ser revestido, o un método de formación de película de revestimiento multicapa en el que la composición de revestimiento de la invención se aplica como material de revestimiento transparente más externo.

50 Un ejemplo específico es un método de formación de película de revestimiento multicapa de tipo "dos capas, una cocción" en el que, por ejemplo, se aplica un material de capa base de tipo disolvente o acouso sobre un artículo a ser

5 revestido que tiene un material de revestimiento de electrodeposición y/o de capa intermedia formado sobre él, si fuera necesario, con precalentamiento a 40 a 90°C durante aproximadamente 3 a 30 minutos, por ejemplo, para promover la volatilización del disolvente en el material de capa base, sin endurecer la película de revestimiento, y el presente material de revestimiento se aplica como un material de revestimiento transparente sobre la película de revestimiento base no curada, después de lo cual la capa base y la capa transparente se endurecen juntas.

El presente material de revestimiento se usa preferiblemente como material de revestimiento transparente superior para un revestimiento de acabado en un sistema "tres capas, dos cocciones" o un sistema "tres capas, una cocción".

10 El material de capa base a ser usado puede ser un material de capa base termoendurecible que se conoce habitualmente en la técnica anterior, y específicamente, puede usarse un agente de curado tal como una resina amino, compuesto de poliisocianato o compuesto de poliisocianato bloqueado, en combinación con una resina base tal como una resina acrílica, resina de poliéster, resina alquídica o resina de uretano, como sea apropiado para los grupos funcionales reactivos de la resina base, y puede añadirse además un pigmento de color o un pigmento de brillo, para uso como material de revestimiento.

15 Los ejemplos de materiales de capa base a ser usados incluyen materiales de revestimiento acuosos, materiales de revestimiento a base de disolvente orgánico y materiales de revestimiento de polvo.

Cuando se usan dos o más capas transparentes en un método de formación de película de revestimiento multicapa, el material de revestimiento transparente distinto al de la capa más externa puede ser cualquier material de revestimiento transparente termoendurecible habitual conocido en la técnica anterior.

Ejemplos

20 La presente invención se explicará ahora en mayor detalle usando ejemplos de producción, ejemplos y ejemplos comparativos. Sin embargo, la invención no está limitada de ninguna manera por los ejemplos. En todos los ejemplos, las "partes" y los valores "%" están basados en masa, a menos que se especifique de otro modo. También, los espesores de película de las películas de revestimiento están basados en las películas de revestimiento curadas.

Producción de resina que contiene grupo hidroxilo (A)

25 Ejemplo de Producción 1

30 Después de cargar 31 partes de propionato de 3-etoxietilo en un matraz de cuatro cuellos equipado con un agitador, termómetro, tubo condensador y entrada de gas nitrógeno, se elevó la temperatura hasta 155°C en una corriente de gas nitrógeno. Cuando la temperatura alcanzó 155°C, se interrumpió la corriente de gas nitrógeno y se añadió gota a gota durante un periodo de 4 horas una mezcla de monómeros que tenía una composición que comprendía los monómeros e iniciadores de polimerización enumerados a continuación.

Acrilato de 2-hidroxipropilo	24,0 partes
Estireno	20,0 partes
Acrilato de isobornilo	20,8 partes
Acrilato de 2-etilhexilo	34,2 partes
Ácido acrílico	1,0 parte, y
Peróxido de di-terc-amilo	4,0 partes.

35 A continuación, después de envejecer durante 2 horas mientras se hacía pasar una corriente de gas nitrógeno a 155°C, se enfrió la mezcla hasta 100°C y se diluyó con 32,5 partes de acetato de butilo para obtener una disolución de una resina acrílica que contenía grupo hidroxilo (A-1) con un contenido de sólidos de 60%. También, el peso molecular medio ponderal del copolímero fue 13.000, el valor de hidroxilo fue 103 mgKOH/g y la temperatura de transición vítrea fue -11,0°C.

