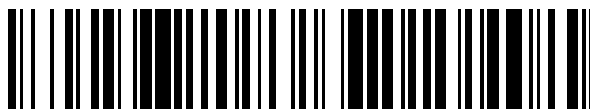


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 572 769**

51 Int. Cl.:

C09D 7/12 (2006.01)

C09D 5/03 (2006.01)

C09D 133/04 (2006.01)

C09D 175/04 (2006.01)

C09D 167/00 (2006.01)

C08K 3/00 (2006.01)

C08K 3/04 (2006.01)

C08K 3/14 (2006.01)

C08K 3/22 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **06.12.2001 E 01273637 (7)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **13.04.2016 EP 1345999**

54 Título: **Composiciones de revestimiento en polvo curables que proporcionan resistencia mejorada al rayado y a la abrasión y procedimiento de uso de las mismas**

30 Prioridad:

08.12.2000 US 254143 P
05.12.2001 US 7149

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
02.06.2016

73 Titular/es:

PPG INDUSTRIES OHIO, INC. (100.0%)
3800 WEST 143RD STREET
CLEVELAND, OH 44111, US

72 Inventor/es:

SCHNEIDER, JOHN R.;
RAGAN, DEIRDRE D.;
RECHENBERG, KAREN S.;
CHASSER, ANTHONY M. y
BARKAC, KAREN A.

74 Agente/Representante:

CARPINTERO LÓPEZ, Mario

ES 2 572 769 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín europeo de patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre concesión de Patentes Europeas).

DESCRIPCIÓN

Composiciones de revestimiento en polvo curables que proporcionan resistencia mejorada al rayado y a la abrasión y procedimiento de uso de las mismas

Campo de la invención

- 5 La presente invención se refiere a composiciones de revestimiento que proporcionan resistencia mejorada a la abrasión y/o al rayado y a procedimientos de uso de las mismas. Más específicamente, la resistencia mejorada se consigue mediante la adición de partículas a una resina formadora de película.

Antecedentes de la invención

- 10 Los sistemas de revestimiento "color-más-transparente" que implican la aplicación de una capa base coloreada o pigmentada a un sustrato seguido de la aplicación de una capa transparente o barniz sobre la capa base se han popularizado cada vez más como acabados originales para una serie de productos de consumo, incluyendo, por ejemplo, coches y revestimientos de suelo, tales como baldosas cerámicas y suelos de madera. Los sistemas de revestimiento color-más-transparente tienen propiedades de apariencia excepcionales tales como brillo y claridad de imagen, debido en gran parte a la capa transparente.

- 15 Los sistemas de "una capa" que comprenden una capa de color de una única capa se aplican como la capa de acabado. Los sistemas de una capa se usan frecuentemente para aparatos electrodomésticos, equipo de jardinería, accesorios interiores y similares.

- 20 En los últimos años, los revestimientos en polvo se han popularizado cada vez más debido a que estos revestimientos tienen un contenido orgánico volátil (VOC) inherentemente bajos, lo que reduce significativamente las emisiones de aire durante los procedimientos de aplicación y curado. Los revestimientos líquidos todavía se usan en muchos sistemas, sin embargo, particularmente aquellos en los que están permitidas las emisiones de disolventes. Por ejemplo, el revestimiento de piezas elastoméricas para automóviles se lleva a cabo frecuentemente pulverizando composiciones líquidas. Muchas de estas composiciones se formulan para ser flexibles de manera que el revestimiento pueda doblarse o flexionarse con el sustrato sin agrietarse. Debido a que estos revestimientos pueden resultar en películas que son más blandas, pueden ser más susceptibles a la abrasión y al rayado.

- 25 Las composiciones formadoras de película de capa de acabado, tales como los revestimientos protectores y/o decorativos para aparatos electrodomésticos y la capa transparente en los sistemas de revestimiento color-más-transparente para aplicaciones de automoción, están sometidas a defectos que se producen durante el procedimiento de montaje y a daños debidos tanto al medio ambiente como al uso normal del producto final. Los defectos de pintura que se producen durante el montaje incluyen que la capa de pintura sea demasiado gruesa o demasiado delgada, "ojos de pez" o cráteres, y pintura infra-curada o sobre-curada; estos defectos pueden afectar al color, la fragilidad, la resistencia a disolventes y rendimiento contra la abrasión y el rayado del revestimiento. Los factores ambientales dañinos incluyen precipitación ácida, exposición a la radiación ultravioleta de la luz solar, alta humedad relativa y altas temperaturas; estos factores pueden resultar también en un rendimiento comprometido. El uso normal de los productos de consumo conduce frecuentemente a la abrasión, rayado y/o astillado de la superficie debido al contacto con objetos duros, contacto con cepillos y/o limpiadores abrasivos durante los procesos de limpieza normales, y similares.

- 30 El documento EP-A 379 746 se refiere a una composición de revestimiento que comprende filamentos de óxido de cinc de tipo tetrápodo comprendiendo cada uno una parte nuclear central desde la cual se extienden hacia el exterior 4 agujas cristalinas, cada una en diferentes direcciones. El diámetro medio de dicha aguja, medido en la parte de pie, es de 0,7 a 14 μm y la duración media de dichas agujas es de 3 a 300 μm .

- 35 El documento EP-A 1 038 927 describe una composición de revestimiento que comprende una resina formadora de película y una carga que tiene un tamaño medio de partícula comprendido en el intervalo de 3 a 100 μm .

- 40 El documento US 5.907.006 se refiere a composiciones de revestimiento que comprenden agentes mateantes que tienen predominantemente forma de dianilida de ácido tereftálico o sus derivados en forma de agujas o escamas de longitud media de entre 1 y 200 μm y con una relación de aspecto de entre 10 y 40.

De esta manera, existe una necesidad en la técnica de los revestimientos de capas de acabado que tengan buena resistencia al rayado y a la abrasión, incluyendo aquellos en los que también se desea flexibilidad.

Sumario de la invención

La presente invención está dirigida a una composición de revestimiento en polvo curable que comprende:

- 50 una resina formadora de película que comprende al menos un polímero que tiene al menos un tipo de grupo funcional

reactivo y un agente de curado que tiene grupos funcionales reactivos con el grupo funcional del polímero; y

una pluralidad de partículas inorgánicas seleccionadas de entre partículas de alúmina que tienen un tamaño medio de partícula de entre 0,1 y 6 μm y partículas de carburo de silicio que tienen un tamaño medio de partícula de entre 0,1 y 10 μm dispersadas en dicha resina en una cantidad del 0,1 al 8 por ciento en peso en base al peso total de la composición de revestimiento.

Los procedimientos de uso de estas composiciones están también dentro del ámbito de la invención, al igual que los artículos revestidos según estos procedimientos.

Se ha descubierto sorprendentemente que la incorporación de partículas en una resina formadora de película resulta en revestimientos que tienen una resistencia mejorada a la abrasión y/o al rayado, en comparación con los mismos revestimientos que carecen de estas partículas. Según la presente invención, los revestimientos pueden formularse con estas características mejoradas de resistencia a la abrasión y/o al rayado sin afectar el aspecto u otras propiedades mecánicas de los revestimientos.

En la presente memoria, "abrasión" y "rayado" se refieren a deformaciones físicas resultantes de la abrasión mecánica o química. "Resistencia a la abrasión" es una medida de la capacidad de un material para resistir la degradación de aspecto causada por tensiones mecánicas a pequeña escala. La "resistencia al rayado" es la capacidad de un material para resistir daños más graves que pueden conducir a grietas visibles, más profundas o más anchas. De esta manera, el rayado se considera generalmente más grave que lo que se conoce en la técnica como abrasión, y ambos se consideran en la técnica como diferentes. Tal como se ha indicado anteriormente, la abrasión y el rayado pueden ser el resultado de factores de fabricación y ambientales, así como del uso normal. Aunque la abrasión y el rayado son en muchos aspectos diferentes grados de la misma cosa, un revestimiento que mejora la resistencia a la abrasión puede no ser eficaz para mejorar la resistencia al rayado, y viceversa. Por lo tanto, se apreciará que pueden emplearse combinaciones de partículas para proporcionar al revestimiento final sus características deseadas. Por ejemplo, una partícula que ofrece una resistencia particularmente buena al desgaste puede acoplarse con una que ofrece una resistencia particularmente buena al rayado.

Descripción de la invención

La presente invención está dirigida a un revestimiento que comprende una resina formadora de película y una pluralidad de partículas dispersadas en la resina.

Cualquier resina que forma una película y que comprende al menos un polímero que tiene al menos un tipo de grupo funcional reactivo y un agente de curado que tiene grupos funcionales reactivos con el grupo funcional del polímero puede ser usada según los presentes procedimientos, e ausencia de problemas de compatibilidad. Por ejemplo, pueden emplearse resinas adecuadas para composiciones de revestimiento tanto en polvo como líquidas.

Una resina particularmente adecuada para uso en las presentes composiciones en polvo es una formada a partir de la reacción de un polímero que tiene al menos un tipo de grupo funcional reactivo y un agente de curado que tiene grupos funcionales reactivos con el grupo funcional del polímero. Los polímeros pueden ser, por ejemplo, acrílico, poliéster, poliéter o poliuretano, y pueden contener grupos funcionales tales como hidroxilo, ácido carboxílico, carbamato, isocianato, epoxi, amida y grupos funcionales carboxilato.

