

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 909 613**

51 Int. Cl.:

C08G 18/62 (2006.01)

C08F 212/08 (2006.01)

C09D 133/06 (2006.01)

C09D 175/04 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **12.06.2015 PCT/US2015/035524**

87 Fecha y número de publicación internacional: **17.12.2015 WO15191982**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **12.06.2015 E 15733025 (9)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **23.03.2022 EP 3155032**

54 Título: **Polímeros acrílicos, composiciones formadoras de película curables que se preparan a partir de los mismos, y un método para mitigar la acumulación de suciedad sobre un sustrato**

30 Prioridad:

12.06.2014 US 201414302521

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
09.05.2022

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**SWARUP, SHANTI;
XU, XIANGLING;
VANIER, NOEL R.;
ENDLISH, MARK E. y
SIMPSON, DENNIS A.**

74 Agente/Representante:

DÍAZ DE BUSTAMANTE TERMINEL, Isidro

Observaciones:

Véase nota informativa (Remarks, Remarques o Bemerkungen) en el folleto original publicado por la Oficina Europea de Patentes

ES 2 909 613 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

Polímeros acrílicos, composiciones formadoras de película curables que se preparan a partir de los mismos, y un método para mitigar la acumulación de suciedad sobre un sustrato

Campo de la invención

La presente invención se refiere a polímeros acrílicos, composiciones formadoras de películas curables que se preparan a partir de los mismos, y métodos para mitigar la acumulación de suciedad sobre los sustratos.

Antecedentes de la invención

La fácil limpieza de las superficies recubiertas es un importante punto de venta para muchas industrias, tanto en el mercado industrial como en el consumidor. La fácil eliminación de la suciedad y la prevención de la acumulación de suciedad son propiedades convenientes para productos como los automóviles. Los contaminantes ambientales tales como el alquitrán, el asfalto, los excrementos de los animales, las sales de las carreteras, los detergentes y similares pueden dañar la superficie de los vehículos recubiertos, las superficies arquitectónicas, y otros sustratos industriales. El daño puede ser provocado por una reacción química del contaminante con la superficie recubierta, tal como por grabado químico, o puede implicar la eliminación física de parte o la totalidad del recubrimiento del sustrato (es decir, "falta de cohesión") al eliminar el contaminante durante limpieza. La falta de cohesión también puede implicar la eliminación incompleta del contaminante de la superficie recubierta durante la limpieza.

Sería conveniente para proporcionar polímeros y composiciones de recubrimiento que se puedan usar en métodos para mitigar la acumulación de la suciedad sobre un sustrato con el fin de prevenir tales daños a los recubrimientos.

El documento WO 2009/086079 se refiere a recubrimientos liberados y describe la preparación de un polímero a partir de la reacción de metacriloxipropil polidimetilsilicona, metacrilato de isobutilo y partículas de sílice de 5 nm modificadas con metacriloxipropiltrimetoxisilano.

El documento XP055211723 se refiere a recubrimientos hidrófobos y muestra que los monómeros fluoroacrílicos, el metacrilato de metilo y el metacrilato de hidroxietilo se pueden copolimerizar en presencia de nanopartículas de sílice modificadas con metacriloxipropiltri(isopropoxi)silano.

El documento EP 1 134 241 se refiere a un recubrimiento con propiedades antiincrustantes. Describe composiciones de resina acrílica que comprenden polímeros acrílicos que tienen grupos polidimetilsiloxano y nanopartículas de sílice que están unidas químicamente y cuelgan del polímero acrílico.

Resumen de la invención

La presente invención se dirige a polímeros acrílicos que comprenden: (i) grupos funcionales hidroxilo; (ii) grupos funcionales de polidialquilsiloxano; y (iii) nanopartículas de sílice que se unen químicamente y cuelgan del polímero acrílico. Los polímeros acrílicos de la presente invención se preparan a partir de una mezcla de reacción que comprende: (a) un monómero etilénicamente insaturado que comprende grupos funcionales hidroxilo, (b) un monómero etilénicamente insaturado que comprende grupos funcionales polidialquilsiloxano; (c) nanopartículas de sílice que han sido modificadas superficialmente con compuestos que comprenden grupos funcionales etilénicamente insaturados; y (d) uno o más compuestos aromáticos de vinilo.