Producción de partículas de sílice con un grupo insaturado polimerizable (c1)

40 Después de poner 333 partes de PGM-ST (nombre comercial de Nissan Chemical Industries, Ltd., tamaño medio de partícula primaria de sílice: 15 nm, concentración de sílice: 30% en masa, medio de dispersión: éter monometílico de propilenglicol) (100 partes como contenido de sólidos) y 10 partes de agua desionizada en un matraz separable equipado con un condensador de reflujo, termómetro y agitador, se añadieron 10 partes de KBM-503 (nombre comercial de Shin-Etsu Chemical Co., Ltd., γ -metacriloiloxipropiltrimetoxisilano), y se realizó una reacción de condensación deshidratante mientras se agitaba a 80°C durante 2 horas, después de lo cual se añadieron 0,03 partes de fluoruro de tetra-n-butilamonio y se realizó una reacción mientras se agitaba durante 1 hora. Tras completarse la reacción, se añadieron 30 partes de éter monometílico de propilenglicol, y después se retiraron por destilación los componentes volátiles en un estado de presión reducida, para obtener una dispersión de partículas de sílice que contenían grupo insaturado polimerizable, que tenía un contenido de sólidos de 40% para las partículas de sílice modificadas superficialmente. Se mezcló trietilamina en una proporción de 1,9 partes y se agitó con 250 partes de la

45

dispersión de partículas de sílice que contenían grupo insaturado polimerizable (100 partes de contenido de sólidos), para obtener una dispersión de partículas de sílice que contenían grupo insaturado polimerizable (c1) con un contenido de sólidos de 40%.

Producción de una dispersión de partículas de sílice revestidas con resina acrílica (C)

5 Ejemplo de Producción 2

A continuación, se cargaron 135 partes de éter monometílico de propilenglicol en un matraz separable equipado con un condensador de reflujo, termómetro, agitador y entrada de gas nitrógeno, y se elevó la temperatura hasta 100°C en una corriente de gas nitrógeno. Después de alcanzar 100°C, se añadió gota a gota durante un periodo de 2 horas una mezcla de 250 partes de la dispersión de partículas de sílice que contenían grupo insaturado polimerizable (c1) (100 partes de contenido de sólidos), 2 partes de "X-22-164AS" (nombre comercial de Shin-Etsu Chemical Co., Ltd., grupo R¹ en la fórmula (I): metilo, grupo X en la fórmula (I): metacrilo, grupo R² en la fórmula (II): metilo, m en la fórmula (II): 12), 20 partes de estireno, 35,5 partes de acrilato de 4-hidroxibutilo, 41,5 partes de acrilato de isobornilo, 1 parte de ácido acrílico y 2,5 partes de 2,2 azobis(2-metilbutironitrilo) (nombre comercial: V-59, de Wako Pure Chemical Industries, Ltd.). Después de envejecer la mezcla a 100°C durante 1 hora, se añadió gota a gota durante un periodo de 0,5 horas una disolución mixta de 0,83 partes de V-59 y 20 partes de éter monometílico de propilenglicol, y se continuó el envejecimiento durante 2 horas. La tasa de polimerización fue 99%, determinada a partir del contenido de no volátiles. A continuación, se añadió propionato de etoxietilo y se intercambié el disolvente por destilación azeotrópica en un estado de presión reducida, para obtener una dispersión de partículas de sílice revestidas con resina acrílica (C-1) que tenía un contenido de no volátiles medido de 40%.

20 Ejemplos de Producción 3 a 16

Se obtuvieron dispersiones de partículas de sílice revestidas con resina acrílica (C-2) a (C-15) de la misma manera que el Ejemplo de Producción 2, excepto que se usaron las composiciones enumeradas en la Tabla 1.

[Tabla 1]

Tabla 1

Ejemplo de Producción N°		2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	
Dispersión de partículas de sílice revestidas con resina acrílica (C)	C-1	100	C-2	C-3	C-4	C-5	C-6	C-7	C-8	C-9	C-10	C-11	C-12	C-13	C-14	C-15	
	Partículas de sílice con grupo insaturado polimerizable (c1)	100	100	100	100	100	50	170	100	100	30	190	100	100	100	100	
Monómero insaturado polimerizable (c2)	(c2-1)	X-22-164AS	2				2	2	2	2	2	2	2	2			
		X-22-164B		2													
		X-22-164E			2												
		X-22-2404				2											
		KF-2012					2										
		X-22-164														2	
	X-22-2426															2	
	Estireno	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20
	Acrilato de isobornilo	41,5	41,5	41,5	41,5	41,5	41,5	41,5	41,5	41,5	41,5	41,5	41,5	41,5	41,5	41,5	41,5
	Acrilato de 4- hidroxibutilo	35,5	35,5	35,5	35,5	35,5	35,5	35,5	35,5	35,5	35,5	35,5	35,5	35,5	35,5	35,5	35,5
Ácido acrílico	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	
2,2 Azobis(2- metilbutironitrilo)	2,5	2,5	2,5	2,5	2,5	2,5	2,5	2,5	10	2	2,5	2,5	15	0,5	2,5	2,5	
(c1):(c2)	50:50	50:50	50:50	50:50	50:50	50:50	25:75	85:15	50:50	50:50	15:85	95:5	50:50	50:50	50:50	50:50	
Peso molecular medio numérico de la resina que cubre las partículas de sílice	5.000	5.000	5.000	5.000	5.000	5.000	5.000	5.000	450	5.500	5.000	5.000	300	8.700	5.000	5.000	