El uso en revestimientos en polvo de polímeros acrílicos, de poliéster, poliéter y poliuretano que tienen funcionalidad hidroxilo es conocido en la técnica. Los monómeros para la síntesis de dichos polímeros se seleccionan típicamente de manera que los polímeros resultantes tengan una temperatura de transición vítrea (" T_g ") mayor de 50°C. Los ejemplos de dichos polímeros se describen en la patente US N° 5.646.228 en la columna 5, línea 1 a la columna 8, línea 7.

Los polímeros acrílicos y los polímeros de poliéster que tienen funcionalidad ácido carboxílico son también adecuados para revestimientos en polvo. Los monómeros para la síntesis de polímeros acrílicos que tienen funcionalidad ácido carboxílico se seleccionan típicamente de manera que el polímero acrílico resultante tenga una T_g mayor de 40°C, y para la síntesis de los polímeros de poliéster que tienen funcionalidad ácido carboxílico de manera que el polímero de poliéster resultante tenga una T_g mayor de 50°C. Los ejemplos de polímeros acrílicos que contienen grupos ácido carboxílico se describen en la patente US N° 5.214.101 en la columna 2, línea 59 a la columna 3, línea 23. Los ejemplos de polímeros de poliéster que contienen grupos ácido carboxílico se describen en la patente US N° 4.801.680 en la columna 5, líneas 38 a 65.

Los polímeros acrílicos que contienen grupos ácido carboxílico pueden contener además un segundo material que contiene grupos ácido carboxílico seleccionado de entre la clase de ácidos dicarboxílicos alifáticos C_4 a C_{20} , polianhídridos poliméricos, poliésteres de bajo peso molecular que tienen un peso equivalente ácido de aproximadamente 150 a aproximadamente 750 y sus mezclas. Este material es cristalino y es preferentemente un poliéster que contiene grupos ácido carboxílico cristalino de bajo peso molecular.

También son útiles en las composiciones de revestimiento en polvo presentes los polímeros acrílicos, de poliéster y de poliuretano que contienen grupos funcionales carbamato. Los ejemplos se describen en la publicación WO N° 94/10213. Los monómeros para la síntesis de dichos polímeros se seleccionan típicamente de manera que el polímero resultante tenga una alta T_g , es decir, una T_g mayor de 40°C. La T_g de los polímeros descritos anteriormente puede determinarse mediante calorimetría diferencial de barrido (DSC).

Los agentes de curado adecuados generalmente incluyen isocianatos, poliepóxidos, poliácidos, polioles, anhídridos, poliaminas, aminoplastos y fenoplastos bloqueados. El agente de curado apropiado puede ser seleccionado por una persona con conocimientos en la materia dependiendo del polímero usado. Por ejemplo, los isocianatos bloqueados son agentes de curado adecuados para materiales que contienen grupos hidroxilo y amino primarios y/o secundarios. Los poliepóxidos adecuados para su uso como agentes de curado para materiales que contienen grupos funcionales COOH se describen en la patente US N° 4.681.811 en la columna 5, líneas 33 a 58. Los poliácidos como agentes de curado para materiales que contienen grupos funcionales epoxi se describen en la patente US N° 4.681.811 en la columna 6, línea 45 a la columna 9, línea 54. Los polioles, materiales que tienen un promedio de dos o más grupos hidroxilo por molécula, pueden usarse como agentes de curado para materiales que contienen grupos funcionales NCO y anhídridos, y son bien conocidos en la técnica. Los polioles para su uso en la presente invención se seleccionan típicamente de manera que el material resultante tenga una T_g mayor de aproximadamente 50°C.

Los anhídridos como agentes de curado para materiales que contienen grupos funcionales epoxi incluyen, por ejemplo, anhídrido trimelítico, dianhídrido benzofenona tetracarboxílico, dianhídrido piromelítico, anhídrido tetrahidroftálico y similares, tal como se describe en la patente US N° 5.472.649 en la columna 4, líneas 49 a 52. Los aminoplastos como agentes de curado para materiales que contienen grupos funciones hidroxilo, COOH y carbamato son bien conocidos en la técnica. Los ejemplos de dichos agentes de curado incluyen condensados aldehído de glicolurilo, que proporcionan productos cristalinos de alto punto de fusión útiles en los revestimientos en polvo. Aunque el aldehído usado es típicamente formaldehído, pueden usarse otros aldehídos tales como acetaldehído, crotonaldehído y benzaldehído.

La resina formadora de película descrita anteriormente está presente generalmente en las composiciones de revestimiento en polvo presentes en una cantidad mayor de aproximadamente el 50 por ciento en peso, tal como mayor de aproximadamente el 60 por ciento en peso, y menor del 90 por ciento en peso, con el porcentaje en peso basado en el total peso de la composición. Por ejemplo, el porcentaje en peso de la resina puede estar comprendido entre el 60 y el 70 por ciento en peso. Cuando se usa un agente de curado, generalmente está presente en una cantidad de entre aproximadamente el 10 y el 40 por ciento en peso; este porcentaje en peso se basa también en el peso total de la composición de revestimiento.

Las presentes composiciones pueden formarse a partir de resinas formadoras de película que son líquidos, es decir, sistemas a base de agua o a base de disolvente. Los disolventes orgánicos en el que los presentes revestimientos pueden dispersarse incluyen, por ejemplo, alcoholes, cetonas, hidrocarburos aromáticos, éteres de glicol, ésteres o sus mezclas. Los ejemplos de polímeros útiles en la formación de la resina en los revestimientos líquidos de la presente invención incluyen copolímeros acrílicos que contienen hidroxilo o ácido carboxílico, polímeros de poliéster que contienen hidroxilo o ácido carboxílico, polímeros de poliuretano que contienen oligómeros y grupos isocianato o hidroxilo, y poliureas que contienen amina o isocianato. Estos polímeros se describen adicionalmente en la patente US N° 5.939.491, columna 7, línea 7 a la columna 8, línea 2; esta patente. Los agentes de curado de estas resinas se describen también en la patente '491 en la columna 6, línea 6 a línea 62. En las composiciones con base de disolvente, el disolvente está presente generalmente en cantidades que varían del 5 al 80 por ciento en peso en base al peso total de la composición, tal como del 30 al 50 por ciento.

Las partículas según la presente invención pueden seleccionarse de entre carburo de silicio y alúmina. Pueden usarse mezclas de cualquiera de las partículas anteriores. La alúmina puede ser usada en cualquiera de sus formas, tales como alfa, beta, gamma, delta, theta alúmina, alúmina tabular, etc., y puede ser fusionada o calcinada, y si se calcina, molida o no molida. La alfa alúmina que tiene una estructura cristalina es particularmente adecuada para las capas transparentes usadas en la industria del automóvil.

Las partículas enumeradas anteriormente están ampliamente disponibles comercialmente. En algunas realizaciones, podría ser deseable tratar térmicamente las partículas antes de incorporarlas a las presentes composiciones. El tratamiento térmico puede llevarse a cabo, por ejemplo, calentando las partículas a una temperatura de entre aproximadamente 350°C y 2.000°C, tal como a 600°C y 1.000°C durante un período de tiempo de dos a tres horas.

Las partículas de alúmina usadas en la presente invención tienen un tamaño medio de partícula comprendido entre 0,1 y 6 μm y las partículas de carburo de silicio usadas en la presente invención tienen un tamaño medio de partícula comprendido entre 0,1 y 10 μm . En una realización, las partículas son de carburo de silicio, alúmina calcinada o alúmina tabular que tienen un intervalo medio de tamaño de partícula de menos de 6 μm , tal como menos de 5,5 μm o incluso menos de 3 μm . En una realización, las partículas son alúmina calcinada no molida que tiene un tamaño medio de

cristalito menor de 5,5 μm , tal como aproximadamente 2 μm . El "tamaño medio de partícula" se refiere al tamaño de aproximadamente el 50 por ciento o más de las partículas en una muestra. "Tamaño medio de partícula" se refiere al tamaño de partícula en el que la mitad de la distribución es mayor y la mitad es menor; "Tamaño medio de cristalito" se define de manera similar, pero usando el tamaño de cristalito en lugar del tamaño de partícula.

5 El tamaño de partícula puede determinarse según cualquier procedimiento conocido en la técnica, tal como mediante un analizador de tamaño de partícula convencional. Por ejemplo, cuando el tamaño medio de partícula es mayor de 1 μm , pueden emplearse técnicas de dispersión de láser, y para tamaños de partícula menores de 1 μm , pueden usarse microscopía electrónica de transmisión ("TEM").

10 La forma o morfología de las partículas pueden variar en función del tipo de partícula o partículas seleccionadas. Por ejemplo, pueden usarse partículas generalmente esféricas, tales como materiales cristalinos, perlas sólidas, microperlas o esferas huecas, al igual que partículas que tienen forma de lámina, cúbica o acicular (es decir, alargadas o fibrosas). Las partículas pueden tener también una morfología aleatoria o no uniforme. Además, las partículas pueden tener una estructura interna que es hueca, porosa o sin huecos, o cualquier combinación, tal como un centro hueco con paredes porosas o sólidas. Se apreciará que las diferentes formas de las partículas pueden ser más adecuadas para una aplicación que para otra. Por ejemplo, cuando se usan con capas transparentes para automóviles, las partículas que tienen una morfología en forma de láminas pueden tener mejor resistencia a la abrasión que aquellas que tienen formas esféricas u otras formas no esféricas. Sin embargo, la forma de la partícula puede ser irrelevante para otras aplicaciones. Se apreciará que pueden usarse combinaciones de partículas que tienen diferentes morfologías para proporcionar las características deseadas al revestimiento final.