La presente invención se dirige además a composiciones formadoras de películas curables que comprenden dichos polímeros acrílicos, y a sustratos recubiertos que comprenden la composición formadora de película curable que se aplica a al menos una superficie de los sustratos.

La presente invención también se refiere a los métodos para mitigar la acumulación de suciedad sobre un sustrato, que comprenden aplicar al menos a una porción del sustrato la composición formadora de película curable descrita anteriormente, y curar al menos parcialmente la composición.

Descripción detallada de la invención

A pesar de que los intervalos y parámetros numéricos que exponen el amplio alcance de la invención son aproximaciones, los valores numéricos que se exponen en los ejemplos específicos se informan tan precisos como sea posible. Sin embargo, cualquier valor numérico inherentemente contiene determinados errores que resultan necesariamente de la desviación estándar encontrada en sus respectivas mediciones de ensayos.

Además, se debe entender que cualquier intervalo numérico citado en la presente descripción pretende incluir todos los subintervalos incluidos en la misma. Por ejemplo, un intervalo de "1 a 10" pretende incluir todos los subintervalos entre (y que incluyen) el valor mínimo citado de 1 y el valor máximo enumerado de 10, o sea, tener un valor mínimo igual a o mayor que 1 y un valor máximo de igual a o menor que 10.

Como se usa en esta descripción y las reivindicaciones adjuntas, los artículos "un", "una", y "el/la" incluyen las referencias en plural a menos que expresen un inequívocamente límite a una referencia.

5 Se entiende que las diversas modalidades y los ejemplos de la presente invención tal como se presentan en la presente descripción no son limitantes con respecto al alcance de la invención.

Como se usa en la siguiente descripción y reivindicaciones, los siguientes términos tienen los significados que se indican más abajo:

10 El término "curable", como se usa por ejemplo en relación con una composición curable, significa que la composición indicada es polimerizable o reticulable a través de grupos funcionales, por ejemplo, por medios que incluyen, pero no se limitan a, la exposición catalítica y/o térmica (incluida el curado ambiental).

15 El término "curar", "curado" o términos similares, como se usa en relación con una composición curada o curable, por ejemplo, una "composición curada" de alguna descripción específica, significa que al menos una porción de los componentes polimerizables y/o reticulables que forman la composición curable se polimeriza y/o reticula. Adicionalmente, el curado de una composición polimerizable se refiere a someter dicha composición a condiciones de curado tales como, pero sin que se limite al curado térmico, que conduce a la reacción de los grupos funcionales reactivos de la composición, y da como resultado la polimerización y la formación de un polimerizado. Cuando una
20 composición polimerizable se somete a las condiciones de curado, después de la polimerización y después de que se produzca la reacción de la mayoría de los grupos terminales reactivos, la velocidad de la reacción de los grupos terminales reactivos restantes que no han reaccionado se vuelve progresivamente más lenta. La composición polimerizable se puede someter a las condiciones de curado hasta que esté curada al menos parcialmente. El término "al menos parcialmente curado" significa someter la composición a condiciones de curado, en donde se produce la
25 reacción de al menos una porción de los grupos reactivos de la composición para formar un polimerizado. La composición polimerizable también se puede someter a condiciones de curado de manera que se logre un curado sustancialmente completo y en donde el curado posterior no produzca ninguna mejora significativa de las propiedades del polímero, como la dureza.

30 El término "reactivo" se refiere a un grupo funcional capaz de experimentar una reacción química consigo mismo y/u otros grupos funcionales espontáneamente o con la aplicación de calor o en presencia de un catalizador o por cualquier otro medio conocido por los expertos en la técnica.