Los componentes (c2-1) en la tabla son como sigue.

“X-22-164B”: nombre comercial de Shin-Etsu Chemical Co., Ltd., grupo R¹ en la fórmula (I): metilo, grupo X en la fórmula (I): metacrilato, grupo R² en la fórmula (II): metilo, grupo R³ en la fórmula (II), alquileno, m en la fórmula (II): 44,

5 “X-22-164E”: nombre comercial de Shin-Etsu Chemical Co., Ltd., grupo R¹ en la fórmula (I): metilo, grupo X en la fórmula (I): metacrilato, grupo R² en la fórmula (II): metilo, grupo R³ en la fórmula (II), alquileno, m en la fórmula (II): 105,

“X-22-2404”: nombre comercial de Shin-Etsu Chemical Co., Ltd., grupo R¹ en la fórmula (I): metilo, grupo X en la fórmula (I): alquilo, grupo R² en la fórmula (II): metilo, grupo R³ en la fórmula (II), alquileno, m en la fórmula (II): 6,

10 “KF-2012”: nombre comercial de Shin-Etsu Chemical Co., Ltd., grupo R¹ en la fórmula (I): metilo, grupo X en la fórmula (I): alquilo, grupo R² en la fórmula (II): metilo, grupo R³ en la fórmula (II), alquileno, m en la fórmula (II): 62,

“X-22-164”: nombre comercial de Shin-Etsu Chemical Co., Ltd., grupo R¹ en la fórmula (I): metilo, grupo X en la fórmula (I): metacrilato, grupo R² en la fórmula (II): metilo, grupo R³ en la fórmula (II), alquileno, m en la fórmula (II): 5,

15 “X-22-2426”: nombre comercial de Shin-Etsu Chemical Co., Ltd., grupo R¹ en la fórmula (I): metilo, grupo X en la fórmula (I): alquilo, grupo R² en la fórmula (II): metilo, grupo R³ en la fórmula (II), alquileno, m en la fórmula (II): 162.

Producción de una composición de revestimiento

Ejemplo 1

20 Una mezcla de 25 partes de una dispersión de partículas de sílice revestidas con resina acrílica (C-1) (10 partes de contenido de sólidos), 138 partes de la resina acrílica que contiene grupo hidroxilo (A-1) obtenida en el Ejemplo de Producción 1 (83 partes de contenido de sólidos) y 17 partes de SUMIDUR N3300 (nombre comercial de Sumitomo Bayer Urethane Co., Ltd., producto de adición de anillo isocianurato de diisocianato de hexametileno, contenido de sólidos: 100%) (17 partes de contenido de sólidos) se diluyó con propionato de 3-etoxietilo hasta un contenido de sólidos de material de revestimiento de 40% y se agitó para obtener la composición de revestimiento N^o 1.

Ejemplos 2 a 9 y Ejemplos Comparativos 1 a 6

25 Se obtuvieron las composiciones de revestimiento N^o 2 a 15 de la misma manera que el Ejemplo 1, excepto que la dispersión de partículas de sílice revestidas con resina acrílica (C-1) en el Ejemplo 1 se sustituyó por las dispersiones de partículas de sílice revestidas con resina (C-2) a (C-15) enumeradas en la Tabla 2.

Fabricación de láminas de ensayo

30 La viscosidad de cada una de las composiciones de revestimiento N^o 1 a 15 se ajustó a una viscosidad de 25 segundos a 20°C usando una copa Ford N^o 4, por adición de acetato de butilo, para fabricar láminas de ensayo de la siguiente manera.