20 Las partículas deben tener una dureza suficiente para impartir una mayor protección frente a la abrasión y/o el rayado de la que se conseguiría en una capa realizada con la misma resina pero que carece de partículas. Por ejemplo, las partículas pueden tener un valor de dureza mayor que el valor de la dureza de los materiales que pueden rayar o estropear un revestimiento curado, tales como suciedad, arena, rocas, vidrio, limpiadores abrasivos, cepillos de lavado de automóviles, etc. El valor de la dureza de las partículas y los materiales que pueden rayar o estropear un revestimiento pueden determinarse mediante cualquier procedimiento de medición de dureza convencional, pero típicamente se determina según la escala de dureza de Mohs. La escala de Mohs es una escala empírica de la dureza de minerales o materiales similares a minerales, e indica la resistencia al rayado relativa de la superficie de un material. La escala de Mohs original consistía en valores que varían de 1 a 10, teniendo el talco un valor de 1 y teniendo el diamante un valor de 10. La escala se ha ampliado recientemente desde un valor máximo de 10 a un valor máximo de 15 para acomodar la adición de algunos materiales sintéticos. Todos los valores de dureza de Mohs analizados en la presente memoria, sin embargo, se basan en la escala 1 a 10 original.

Los valores de dureza de Mohs de diversas partículas dentro del ámbito de la invención se proporcionan en la Tabla A, a continuación.

Tabla A

MATERIAL EN PARTÍCULAS	DUREZA DE MOHS
Nitrato de silicio	9+
Óxido de zinc	4,5
Sílice cristalina	6,5 - 7,0
Carburo de titanio	9,0
α -alúmina	9,0
γ -alúmina	8,0
Vidrio de borosilicato	4,5 - 6,5
Diamante	10,0
Carburo de boro	9,7

35

Típicamente, las partículas usadas según la presente invención tendrán una dureza Mohs de aproximadamente 4, 5 o mayor, tal como de aproximadamente 5 o mayor. Para capas transparentes para automóviles, las partículas que tienen una dureza Mohs de 9 o 10 son frecuentemente las más adecuadas. En una realización, la dureza Mohs de las partículas

es de entre 4,5 y 8, tal como de entre 4.5 y 7,5, o entre 4,5 y 7.

Se apreciará que muchas partículas, particularmente las partículas inorgánicas, según la presente invención tienen una dureza en su superficie que puede ser diferente de la dureza de las partes internas de la partícula. La dureza de la superficie es típicamente la dureza relevante para la presente invención.

5 Tal como se ha indicado anteriormente, las partículas o combinación de partículas usadas en la presente invención deberían tener generalmente una dureza suficiente para impartir una protección mejorada contra la abrasión y/o los rasguños, en comparación con cuando no hay partículas presentes. Por consiguiente, las presentes composiciones, una vez curadas, tendrán una mayor resistencia a la abrasión y/o al rayado que sus homólogas sin partículas. Se consiguen porcentajes de retención de brillo después de ensayos de abrasión y/o de rayado que varían del 20 por ciento a casi el 100 por ciento, tal como una retención del 20 por ciento o mayor, una retención del 50 por ciento o mayor, o una retención del 70 por ciento o mayor. Para determinar si se consigue o no una resistencia mejorada a la abrasión y al rayado con una partícula particular o con una combinación de partículas, pueden formularse dos composiciones de revestimiento, siendo la única diferencia que una contiene las presentes partículas y una no las contiene. Los revestimientos pueden ser ensayados para determinar la resistencia a la abrasión y/o al rayado (es decir, "ensayo de abrasión y/o de rayado") mediante cualquier medio conocido de manera estándar en la técnica, tal como los descritos en la sección Ejemplos a continuación. Los resultados para las composiciones que contienen partículas y las que no contienen partículas pueden compararse para determinar si se obtiene o no una resistencia mejorada cuando se añaden las partículas seleccionadas. Incluso una pequeña mejora en cualquiera de estos ensayos constituye una mejora según la invención. Se apreciará que la resistencia a la abrasión y al rayado, y los procedimientos para ensayar la misma, son distintos de las propiedades de "desgaste", pérdida de peso o propiedades de película a granel ensayadas, por ejemplo, usando un abrasivo Taber, y que dichos ensayos son típicamente correspondientes a productos distintos de los de la presente invención.

Las partículas están presentes en la composición de revestimiento curable de la presente invención en una cantidad que varía del 0,1 al 8 por ciento en peso, con el porcentaje en peso basado en el peso total de la composición de revestimiento. En una realización, las partículas están presentes en una concentración mayor del 5 por ciento en peso. Se apreciará que la mejora en la resistencia a la abrasión y al rayado se incrementará a medida que aumenta la concentración de partículas. Los ensayos descritos en la sección Ejemplos a continuación pueden ser usados por las personas con conocimientos en la materia para determinar qué porcentaje en peso o "carga" de partículas proporcionará el nivel de protección deseado. Las partículas se dispersarán de manera bastante uniforme en el revestimiento curado, es decir, típicamente no habrá una mayor concentración de partículas en una parte del revestimiento curado en comparación con otra.

30 Tanto el tamaño de las partículas usadas como la carga de partículas pueden afectar no sólo al nivel de resistencia a la abrasión y/o al rayado, sino también a la apariencia del revestimiento curado. De esta manera, el tamaño y la carga de partículas deberían ser optimizados por el usuario en función de la aplicación particular, teniendo en cuenta, por ejemplo, el nivel de turbidez aceptable, el nivel de resistencia a la abrasión y/o al rayado, el espesor del revestimiento, etc. Cuando la apariencia es particularmente relevante, tal como en un revestimiento transparente de automoción, pueden usarse una carga y un tamaño de partículas relativamente pequeños. Una carga de menos del 5 por ciento en peso, incluso menos del 1 por ciento en peso, y un tamaño de partícula de entre aproximadamente 3 a 6 μm es particularmente adecuado. Una persona con conocimientos en la materia puede optimizar el tamaño de partícula y la carga de partículas para conseguir el nivel deseado de resistencia a la abrasión y/o al rayado sin comprometer el aspecto u otras propiedades mecánicas de los revestimientos curados. Las mezclas de partículas que tienen diferentes tamaños pueden ser particularmente adecuadas para una aplicación determinada.

La turbidez puede ser minimizada también a al menos cierto grado mediante la selección de resinas y partículas que tienen un índice de refracción ("RI") similar, es decir se minimiza la diferencia entre el RI de la resina y el RI de la partícula (" Δ RI"). En algunas aplicaciones, tales como para capas transparentes, la Δ RI puede ser menor de uno, o incluso menor de 0,1. El uso de una combinación de partículas que tienen RIs diferentes puede ayudar también a reducir la turbidez. LA minimización de Δ RI es particularmente relevante cuando las partículas tienen un tamaño más grande (es decir, mayor de aproximadamente 6 μm). Cuando el RI de la partícula es cercano al RI de la resina, las partículas pueden comprender más del 20 por ciento en peso de las presentes composiciones.

En otra realización de la presente invención, además de las partículas descritas anteriormente, se incorporan también nanopartículas en las presentes composiciones. "Nanopartículas" se usa en la presente memoria para hacer referencia a partículas que tienen un tamaño medio de partícula de 0,8 a menos de 500 nanómetros, tal como de entre 10 y 100 nanómetros. Dichas nanopartículas pueden incluir materiales en partículas tanto orgánicos como inorgánicos, tales como los formados a partir de materiales orgánicos e inorgánicos poliméricos y no poliméricos, materiales compuestos y sus mezclas. Tal como se usa en la presente memoria, la expresión "material inorgánico polimérico" significa un material polimérico que tiene una unidad de repetición de cadena principal basada en un elemento o elementos distintos de carbono, por ejemplo silicio; la expresión "materiales orgánicos poliméricos" significa materiales poliméricos sintéticos, materiales poliméricos semisintéticos y materiales poliméricos naturales, todos los cuales tienen una unidad de repetición de cadena principal basada en carbono. La expresión "material compuesto" se refiere a una combinación de dos o más

materiales diferentes que se han combinado. Las nanopartículas formadas a partir de materiales compuestos pueden tener una dureza en su superficie que es diferente de la dureza de las partes internas de la partícula. La superficie de las nanopartículas puede ser modificada, tal como cambiando química o físicamente sus características superficiales, usando técnicas conocidas en la materia. Por ejemplo, las nanopartículas pueden dispersarse en siloxano, tal como uno al que se ha añadido un grupo funcional ácido. Además, una nanopartícula formada a partir de un material puede ser revestida, recubierta o encapsulada con un material diferente o una forma diferente del mismo material para proporcionar una partícula que tiene las características superficiales deseadas.

Las nanopartículas adecuadas para su uso en las composiciones de la invención pueden formarse a partir de materiales cerámicos, materiales metálicos o sus mezclas o pueden comprender, por ejemplo, un núcleo de esencialmente un único óxido inorgánico tal como sílice en forma coloidal, ahumada o amorfa, alúmina o alúmina coloidal, dióxido de titanio, óxido de cesio, óxido de itrio, itrio coloidal, zirconia, tal como zirconia coloidal o amorfa o sus mezclas, o un óxido inorgánico de un tipo sobre el que se deposita un óxido orgánico de otro tipo. Los materiales útiles en la formación de las presentes nanopartículas incluyen grafito, metales, óxidos, carburos, nitruros, boruros, sulfuros, silicatos, carbonatos, sulfatos e hidróxidos.