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

El término "(met)acrilato" pretende abarcar las estructuras moleculares de acrilato y/o metacrilato cuando existan.

40 El polímero acrílico de la presente invención comprende: (i) grupos funcionales hidroxilo; (ii) grupos funcionales de polidialquilsiloxano; y (iii) nanopartículas de sílice que se unen químicamente y cuelgan del polímero acrílico.

El polímero acrílico de la presente invención se prepara a partir de una mezcla de reacción que comprende:

- (i) un monómero etilénicamente insaturado que comprende grupos funcionales hidroxilo;
- (ii) un monómero etilénicamente insaturado que comprende grupos funcionales de
45 polidialquilsiloxano; y
- (iii) nanopartículas de sílice que han sido modificadas superficialmente con compuestos que comprenden grupos funcionales etilénicamente insaturados; y
- (iv) uno o más compuestos aromáticos de vinilo.

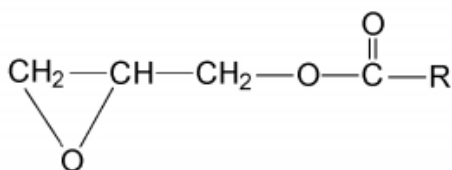
50 Los monómeros etilénicamente insaturados funcionales al hidroxilo útiles para su uso como (i) incluyen los (met)acrilatos de hidroxialquilo, que típicamente tienen de 2 a 4 átomos de carbono en el grupo hidroxialquilo, tales como el (met)acrilato de hidroxietilo, el (met)acrilato de 4 hidroxipropilo, el (met)acrilato de 4 hidroxibutilo, los aductos hidroxifuncionales de la caprolactona y los (met)acrilatos de hidroxialquilo, así como también los monómeros funcionales al éster beta-hidróxido descritos más abajo.

55 Los monómeros con funcionalidad beta-hidroxieéster se pueden preparar a partir de monómeros con funcionalidad epoxi etilénicamente insaturados y ácidos carboxílicos que tienen de aproximadamente 13 a aproximadamente 20 átomos de carbono, o a partir de monómeros con funcionalidad ácida etilénicamente insaturados, y compuestos epóxicos que contienen al menos 5 átomos de carbono que no son polimerizables con el monómero con funcionalidad
60 ácida etilénicamente insaturado.

Los monómeros funcionales etilénicamente insaturados y epóxicos que se usan para preparar los monómeros funcionales beta-hidróxidos éster incluyen, pero no se limitan a, el (met)acrilato de glicidilo, el éter de alilglicidilo, el éter de metalilglicidilo, los aductos 1:1 (molar) de monoisocianatos etilénicamente insaturados con monoepóxidos hidroxí funcionales, tales como el glicidol y los ésteres de glicidilo de ácidos policarboxílicos polimerizables, tales como el ácido maleico. Se prefiere el (met)acrilato de glicidilo. Los ejemplos de ácidos carboxílicos incluyen, pero no se

limitan a, los ácidos monocarboxílicos saturados, tales como el ácido isoesteárico y los ácidos carboxílicos aromáticos insaturados.

Los monómeros funcionales de ácido, etilénicamente insaturados útiles, que se usan para preparar los monómeros funcionales beta-hidroxiéster incluyen los ácidos monocarboxílicos tales como el ácido acrílico, el ácido metacrílico, el ácido crotonico; los ácidos dicarboxílicos, tales como el ácido itacónico, el ácido maleico y el ácido fumárico; y los monoésteres de ácidos dicarboxílicos, tales como el maleato de monobutilo e itaconato de monobutilo. El monómero etilénicamente insaturado con funcionalidad ácida y el compuesto epoxi se hacen reaccionar típicamente en una relación equivalente de 1:1. El compuesto epoxi no contiene la insaturación etilénica que participa en la polimerización iniciada por radicales libres con el monómero ácido funcional insaturado. Los compuestos epóxicos útiles incluyen el óxido de 1,2-penteno, el óxido de estireno y los ésteres o éteres de glicidilo, que contienen preferentemente desde 8 hasta 30 átomos de carbono, tales como éter de butil glicidilo, éter de octil glicidilo, éter de fenil glicidilo y éter de para-(butilo terciario) fenil glicidilo. Los ésteres de glicidilo usados comúnmente incluyen los de la estructura:



donde R es un radical hidrocarbonado que contiene de aproximadamente 4 a aproximadamente 26 átomos de carbono. Preferentemente, R es un grupo hidrocarbonado ramificado que tiene de aproximadamente 8 a aproximadamente 10 átomos de carbono, tal como el neopentilo, el neoheptanilo o el neodecanilo. Los ésteres de glicidilo adecuados de ácidos carboxílicos incluyen ÁCIDO VERSATICO 911 y CARDURA E, cada uno de los cuales está disponible comercialmente en Shell Chemical Co.

El monómero etilénicamente insaturado (i) que comprende grupos funcionales hidroxilo está típicamente presente en la mezcla de reacción que se puede usar para preparar el polímero acrílico en una cantidad del 1 al 20, más a menudo del 1 al 10 por ciento en peso, que se basa en el peso total de los monómeros de la mezcla de reacción.

La mezcla de reacción que se usa para preparar el polímero acrílico de la presente invención comprende además (ii) un monómero etilénicamente insaturado que comprende grupos funcionales de polidialquilsiloxano, normalmente polidimetilsiloxano. Dichos monómeros se pueden preparar, por ejemplo, al hacer reaccionar un polidialquilsiloxano que tiene grupos terminales hidroxilo con un monómero etilénicamente insaturado que tiene grupos funcionales reactivos con grupos hidroxilo, tales como grupos funcionales ácido o epoxi.

Los ejemplos de monómeros etilénicamente insaturados adecuados que comprenden los grupos funcionales de polidialquilsiloxano incluyen SILMER Mo8 (disponible en Siltech Corporation), X-22-2426 (disponible en Shin-Etsu Chemical Co), MCR-M07, MCR-M11, MCR-M17, MCR-M22, MCS-M11, MFR-M15 y MFS-M15 (disponibles en Gelest, Inc), FM-0711, FM-0721 y FM-0725 (disponibles en JNC Corporation).

El monómero etilénicamente insaturado (ii) que comprende los grupos funcionales de polidialquilsiloxano típicamente tiene un peso molecular promedio en peso de 1000 a 30 000 da, que se mide por GPC mediante el uso de estándares de calibración de poliestireno, 2 PL gel MIXED-C como columna, THF como eluyente a 1 ml/min y detector de índice de refracción. El grupo polidialquilsiloxano es típicamente al menos oligomérico, de manera que el monómero etilénicamente insaturado resultante es a menudo un macromonómero.

El monómero etilénicamente insaturado (ii) que comprende grupos funcionales de polidialquilsiloxano está típicamente presente en la mezcla de reacción que se puede usar para preparar el polímero acrílico en una cantidad del 1 al 50, más a menudo del 10 al 30 por ciento en peso, que se basa en el peso total de los monómeros de la mezcla de reacción.

La mezcla de reacción que se usa para preparar el polímero acrílico de la presente invención comprende además (iii) nanopartículas de sílice que han sido modificadas superficialmente con compuestos que comprenden grupos funcionales etilénicamente insaturados. Tal modificación de la superficie incluye una reacción química de manera que la nanopartícula de sílice se une químicamente al compuesto que comprende grupos funcionales etilénicamente insaturados. Por lo tanto, cuando tiene lugar la polimerización por adición en la mezcla de reacción, el polímero acrílico de la presente invención tiene partículas de sílice colgantes unidas químicamente y adheridas al polímero.