35 Una lámina de acero mate de 0,8 mm de espesor tratada químicamente con fosfato de cinc se electrodepositó con ELECRON GT-10 (revestimiento de electrodeposición catiónica a base de resina epoxi termoendurecible, nombre comercial de Kansai Paint Co., Ltd.) hasta un espesor de película de 20 µm, y se calentó a 170°C durante 30 minutos hasta su endurecimiento, y después se revistió por pulverización con aire sobre él AMYLAC TP-65-2 (pintura de capa intermedia para automóviles a base de resina de poliéster/melamina, nombre comercial de Kansai Paint Co., Ltd.) hasta un espesor de película de 35 µm y se calentó a 140°C durante 30 minutos para su endurecimiento. Se aplicó la capa base de disolvente NEOAMYLAC US-300(C) No. 202 (producto de Kansai Paint Co., Ltd., pintura de capa base para sobre-revestimiento de automóviles a base de resina acrílica/melamina, color negro) sobre la película de revestimiento hasta un espesor de película de 15 µm y se dejó reposar a temperatura ambiente durante 5 minutos, después de lo cual se endureció por calentamiento a 140°C durante 30 minutos. A continuación, se revistió la película de revestimiento curada con las diferentes composiciones de revestimiento que se habían producido y ajustado en viscosidad en los ejemplos y ejemplos comparativos, cada una hasta un espesor de película de 35 µm, y se dejaron reposar a temperatura ambiente durante 10 minutos, después de lo cual se endurecieron por calentamiento a 140°C durante 20 minutos, para obtener láminas de ensayo. Cada una de las láminas de ensayo obtenidas se dejó reposar a temperatura ordinaria durante 7 días y después se sometió al siguiente ensayo de rendimiento de películas.

Ensayo de rendimiento

Estabilidad de almacenamiento de la composición de revestimiento

50 Las composiciones de revestimiento (1) a (15) obtenidas en los ejemplos se evaluaron en cuanto a la tasa de cambio de viscosidad (s) inmediatamente después de la producción, medida con una copa Ford N^o 4, y la viscosidad (s) después de reposar durante 1 semana a 40°C. Las evaluaciones de G y F fueron aceptables, y P fue inaceptable.

Tasa de cambio (%) = [viscosidad después de 1 semana a 40°C (s)/viscosidad inmediatamente después de la producción (s)] x 100

G: ≤5%

F: 5% a <10%

5 P: ≥10%

Resistencia al deterioro de la película de revestimiento en el lavado de coches

10 Cada una de las láminas de ensayo obtenidas se fijó al banco de ensayo de un probador de lavado de coches (Carwash Lab Apparatus, producto de Amtec) en una atmósfera de 20°C, y se pulverizó sobre cada lámina de ensayo una disolución de ensayo que comprendía una mezcla de 1,5 g de Sikron SH200 (nombre comercial de Quarzwerke Co., micropartículas de sílice con diámetros de partícula de 24 µm) en 1 litro de agua, mientras se hacía girar un cepillo de lavado de coches a 127 rpm y se hacía pasar el banco de ensayo a su través en 10 pases. Después se llevó a cabo un aclarado y un secado, y se midió el brillo a 20° antes y después del ensayo usando un medidor de brillo (Micro Tri Gloss de Byk-Gardner), calculando la retención de brillo mediante la siguiente fórmula. Una evaluación de G fue aceptable, y F y P fueron inaceptables.

15 [Brillo después del ensayo/brillo inicial] x 100

G: ≥70%

F: 50% a <70%

P: <50%

Resistencia al deterioro por monedas y llaves de las películas de revestimiento

20 Cada una de las láminas de ensayo obtenidas se sometió a 15 pases con una fuerza friccional de 9 N usando un probador de fricción de tipo Gakushin (FR-2S de Suga Test Instruments). El papel de lija usado fue #2400. Después del ensayo, y después de pulverizar con aire la superficie de la película de revestimiento, se midió el brillo a 20° antes y después del ensayo usando un medidor de brillo (Micro Tri Gloss de Byk-Gardner), calculando la retención de brillo mediante la siguiente fórmula. Una evaluación de G fue aceptable, y F y P fueron inaceptables.