Tal como se ha descrito anteriormente, en muchas aplicaciones será deseable el uso de las presentes partículas y, cuando se emplean, las nanopartículas no deberían interferir significativamente con las propiedades ópticas de la composición de revestimiento curada. La turbidez puede determinarse usando un instrumento BYK/Haze Gloss. Una turbidez de un revestimiento curado con y sin las presentes partículas ("valor Δ turbidez") de menos de aproximadamente 10 o incluso menor es típicamente deseable para la mayoría de las aplicaciones. Un valor Δ turbidez de 5 o menos es típicamente deseable cuando las presentes composiciones se usan como una capa de acabado transparente.

Las composiciones de revestimiento en polvo de la presente invención pueden contener opcionalmente aditivos tales como ceras adyuvantes de flujo y humectación, agentes de control de flujo, tales como poli (2-etilhexil) acrilato, aditivos de desgasificación tales como benzoína y MicroWax C, resina adyuvante para modificar y optimizar las propiedades de revestimiento, antioxidantes, absorbentes de la luz ultravioleta (UV) y catalizadores. Los ejemplos de antioxidantes útiles y absorbentes de luz UV incluyen aquellos disponibles comercialmente en Ciba-Geigy bajo las marcas comerciales IRGANOX® y TINUVIN®. Estos aditivos opcionales, cuando se usan, están presentes típicamente en cantidades de hasta el 20 por ciento en peso, basado en el peso total del revestimiento.

Las composiciones líquidas de la presente invención pueden contener de manera similar aditivos óptimos tales como plastificantes, antioxidantes, estabilizadores de luz, absorbentes de UV, agentes tixotrópicos, agentes anti-gasificación, codisolventes orgánicos, biocidas, tensioactivos, aditivos de control de flujo y catalizadores. Puede usarse cualquier aditivo conocido en la técnica, en ausencia de problemas de compatibilidad.

Las partículas de la presente invención pueden añadirse en cualquier momento durante la formulación del revestimiento en polvo o líquido. Por ejemplo, las composiciones de revestimiento en polvo curables de la presente invención pueden prepararse primero mezclando en seco la resina formadora de película, la pluralidad de partículas y cualquiera de los aditivos descritos anteriormente, en un mezclador, tal como un mezclador con cuchilla Henschel. El mezclador se hace funcionar durante un período de tiempo suficiente para resultar en una mezcla seca homogénea de los materiales. A continuación, la mezcla se mezcla en estado fundido en un extrusor, tal como un extrusor de tornillo gemelo de rotación conjunta, operado dentro de un intervalo de temperaturas suficiente para fundir pero no gelificar los componentes. La composición de revestimiento en polvo curable mezclada en estado fundido típicamente se tritura a un tamaño medio de partícula de, por ejemplo, 15 a 80 μm . Pueden usarse también otros procedimientos conocidos en la técnica.

De manera alternativa, las presentes composiciones en polvo pueden prepararse mezclando y extruyendo los ingredientes tal como se ha descrito anteriormente, pero sin las presentes partículas. Las partículas pueden añadirse como un post-aditivo a la formulación, tal como mediante un segundo procedimiento de extrusión o simplemente mezclando las partículas en la composición de mezcla, tal como agitándolas en un recipiente cerrado o usando un mezclador Henschel. Aunque se ha encontrado sorprendentemente que las composiciones que comprenden partículas post-añadidas proporcionan una mejor resistencia a la abrasión y/o al rayado, facilidad de uso, la procesabilidad y el aspecto son frecuentemente mejores cuando las partículas se incorporan a la formulación con los otros ingredientes secos. Por lo tanto, la manera de formular las presentes composiciones puede ser determinada por una persona con conocimientos en la materia dependiendo de la aplicación y los parámetros deseados por el usuario.

Las composiciones de revestimiento de la invención pueden aplicarse a una diversidad de sustratos, por ejemplo sustratos de automoción tales como guardabarros, capós, puertas y parachoques, y sustratos industriales tales como aparatos domésticos, incluyendo paneles y tapas de lavadora y secadoras, puertas y paneles laterales de refrigerador, aparatos de alumbrado y mobiliario de oficina de metal. Dichos sustratos de automoción e industriales pueden ser metálicos, por ejemplo sustratos de aluminio y de acero, y no metálicos, por ejemplo, sustratos termoplásticos o termoestables (es decir, "poliméricos").

Las composiciones de revestimiento en polvo se aplican más frecuentemente mediante pulverización, y en el caso de un sustrato metálico, mediante pulverización electrostática, o mediante el uso de un lecho fluidizado. El revestimiento en polvo puede aplicarse en un único barrido o en varias pasadas para proporcionar una película que tiene un espesor después del curado de 25 a 250 μm (de 1 a 10 milésimas de pulgada), normalmente de 50 a 100 μm . Pueden emplearse otros procedimientos estándar para la aplicación de revestimientos tal como cepillado, inmersión o flujo.

Las composiciones líquidas de la invención pueden ser aplicadas también mediante cualquier procedimiento convencional tal como cepillado, inmersión, revestimiento por flujo, revestimiento con rodillo, pulverización convencional y electrostática. Más frecuentemente, se usan técnicas de pulverización. Típicamente, el espesor de película para los revestimientos líquidos puede variar entre 2,5 y 127 μm , tal como entre 2,5 y 25,4 μm , o de aproximadamente 10,2 μm .

Generalmente, después de la aplicación de la composición de revestimiento, el sustrato revestido se cuece a una temperatura suficiente para curar el revestimiento. Los sustratos metálicos con revestimientos en polvo se curan típicamente a una temperatura que varía de 121,1°C a 260,0°C durante 1 a 60 minutos, o de 148,9°C a 204,4°C durante 15 a 30 minutos.

Varias formulaciones líquidas pueden curarse a temperatura ambiente, tales como las que usan un agente de curado poliisocianato o polianhídrido, o pueden curarse a temperaturas elevadas para acelerar la cura. Un ejemplo sería el curado con aire forzado en una cabina con corriente de aire descendente a aproximadamente entre 40°C y 60°C, que es común en la industria de acabado de automóviles. Las composiciones curables a temperatura ambiente normalmente se preparan como sistema de dos (2) envases en el que el agente de curado se mantiene separado del polisiloxano que contiene el grupo funcional reactivo. Los paquetes se combinan poco antes de la aplicación.

Las composiciones líquidas curables térmicamente, tales como las que usan isocianato bloqueado, aminoplasto, fenoplasto, poliepóxido o agente de curado de poliácido pueden prepararse como un sistema de un paquete. Estas composiciones se curan a temperaturas elevadas, típicamente durante 1 a 30 minutos a 121°C a 232°C con la temperatura dependiendo principalmente del tipo de sustrato usado. El tiempo de permanencia (es decir, el tiempo que el sustrato revestido está expuesto a temperatura elevada para el curado) depende de las temperaturas de curado usadas, así como del espesor de película húmeda de la composición de revestimiento aplicada. Por ejemplo, las piezas elastoméricas de automoción revestidas requieren un largo tiempo de permanencia a una temperatura de cura inferior (por ejemplo, 30 minutos a 121°C (250°F)), mientras que los envases de bebidas de aluminio revestidos requieren un tiempo de permanencia muy corto a una temperatura de curado muy alta (por ejemplo, 1 minuto a 191°C).

Las composiciones de revestimiento de la invención son particularmente útiles como imprimaciones y como capas de color y/o transparentes en revestimientos compuestos de color-transparentes. Las composiciones de la invención en forma pigmentada pueden aplicarse directamente a un sustrato para formar una capa de color. La capa de color puede estar en la forma de un imprimador para la posterior aplicación de una capa de acabado o puede ser una capa de acabado de color. De manera alternativa, la composición de revestimiento de la invención puede ser no pigmentada, en la forma de una capa transparente para su aplicarse sobre una capa de color (bien una capa de imprimación o una capa de acabado de color). Cuando se usa como un revestimiento de imprimación, los espesores de 10,2 a 101,6 μm son típicos. Cuando se usa como una capa de acabado de color, los espesores de revestimiento de aproximadamente 12,7 a 101,6 μm son típicos, y cuando se usa como una capa transparente, generalmente se usan espesores de revestimiento de aproximadamente 38,1 a 101,6 μm .

Por consiguiente, la presente invención está dirigida además a un sustrato revestido con una o más de las presentes composiciones. Los sustratos y composiciones, y la manera de aplicación de las mismas, son tal como se ha descrito anteriormente.

La presente invención se refiere además a una composición de revestimiento compuesto de múltiples capas que comprende una capa base depositada desde una composición formadora de película y una capa de acabado aplicada sobre al menos una parte de la capa base, donde la capa de acabado se deposita desde cualquiera de las composiciones de revestimiento de la presente invención. La capa base podría tener un espesor de película curada de entre 12,5 y 100 μm , mientras que el espesor de la película de la capa de acabado curada puede ser de hasta 250 μm . La capa base puede ser curada antes de la aplicación de la capa de acabado, o las dos capas pueden ser curadas juntas. En un ejemplo, la capa base puede ser depositada desde una composición formadora de película pigmentada, mientras que la capa de acabado formada a partir de las presentes composiciones es substancialmente transparente. Este es el sistema color-más-transparente descrito anteriormente, que se usa frecuentemente en aplicaciones de automoción.

En todavía otra realización, la presente invención se refiere a un procedimiento para mejorar la resistencia a la abrasión y/o al rayado de un sustrato revestido que comprende la aplicación de las presentes composiciones a al menos una parte del sustrato. La aplicación puede ser mediante cualquier medio conocido en la técnica para los espesores descritos anteriormente.

Los revestimientos formados según la presente invención tienen excelentes propiedades de apariencia y propiedades de resistencia a la abrasión y al rayado en comparación con los revestimientos sin partículas presentes. Se ha descubierto sorprendentemente que las composiciones de la presente invención resultan en revestimientos que tienen una excepcional resistencia a la degradación UV. Por consiguiente, la invención se refiere además a un revestimiento curado que tiene

5

Tal como se usa en la presente memoria, a menos que se especifique expresamente lo contrario, todos los números tales como los que expresan valores, intervalos, cantidades o porcentajes pueden leerse como si estuvieran precedidos por la palabra "aproximadamente", aunque el término no aparezca expresamente. También, cualquier intervalo numérico citado en la presente memoria pretende incluir todos los subintervalos incluidos en el mismo. Tal como se usa en la presente memoria, el término "polímero" se refiere a oligómeros y tanto a homopolímeros como a copolímeros.

10

15 Ejemplos

Para todos los ejemplos, a menos que se indique lo contrario, se midió el brillo a 20° con un medidor de brillo estadístico portátil 20° NOVO-GLOSS 20, disponible en Gardener Instrument Company, Inc.

Se llevó a cabo un ensayo de resistencia al rayado BON AMI ("BON AMI") usando un dispositivo Atlas AATCC Mar Tester Model CM-5, disponible en Atlas Electrical Devices Co. de Chicago, Illinois. Con un paño de fieltro anclado al dedo acrílico sobre el brazo del instrumento, se llevaron a cabo un conjunto de 10 frotamientos dobles (a menos que se indique lo contrario) sobre cada panel, que se revistió con limpiador BON AMI. A continuación, el panel se lavó con agua fría del grifo y se secó. En las tablas siguientes, la resistencia a la abrasión se expresa como un porcentaje del brillo a 20° que se retuvo después de que la superficie fuera sometida a abrasión por el dispositivo de ensayo de abrasión. La resistencia a la abrasión se midió como: Resistencia a la abrasión = $(\text{Brillo después de abrasión} \div \text{Brillo original}) \times 100$.

20

También se llevó a cabo un ensayo de resistencia al rayado con papel abrasivo 1, 2 y 9μ 3M ("papel 1, 2 o 9μ") usando el dispositivo de ensayo Atlas. Una pieza de 5,08 cm x 5,08 cm (2" x 2") de papel abrasivo 3M respaldado con paño de fieltro se ancló al dedo acrílico sobre el brazo del instrumento, y se llevaron a cabo un conjunto de 10 frotamientos dobles (a menos que se indique lo contrario) sobre cada panel. A continuación, el panel se lavó con agua fría del grifo y se secó. En las tablas siguientes, la resistencia al rayado se expresa como el porcentaje del brillo a 20° que se conserva después del rayado de la superficie por el dispositivo de ensayo de rayado. La resistencia al rayado se midió como: Resistencia al rayado = $(\text{Brillo después del rayado} \div \text{Brillo original}) \times 100$.

25

30

La turbidez BYK Gardner se midió usando el Instrumento BYK/Haze Gloss siguiendo las instrucciones del fabricante.

También se llevaron a cabo ensayos de lana de acero usando el dispositivo Atlas Tester ("lana de acero") de la misma manera que los ensayos de rayado, usando solo una pieza de 5,08 cm x 5,08 cm (2" x 2") de la hoja de lana de acero de grado 0000# respaldada con paño de fieltro.

35

Los ensayos de lana de acero se llevaron a cabo también usando un martillo ligero (571 gramos "martillo ligero") o un martillo pesado (1.381 gramos "martillo pesado") envuelto con lana de acero grado 0000#. En algunos casos, el martillo pesado tenía un peso de 1.382 gramos montado sobre la parte superior. Por lo demás, estos ensayos se llevaron a cabo tal como se ha descrito anteriormente para los ensayos de rayado. Los valores reparados en las tablas siguientes para los ensayos de lana de acero representan porcentajes de retención de brillo.

40

Los ejemplos siguientes pretenden ilustrar la invención, y no deberían interpretarse en modo alguno como limitativos de la invención.

Ejemplo 1

Las composiciones de revestimiento en polvo, epoxi-ácido, transparentes, identificadas como Muestras 1 a 7 en la Tabla I se prepararon usando los componentes y las cantidades (partes en peso) mostrados, y se procesaron de la siguiente manera. Los componentes se mezclaron en un dispositivo Henschel Blender durante 60 a 90 segundos. A continuación, las mezclas se extruyeron en una extrusora de doble tornillo con co-rotación Werner & Pfleider a una velocidad de tornillo de 450 RPM y a una temperatura de producto extruido de 100°C a 125°C. A continuación, el material extruido se molió a un tamaño de partícula de 17 a 27 μm usando una amoladora ACM (Air Classifying Mill de Micron Powder Systems, Summit, Nueva Jersey). Los paneles de ensayo de acero laminados en frío se revistieron con PPG Black Electrocoat primer ED5051, se curaron completamente, y se obtuvieron en ACT Laboratories. Los polvos terminados se pulverizaron electrostáticamente sobre paneles de ensayo y se evaluaron para determinar las propiedades de los revestimientos tal como se describe a continuación.

45

50

Tabla 1

Descripción	Muestra 1 Fórmula de control (sin partículas)	Muestra 2* 0,1% de polvo de diamante MBM 4-8	Muestra 3* 0,3% de W610 Zeeospheres	Muestra 4* 0,3% de plaquetas de alúmina WCA-3	Muestra 5 0,3% de WCA-3 + 1,0% Sunspheres 05	Muestra 6* 1,0% de Sunspheres 05	Muestra 7* 0,3% de W210 Zeeospheres
Acrílico GMA funcional ¹	69,05	68,98	68,83	68,83	68,08	68,30	68,83
DDDA ²	22,68	22,65	22,60	22,60	22,35	22,43	22,60
Benzoina	0,20	0,20	0,20	0,20	0,20	0,20	0,20
Cera C Micropolvo ³	0,60	0,60	0,60	0,60	0,60	0,60	0,60
Tinuvin 144 ⁴	2,00	2,00	2,00	2,00	2,00	2,00	2,00
CGL-1545 ⁵	2,00	2,00	2,00	2,00	2,00	2,00	2,00
HCA-1 ⁶	2,00	2,00	2,00	2,00	2,00	2,00	2,00
ARMEEN M2C ⁷	0,37	0,37	0,37	0,37	0,37	0,37	0,37
Aditivo de flujo acrílico	1,10	1,10	1,10	1,10	1,10	1,10	1,10
Descripción	Muestra 1 Fórmula de control (sin partículas)	Muestra 2* 0,1% de polvo de diamante MBM 4-8	Muestra 3* 0,3% de W610 Zeeospheres	Muestra 4* 0,3% plaquetas de alúmina WCA-3	Muestra 5 0,3% de WCA-3 + 1,0% Sunspheres 05	Muestra 6* 1,0% de Sunspheres 05	Muestra 7* 0,3% de W210 Zeeospheres
Polvo de diamante MBM 4-8 ⁹		0,10					
Zeeospheres W610 ¹⁰			0,30				
Plaquetas de alúmina WCA-3 ¹¹				0,30	0,30		
Zeeospheres W210 ¹²							0,30
Sunspheres05 ¹³					1,00	1,00	

(Cont.)					
Total	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0
* No es una muestra de la presente invención					
¹ 50% de glicidil metacrilato/10% de metacrilato de butilo/5% de estireno/35% metacrilato de metilo.					
² Ácido dodecanodioico.					
³ Cera C micropulvo, una amida de ácido graso (etilen bis-estearoilamida), disponible comercialmente en Hoechst-Celanese.					
⁴ TINUUVIN 144 (2-tert-butil-2-(4-hidrox-3,5-di-tert-butilbenzil)[bis(metil-2,2,6,6-tetrametil-4-piperidinil)]dipropionato), un estabilizador de luz ultravioleta disponible en Ciba-Geigy Corp.					
⁵ CGL-1545 (2-[4((2-Hidrox-3-(2-etilhexiloxi)propil)-oxil)-2-hidroxifenil]-4,6-bis(2,4-dimetilfenil)-1,3,5-triazina), un estabilizador de luz ultravioleta disponible en Ciba-Geigy Corp.					
⁶ HCA-1, un agente anti-amarilleo (antioxidante) disponible comercialmente en Sanko Chemical Corp.					
⁷ Metil dicocaoamina disponible en Akzo-Nobel Corp., usada como catalizador.					
⁸ Agente de flujo acrílico preparado mediante polimerización en solución en xileno y tolueno de los siguientes monómeros: 81,2% 2-etil hexil acrilato, 11,8% de hidroxil etil acrilato y 7% de metacrilato de N, N-dimetilaminoetilo. La polimerización se llevó a cabo a temperatura de reflujo en presencia de VAZO 67 (2,2'-azobis-(2-metilbutironitrilo)). El agente de flujo acrílico fue despojado en vacío a 100% de sólidos.					
⁹ Pulvo de diamante MBM 4-8 disponible comercialmente en GE Superabrasives, tamaño medio de partícula de 6 µm.					
¹⁰ Zeeospheres W-610, esferas sólidas de una aleación de cerámica de sílice-alúmina, son disponibles comercialmente en 3M Corporation, tamaño medio de partícula 10 µm.					
¹¹ Plaquetas de alúmina WCA-3 están disponibles comercialmente en Micro Abrasives Corporation, tamaño medio de partícula 3 µm.					
¹² Zeeospheres W210, esferas sólidas de una aleación de cerámica de sílice-alúmina, están disponibles comercialmente en 3M Corporation, tamaño medio de partícula 3 µm.					
¹³ Sunspheres 05, fusionados microesferas de vidrio de cuarzo/borosilicato, están disponibles comercialmente en MO-SCI Corporation, tamaño medio de partículas 0,6 µm.					