25 [Brillo después del ensayo/brillo inicial] x 100

G: ≥65%

F: 40% a <65%

P: <40%

[Tabla 2]

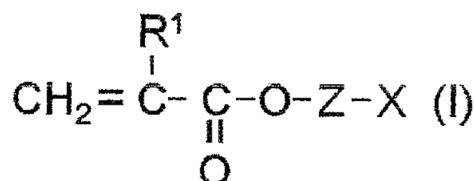
Tabla 2 (Los valores en la tabla son contenidos de sólidos)

	Ejemplo										Ejemplo Comp.					
	1	2	3	4	5	6	7	8	9		1	2	3	4	5	6
Composición de revestimiento	(1)	(2)	(3)	(4)	(5)	(6)	(7)	(8)	(9)		(10)	(11)	(12)	(13)	(14)	(15)
Resina que contiene grupo hidroxilo (A)	83	83	83	83	83	83	83	83	83		83	83	83	83	83	83
Agente de curado (B)	17	17	17	17	17	17	17	17	17		17	17	17	17	17	17
Dispersión de partículas de sílice revestidas con resina acrílica (C)	C-1	C-2	C-3	C-4	C-5	C-6	C-7	C-8	C-9		C-10	C-11	C-12	C-13	C-14	C-15
Rendimiento	10	10	10	10	10	10	10	10	10		10	10	10	10	10	10
	G	G	G	G	G	G	G	G	G		G	P	P	G	G	G
	G	G	G	G	G	G	G	G	G		G	G	G	G	G	G
	G	G	G	G	G	G	G	G	G		F	F	F	F	P	P

REIVINDICACIONES

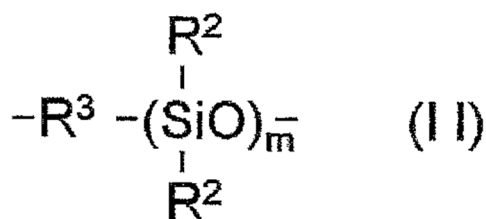
1. Una composición de revestimiento, que comprende (A) una resina que contiene grupo hidroxilo, (B) un agente de curado y (C) una dispersión de partículas de sílice revestidas con resina acrílica, en donde la dispersión de partículas de sílice revestidas con resina acrílica (C) es una dispersión de partículas de sílice revestidas con resina acrílica que es el producto de reacción de partículas de sílice con un grupo insaturado polimerizable (c1) y un monómero insaturado polimerizable (c2), en una relación de masas de (c1):(c2) = 20:80 a 90:10, el monómero insaturado polimerizable (c2) incluye, como al menos una parte de sus componentes, un monómero insaturado polimerizable (c2-1) representado por la siguiente fórmula (I):

[Fórmula química 1]



- (en donde R¹ representa un átomo de hidrógeno o un grupo metilo, Z representa una estructura que incluye la siguiente fórmula (II), y X representa un átomo de hidrógeno o un grupo (met)acriloilo, alquilo, hidroxilo, amino, epoxi (alicíclico), carboxilo, mercapto, vinilo, isocianato o arilo).

[Fórmula química 2]



- (en donde m representa un número de 5,5 a 160, R² representa grupos fenilo o grupos alquilo de 1 a 6 átomos de carbono, que pueden ser iguales o diferentes, y R³ representa un grupo alqueno de 1 a 6 átomos de carbono),
y el peso molecular de la resina que cubre las partículas de sílice es 400 a 6.000.

2. La composición de revestimiento según la reivindicación 1, en donde R² en la fórmula (II) es un grupo metilo.
3. La composición de revestimiento según la reivindicación 1 o 2, en donde el contenido de la dispersión de partículas de sílice revestidas con resina acrílica (C) está en el intervalo de 1 a 15% en masa en base al contenido de sólidos total de la resina que contiene grupo hidroxilo (A) y el agente de curado (B).
4. Un artículo que contiene una película de revestimiento obtenida aplicando una composición de revestimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3.
5. Un método de formación de películas de revestimiento multicapa, por el que se forma una película de revestimiento multicapa aplicando al menos un material de revestimiento base coloreado y al menos un material de revestimiento transparente en ese orden sobre un artículo a ser revestido, en donde se aplica una composición de revestimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3 como material de revestimiento transparente más externo.