Los revestimientos en polvo de las Muestras 1-7 se aplicaron a entre 58 y 71 μm (2,3 a 2,8 milésimas de pulgada) y se curaron durante 30 minutos a 145°C (293°F). A continuación, los paneles se sometieron a los ensayos de abrasión y rayado indicados en las tablas siguientes. Se prepararon una serie de paneles de control. En general, las Muestras 2-7, que representan las composiciones según la presente invención, se comportaron mejor en todos los ensayos en comparación con la Muestra 1, que no incluía las presentes partículas.

Tabla 2

Ensayo de resistencia a la abrasión/al rayado	Muestra 1 de control	Muestra 2* 0,1% de polvo de diamante	Muestra 6* 1,0% de Sunspheres	Muestra 7* 0,3% de Zeespheres W-210
BON AMI	57	61	79	83
Papel 1 μ	63	90	67	86
Papel 2 μ	52	91	63	72
Papel 9 μ	8	67	8	9
* No es un ejemplo de la presente invención				

Los resultados de la Tabla 2 demuestran que las partículas no uniformes presentes en una concentración tan baja como el 0,1 por ciento en peso proporcionan una mejor protección contra la abrasión y el rayado (Muestra 2); la mejora se observa también con partículas esféricas (Muestras 6 y 7).

Tabla 3

Ensayo de resistencia a la abrasión/al rayado	Muestra 3* 0,3% de Zeespheres 610	Muestra 1 de control
BON AMI	73	61
Papel 1 μ	88	55
Papel 9 μ	15	8
* No es un ejemplo de la presente invención		

Los resultados de la Tabla 3 demuestran una resistencia mejorada con partículas que tienen un tamaño de partícula promedio de 10 μ (Muestra 3).

Tabla 4

Ensayo de resistencia a la abrasión/al rayado	Muestra 4 0,3% de WCA-3	Muestra 5 0,3% WCA-3 + 1, 0% Sunspheres 05	Muestra 1 de control
BON AMI	88	98	57
Papel 1 μ	94	96	47
Papel 2 μ	90	89	50
Papel 9 μ	21	13	6

Los resultados de la Tabla 4 demuestran que puede usarse también una mezcla de partículas para mejorar la resistencia a la abrasión y al rayado. La mezcla de partículas (Muestra 5) proporcionó resultados, en particular para la resistencia a la abrasión, mejorados en comparación con los obtenidos con las partículas individuales, Muestra 4 y Muestra 6 (mostrados en la Tabla 2). En todos los casos, el uso de las partículas proporcionó una resistencia a la abrasión mejorada en comparación con el control (Muestra 1).

Ejemplo 2 (no es un ejemplo según la presente invención)

Los barnices en polvo se prepararon tal como se ha descrito para la muestra 3 en el Ejemplo 1 usando sólo el 0,3 por ciento en peso de óxido de zinc (dureza Mohs 5, Aldrich Chemical, tamaño medio de partícula 0,5 μ), Muestra 8, o el 0,3 por ciento de partículas de diamante (dureza Mohs 10, GE Superabrasives, tamaño de partícula medio 6 μ), Muestra 9. La Muestra 10 se preparó usando los mismos componentes y pesos que la Muestra 8, pero con la adición del óxido de zinc después de la extrusión. Es decir, las partículas de ZnO se mezclaron hasta que se incorporaron en la formulación después de la etapa de molienda con un mezclador Henschel. Los paneles de ensayo se prepararon y ensayaron tal como se ha descrito anteriormente. Los resultados se presentan en las Tablas 5 y 6 a continuación.

Tabla 5

Ensayo de resistencia a la abrasión/al rayado	Muestra 1	Muestra 8 0,3% de ZnO	Muestra 10 0,3% en peso de ZnO (post añadido)
BON AMI	49	59	80
Papel 1 μ	61	64	65
Papel 2 μ	46	62	58
Papel 9 μ	6	6	5

Tanto el ZnO pre-añadido (Muestra 8) como el ZnO post-añadido (Muestra 10) impartieron una mayor resistencia a la abrasión y al rayado global en comparación con el control (Muestra 1).

Tabla 6

Ensayo de resistencia a la abrasión/al rayado	Muestra 9 0,3% en peso de diamantes	Muestra 1
BON AMI	77	35
Papel 1 μ	88	53
Papel 2 μ	92	50
Papel 9 μ	84	6

Los resultados de la Tabla 6, cuando se comparan con los resultados mostrados para la Muestra 2 en la Tabla 2, demuestran que cuanto mayor es el porcentaje en peso de partículas de diamante mayor es la resistencia, en comparación con las muestras de control que carecen de partículas.

Ejemplo 3

La Muestra 11 se preparó tal como se ha descrito en general en el Ejemplo 1, usando las cantidades mostradas en la Tabla 7. Los paneles de ensayo se prepararon y ensayaron, también tal como se ha descrito anteriormente, y se compararon con la Muestra 1 de control. Estos resultados se presentan en la Tabla 8.

Tabla 7

Descripción	% en peso
Acrílico GMA funcional	63,03
DDDA	20,70
Aditivo de flujo acrílico	1,10
Benzoína	0,2

(Cont.)

Micropolvo cera C	0,6
Tinuvin 144	2,0
CGL-1545	2,0
HCA-1	2,0
ARMEEN M2C	0,37
Plaquetas de alúmina WCA3	8,0

Tabla 8

Ensayo de resistencia a la abrasión/al rayado	Muestra 11 8% en peso de alúmina	Muestra 1
BON AMI	94	51
Papel 1 μ	98	66
Papel 2 μ	98	61
Papel 9 μ	60	8

- 5 Los resultados de la Tabla 8 demuestran una espectacular mejora de la resistencia a la abrasión y al rayado cuando se usa el 8 por ciento en peso de plaquetas de alúmina en comparación con la Muestra 1 de control, que carece de las partículas.

Ejemplo 4

- 10 Las Muestras 12 y 13 se prepararon tal como se ha descrito anteriormente para las Muestras 8 y 10, usando sólo una α -alúmina, partícula no esférica, que tiene un tamaño medio de partícula de 0,5 μ en lugar de ZnO. Los paneles de ensayo se revistieron tal como se ha descrito anteriormente. Tal como se demuestra en la Tabla 9, el rendimiento de las formulaciones con pre-adición (Muestra 12) y post-adición (Muestra 13) superó en gran medida el de la Muestra 1 de control.

Tabla 9

Ensayo de resistencia a la abrasión/al rayado	Muestra 12 0,3% en peso de alúmina pre-añadida	Muestra 13 0,3% en peso de alúmina post-añadida	Muestra 1
BON AMI	89	89	49
Papel 1 μ	74	74	61
Papel 2 μ	67	64	46
Papel 9 μ	7	7	6

Ejemplo 5 (No es un ejemplo según la presente invención)

Las Muestras 15-17 se prepararon tal como se describe en el Ejemplo 1 usando los componentes y los porcentajes en peso mostrados en la Tabla 10.

Tabla 10

Descripción	Muestra 15 de control	Muestra 16 % en peso de sílice	Muestra 17 % en peso de sílice
Resina acrílica GMA ¹⁴	79,18	77,52	77,52
DDDA	17,41	17,02	17,02
Benzoína	0,38	0,37	0,37
Catalizador trifenil hidróxido de estaño	0,98	0,96	0,96
Cera C Micropolvo	0,53	0,52	0,52
Modaflow ¹⁵	0,90	0,88	0,88
Goresil 210 ¹⁶	--	2,21	--
Goresil25 ¹⁷	--	--	2,21
¹⁴ Almatex PD 9060 producido por Anderson Development Company.			
¹⁵ Modaflow, un aditivo de flujo copolímero acrílico aditivo anti-cráteres disponible comercialmente en Solutia, Inc.			
¹⁶ Partículas de sílice, tamaño medio de partícula 2µ, tamaño de partícula máximo 10µ, disponible comercialmente en C.E.D. Process Minerals, Inc.			
¹⁷ Partículas de sílice, tamaño medio de partícula 2µ, tamaño de partícula máximo 5 µm, disponible comercialmente en C. E. D. Process Minerals, Inc.			

- 5 Los paneles revestidos con las Muestras 15-17 se sometieron al BON AMI y los ensayos de lana de acero descritos anteriormente. Los resultados se presentan en la Tabla 11. La retención de brillo, es decir, la resistencia, se mejoró en gran medida con las dos sílices; la sílice más pequeña (Muestra 17) proporcionó un valor de turbidez que es más deseable en una aplicación de capa transparente sin comprometer el rendimiento.

Tabla 11

Descripción	Muestra 15	Muestra 16	Muestra 17
Brillo inicial a 20°	83	79	82
Turbidez BYK Gardner	36	84	39
Bon Ami (20 frotamientos dobles)	82	98	98
Frotamientos dobles con lana de acero de grado 0000# (10x, martillo ligero)	57	96	91
Frotamientos dobles con lana de acero de grado 0000# (5x, martillo ligero)	74	97	95

Ejemplo 6

- 10 Las Muestras 18-21 se prepararon y se ensayaron como las del Ejemplo 5, usando los componentes y los porcentajes en peso mostrados en la Tabla 12.

Tabla 12

Descripción	Muestra 18	Muestra 19	Muestra 20	Muestra 21
Resina acrílica GMA	79,76	77,98	--	--
Resina Acrílica GMA/IBoMA ¹⁸	--	--	81,63	83,49
DDDA	17,51	17,12	13,48	13,78
Benzoína	0,38	0,38	0,37	0,38
Catalizador trifenil hidróxido de estaño	0,91	0,89	0,89	0,91
Micropolvo Cera C	0,53	0,52	0,52	0,53
Modaflow	0,91	0,89	0,89	0,91
Goresil 25	--	2,22	2,22	--
¹⁸ Copolímero acrílico con 40% de metacrilato de glicidilo y 60% de metacrilato de isobornilo				

Las Muestras 18 y 19 se formularon con resina acrílica GMA y las Muestras 20 y 21 con resina acrílica GMA/IBoMA, que tenía un RI menor que la resina acrílica GMA. Las muestras 19 y 20 contenían Goresil 25, mientras que las Muestras 18 y 21 proporcionaron un control que carecía de partículas. Los resultados en la Tabla 13 demuestran que el valor de Δ turbidez puede reducirse cuando se usa una resina que tiene un RI más cercano al de la partícula usada. La Δ turbidez para la resina GMA (partícula vs. no partícula) era 16, mientras que entonces la turbidez para la resina GMA/IBoMA era sólo de 8. Las muestras que contenían partículas según la presente invención tenían un rendimiento mejorado con relación a las muestras de control.

Tabla 13

Descripción	Muestra 18	Muestra 19	Muestra 20	Muestra 21
Brillo inicial a 20°	83	81	79	80
Turbidez BYK Gardner	24	40	33	25
BON AMI (20x)	50	80	44	33
BON AMI (40x)	64	85	72	53
Frotamientos dobles con lana de acero de grado 0000# (5x, martillo ligero)	76	96	75	59

Ejemplo 7 (No es un ejemplo según la presente invención)

Las Muestras 22-25 se prepararon y ensayaron tal como se ha descrito en el Ejemplo 5 usando los componentes y los porcentajes en peso mostrados en la Tabla 14.

Tabla 14

Descripción	Muestra 22	Muestra 23	Muestra 24	Muestra 25
Resina acrílica GMA	79,76	75,20	69,81	73,72
DDDA	17,51	16,51	15,33	16,19
Benzoína	0,38	0,36	0,33	0,35
Catalizador trifenil hidróxido de estaño	0,91	0,86	0,80	0,84

(Cont.)

Micropolvo Cera C	0,53	0,50	0,46	0,49
Modaflow	0,91	0,86	0,80	0,84
Goresil 25	--	5,72	5,31	--
Nanopartículas ¹⁹	--	--	7,17	7,57
¹⁹ Las nanopartículas se obtuvieron de Clariant Corporation y se dispersaron en un material con funcionalidad ácida.				

- 5 Los resultados presentados en la Tabla 15 demuestran que las formulaciones que comprenden sólo partículas de tamaño micrométrico (Muestra 23) y sólo partículas de tamaño nanométrico en siloxano con funcionalidad ácida (Muestra 25) se comportaron mejor que el control, y que el mejor rendimiento global se observó cuando ambas partículas estaban presentes (Muestra 24).

Tabla 15

Descripción	Muestra 22	Muestra 23	Muestra 24	Muestra 25
Brillo inicial a 20°	82	77	77	82
Papel 9µ	22	33	56	50
Papel 3µ	38	53	75	77
Papel 2µ	77	87	93	81
BON AMI (20 veces)	72	90	93	81
Frotamientos dobles con lana de acero de grado 0000# (5x, martillo pesado)	77	100	96	82

Ejemplo 8

- 10 Las Muestras 26-29 se prepararon usando una resina de poliéster con funcionalidad ácida que contenían los componentes en los pesos mostrados en la Tabla 16. Las Muestras se ensayaron tal como se ha descrito anteriormente, usando solo paneles de acero laminados en frío con un pretratamiento de fosfato de hierro, obtenido de ACT Laboratories.

Tabla 16

Descripción	Muestra 26	Muestra 27*	Muestra 28*	Muestra 29
Albester 5150 ²⁰	72,80	64,41	64,41	64,41
TGIC ²¹	5,30	4,69	4,69	4,69
SCX-819 ²²	3,04	2,69	2,69	2,69
PL-200 ²³	1,10	0,97	0,97	0,97
Benzoína	0,80	0,71	0,71	0,71
KC-59-9200 ²⁴	0,45	0,40	0,40	0,40
KH-97-3788 ²⁵	0,35	0,31	0,31	0,31
Monarch 1300 ²³	1,56	1,38	1,38	1,38

(Cont.)

Vansil W-50 ²⁷	14,60	12,91	12,91	12,91
Goresil 25	--	11,53	--	--
Goresil 210	--	--	11,53	--
NABALOX 713-10 ²⁸	--	--	--	11,53

* No es un ejemplo según la invención

²⁰Resina de poliéster con funcionalidad ácida, obtenido en McWhorter Technologies.

²¹Isocianurato de triglicidilo, disponible comercialmente en Cytec Corporation.

²²Acrílico con funcionalidad ácida, usado como aditivo anti-cráteres, disponible comercialmente en Johnson Polymer.

²³Aditivo de flujo, acrílico de alto peso molecular suspendido en sílice, disponible comercialmente en Eston Chemical, Inc.

²⁴Actiron 32-057, disponible comercialmente en Synthron, Inc.

²⁵Aditivo anti-cráteres, resina de imida hidroxí uretano en polvo.

²⁶Pigmento negro de carbono, disponible comercialmente en Cabot Corporation.

²⁷Extender, wollastonita, disponible comercialmente en R. T. Vanderbilt Company, Inc.

²⁸ α -alúmina, tamaño medio de partícula 0,55 μ m, disponible comercialmente en Baikowski International.

Tabla 17

Descripción	Muestra 26	Muestra 27*	Muestra 28*	Muestra 29
Brillo inicial a 20°	30	26	23	32
Turbidez BYK Gardner	486	475	483	479
Papel 9 μ	32	44	54	46
Papel 3 μ	64	83	88	84
Papel 2 μ	104	126	126	117
BON AMI (10x)	71	106	99	88
Frotamientos dobles con lana de acero de grado 0000# (30x, martillo pesado)	94	126	135	109
*No es una muestra según la invención				

- 5 Tal como se demuestra en la Tabla 17, las Muestras 27-29 se comportaron mejor en todos los ensayos en comparación con el control, la Muestra 26. Una diversidad de tipos de resinas, incluyendo aquellas que contienen pigmentos, son adecuadas para su uso en la presente invención.

Ejemplo 9 (No es un ejemplo según la presente invención)

Las composiciones de revestimiento líquidas (Muestras 30-32) se prepararon usando los componentes enumerados en la Tabla 18.

10

Tabla 18

Descripción	Muestra 30	Muestra 31	Muestra 32
Nanopartículas ²⁹	4,50	4,41	4,31
Metil amil cetona ³⁰	24,30	23,78	23,29
Resina acrílica ³¹	37,75	36,95	36,18
Disolvente ³²	5,74	5,62	5,50
Butil cellosolve acetato ³³	1,04	1,02	1,00
Pasta de partículas ³⁴	--	2,13	4,17
Reticulante isocianato ³⁵	26,60	26,04	25,49
Catalizador de estaño ³⁶	0,06	0,06	0,06
²⁹ 30% nanopartículas de sílice/70% de siloxano. ³⁰ Eastman Chemicals. ³¹ Resina acrílica con funcionalidad hidroxilo. ³² Disolvente Exxate 600 (acetato de hexilo) de Union Carbide. ³³ Union Carbide. ³⁴ 63,4% de pasta de partículas preparada mezclando los siguientes: – Goresil 25 56,0 gramos (35,65%) – Metil amil cetona 21,0 gramos (13,37%) – Resina acrílica con funcionalidad hidroxilo 10,0 gramos (3,37%) – Solsperse 2400, disponible comercialmente en Avecia 56,0 gramos (35,65%) – Perlas Zircoa 1 mm 70,0 gramos (44,56%) ³⁵ HDTLV, de Rhodia Inc. ³⁶ Catalizador Metacure T-12, disponible comercialmente en Air Products y Chemicals, Inc.			

Los componentes de la pasta de partículas se sellaron en un frasco de 8 onzas y se agitaron en un agitador de pintura durante 3,5 horas para dispersar la pasta de partículas. Los medios de molienda se separaron por filtración y el material estaba preparado para ser usado. Los ingredientes anteriores se mezclaron y se pulverizaron antes de 10 minutos debido a la corta vida de la mezcla, lo cual es normal para los sistemas de reacabado de dos componentes.

Los paneles de imprimación de color negro ED5051 descritos en el Ejemplo 1 se pulverizaron a mano a $3,1 \times 10^5$ Pa (45 ps, 22°C (71,6°F), y 63 por ciento de humedad relativa, y se curaron al aire. Los paneles se ensayaron después de una semana para proporcionar un curado suficiente. Los ensayos realizados y los resultados se muestran en la Tabla 19.

Tabla 19

Descripción	Muestra 15	Muestra 16	Muestra 17
Brillo inicial a 20°	83,1	81,8	81,7
Papel 9μ	51	46	67
Papel 3μ	66	73	78

(Cont.)

Papel 2μ	84	90	89
BON AMI	79	96	94
Lana de acero 0000# (10x); dispositivo de ensayo Atlas	62	84	76

El uso de las presentes partículas en el sistema de revestimiento líquido (Muestras 31 y 32) imparte una resistencia mejorada a la abrasión y al rayado en comparación con el control (Muestra 30).

5 **Ejemplo 10** (No es un ejemplo según la presente invención)

Los paneles se revistieron y se ensayaron tal como se ha descrito en el Ejemplo 1, usando los revestimientos indicados en la Tabla 20. La carga de partículas fue del 0,3% para las Muestras 34-36, y del 0,1% para la Muestra 37. Los paneles se sometieron a exposición a QUV durante 500, 1.000 o 1.500 horas según ASTM D-4587. Tal como se ilustra en la tabla, las presentes composiciones que contenían partículas mostraron una mejor resistencia al rayado después de la exposición a QUV en comparación con el control que carece de partículas, y en muchos casos una resistencia mejorada al rayado conforme se aumentó la duración de la exposición a QUV. Los resultados en la tabla se proporcionan en % de retención de brillo usando brillo a 20°.

10

Tabla 20

	Muestra 33 DJ55 ³⁷	Muestra 34 DJ55 W210	Muestra 35 DJ55 WCA3	Muestra 36 DJ55 Goresil 25	Muestra 37 DJ55 polvo de diamante MBM 4-8
Papel 2μ inicial	62,6	72,2	90,3	72,9	85,9
500 horas	77,4	94,1	96,9	95,6	93,1
1.000 horas	76	94,7	94,3	91,7	94,6
1.500 horas	92,8	92,2	97,4	97,6	91,1
Papel 9la inicial	13,6	20,1	28,2	19,0	77,7
500 horas	11,7	17,6	45	17	77,7
1.000 horas	21,9	20	57	30,4	82,4
1.500 horas	40,1	35,6	72,5	42,7	68,1
³⁷ Revestimiento acrílico en polvo, disponible comercialmente en PPG Industries, Inc.					

15 **Ejemplo 11**

Las muestras 38-44 se prepararon y se ensayaron tal como se describe en el Ejemplo 5, usando los componentes mostrados en la Tabla 21. El uso de partículas tratadas térmicamente (Muestras 42, 43 y 44) generalmente proporcionó mejores resultados que sus homólogos no tratados térmicamente (Muestras 39, 40 y 41, respectivamente), que todavía proporcionaron un mejor rendimiento general que la Muestra 38 de control, que no tenía partículas.

20

Tabla 21

	Muestra 38*	Muestra 39*	Muestra 40	Muestra 41*	Muestra 42*	Muestra 43*	Muestra 44*
Resina acrílica GMA	79,76	77,98	77,98	77,98	77,98	77,98	77,98
DDDA	17,51	17,12	17,12	17,12	17,12	17,12	17,12
Micropolvo cera C	0,53	0,52	0,52	0,52	0,52	0,52	0,52
Benzoína	0,38	0,37	0,37	0,37	0,37	0,37	0,37
Catalizador trifeniltrihiórido	0,91	0,89	0,89	0,89	0,89	0,89	0,89
Modaflow	0,91	0,89	0,89	0,89	0,89	0,89	0,89
Sunspheres 05	--	2,22	--	--	--	--	--
T64-20 ³⁸	--	--	2,22	--	--	--	--
Zeeospheres W210	--	--	--	2,22	--	--	--
HT ³⁹ Sunspheres 05	--	--	--	--	2,22	--	--
HT T64-20	--	--	--	--	--	2,22	--
HT Zeeospheres W210	--	--	--	--	--	--	2,22
Brillo 20° inicial	83,0	82,8	79,1	77,1	82,7	79,1	76,9
Papel 9μ	13,6	16,7	62,5	44,4	28,4	67,8	50,3
Papel 3μ	31,1	29,7	83,3	77,4	57,9	88,5	76,7
BON AMI (20x)	79,4	93,8	92,6	97,5	96,4	94,6	98,1
Lana de acero calibre 0000# (5x, martillo ligero)	83,1	87,8	92,8	98,8	95,8	97,7	98,8
Lana de acero calibre 0000# (5x, martillo pesado)	83,0	87,6	91,2	87,1	90,7	95,2	97,5
* No es una muestra según la invención ³⁸Alúmina tabular, tamaño medio de partícula 7μ, tamaño máximo de partícula 20μ, disponible comercialmente en Alcoa. ³⁹"HT" = tratado térmicamente durante tres horas a 700°C. * No una muestra según la presente invención							

REIVINDICACIONES

1. Una composición de revestimiento en polvo curable que comprende:
 - una resina formadora de película que comprende al menos un polímero que tiene al menos un tipo de grupo funcional reactivo y un agente de curado que tiene grupos funcionales reactivos con el grupo funcional del polímero; y
- 5 una pluralidad de partículas inorgánicas seleccionadas entre partículas de alúmina que tienen un tamaño medio de partícula comprendido entre 0,1 y 6 μm y partículas de carburo de silicio que tienen un tamaño medio de partícula comprendido entre 0,1 y 10 μm dispersadas en dicha resina en una cantidad del 0,1 al 8 por ciento en peso en base al peso total de la composición de revestimiento.
2. Composición de revestimiento según la reivindicación 1, en la que dichas partículas son partículas de carburo de silicio.
- 10 3. Composición de revestimiento según la reivindicación 1, en la que dichas partículas son partículas de carburo de silicio que tienen un tamaño medio de partícula de menos de 3 μm .
4. Composición de revestimiento según la reivindicación 1, en la que dichas partículas son alúmina calcinada o tabular.
5. Composición de revestimiento según la reivindicación 4, en la que dichas partículas son de alúmina calcinada no molida que tiene un tamaño medio de cristalitas de menos de 5,5 μm .
- 15 6. Composición de revestimiento según la reivindicación 1, en la que dichas partículas son alúmina calcinada molida que tiene un tamaño medio de partícula de menos de 3 μm .
7. Composición de revestimiento según la reivindicación 1, en la que dichas partículas son esféricas.
8. Composición de revestimiento según la reivindicación 1, en la que dichas partículas son no uniformes.
9. Composición de revestimiento según la reivindicación 1, en la que dichas partículas tienen forma de lámina.
- 20 10. Composición de revestimiento según la reivindicación 1, en la que dichas partículas están calcinadas.
11. Revestimiento según la reivindicación 1, en la que dichas partículas son tratadas térmicamente antes de ser dispersadas en dicha resina.
12. Composición de revestimiento según la reivindicación 1, en la que el polímero se selecciona entre polímeros acrílicos, polímeros de poliéster, polímeros de poliuretano y polímeros de poliéter.
- 25 13. Composición de revestimiento según la reivindicación 12, en la que el polímero comprende grupos funcionales reactivos seleccionados entre grupos epoxi, grupos ácido carboxílico, grupos hidroxilo, grupos isocianato, grupos amida, grupos carbamato, grupos carboxilato y sus mezclas.
14. Un sustrato revestido con un revestimiento resultante de una composición de revestimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1-13.
- 30 15. Sustrato según la reivindicación 14, en el que dicho sustrato es metálico.
16. Sustrato según la reivindicación 14, en el que dicho sustrato es polimérico.
17. Sustrato según la reivindicación 14, en el que una o más capas adicionales están dispuestas entre el sustrato y el revestimiento.
18. Sustrato según la reivindicación 14, en el que el revestimiento es de entre 2,54 y 254 μm de espesor.
- 35 19. Un procedimiento para mejorar la resistencia al rayado y/o a la abrasión de un sustrato que comprende aplicar a al menos una parte del sustrato la composición de revestimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1-13.
20. Un revestimiento compuesto de múltiples capas que comprende una capa base depositada desde una composición formadora de película y una capa de acabado aplicada sobre al menos una parte de la capa base, donde la capa de acabado se deposita a partir de una composición de revestimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1-13.
- 40 21. Un procedimiento para preparar una composición de revestimiento en polvo que comprende la etapa de extrudir conjuntamente una resina formadora de película que comprende al menos un polímero que tiene al menos un tipo de grupo funcional reactivo y un agente de curado que tiene grupos funcionales reactivos con el grupo funcional del polímero; y una pluralidad de partículas inorgánicas seleccionadas entre partículas de alúmina que tienen un tamaño medio de partícula comprendido entre 0,1 y 6 μm y partículas de carburo de silicio que tienen un tamaño medio de partícula

comprendido entre 0,1 y 10 μm dispersadas en dicha resina en una cantidad del 0,1 al 8 por ciento en peso en base al peso total de la composición de revestimiento.

22. Un revestimiento en polvo curado obtenido a partir de una composición de revestimiento en polvo preparada según el procedimiento de la reivindicación 21.