Como se usa en la presente, "nanopartículas" se refiere a partículas que tienen un tamaño de partícula en el intervalo de 1 a 100 nm. A menos que se indique de otra forma, "tamaño de partícula", como se usa en la presente se refiere a la dimensión más larga de una partícula, es decir, el diámetro de la esfera más pequeña que encierra completamente la partícula. Tal como se usa en la presente, el "tamaño de partícula" típicamente se relaciona con el tamaño de partículas individuales, es decir, partículas primarias, a lo opuesto de los agregados o aglomerados de dos o más

partículas individuales, aunque esto no excluye que las partículas primarias se puedan realmente agregar y/o aglomerar hasta cierto punto para formar estructuras más grandes como apreciará el experto en la técnica. Además, como sabe el experto en la técnica, una población de una pluralidad de nanopartículas normalmente se caracteriza por una distribución de tamaños de partículas. En consecuencia, los "tamaños de partículas" a los que se hace referencia en la presente descripción son normalmente "tamaños de partículas promedios". A menos que se indique de otra forma, el término "tamaño promedio de partícula", como se usa en la presente, significa el tamaño medio ponderado de las partículas. El tamaño de partícula promedio se puede determinar al examinar visualmente una micrografía de una imagen de microscopía de transmisión de alta resolución (TEM), al medir para al menos 50 partículas el diámetro del círculo más pequeño que encierra completamente la partícula respectiva, y al calcular el tamaño de partícula promedio como la mediana ponderada en número de los diámetros medidos en base a la ampliación de la imagen TEM. Un experto en la técnica comprenderá cómo preparar dicha imagen TEM y determinar el tamaño promedio de partícula en base al aumento. Las nanopartículas de sílice adecuadas en la presente invención pueden tener, por ejemplo, un tamaño de partícula promedio en el intervalo 1 nm a 100 nm, tal como de 5 nm a 80 nm, o de 10 nm a 60 nm. Las nanopartículas de sílice adecuadas incluyen, por ejemplo, sílice coloidal con tamaños de partículas promedio que varía de 5 y 100 nm, como la Sílice Coloidal NALCO 2326 (tamaño de partícula promedio de 8 nm), la sílice coloidal NALCO 1034A (tamaño de partícula promedio de 20 nm), la Sílice Coloidal NALCO 1060 (tamaño de partícula promedio de 60 nm), la Sílice Coloidal NALCO 2329 (tamaño de partícula promedio de 75 nm), disponible de NALCO, y sílice de tamaño de partícula promedio Snowtex ST-0 de 15 nm, disponible de Nissan Chemical.

En modalidades particulares en las que el polímero acrílico se va a usar en una composición transparente curable formadora de película (capa transparente), es conveniente usar nanopartículas de sílice que tengan un tamaño promedio de partícula inferior a 50 nm, tal como de 5 a 30 nanómetros, más a menudo de 10 a 20 nanómetros. Estos tamaños de partículas más pequeños contribuyen a reducir la turbidez y el color en una capa transparente.

Los compuestos adecuados que comprenden grupos funcionales etilénicamente insaturados que se pueden usar para modificar la superficie de las nanopartículas de sílice incluyen viniltrimetoxisilano, el viniltrietoxisilano, el (met)acriloxipropilmetildimetoxisilano, el (met)acriloxipropiltrimetoxisilano, el (met)acriloxipropilmetildietoxisilano, el (met)acriloxipropiltriethoxisilano, y el (met)acriloxipropiltriisopropoxisilano.

Las nanopartículas de sílice (iii) que han sido modificadas superficialmente con compuestos que comprenden grupos funcionales etilénicamente insaturados están típicamente presentes en la mezcla de reacción que se puede usar para preparar el polímero acrílico en una cantidad de 2 a 75, más a menudo de 10 a 60 por ciento en peso, que se basa en el peso total de monómeros en la mezcla de reacción.

El polímero acrílico de acuerdo con la presente invención descrita anteriormente puede comprender opcionalmente más (iv) grupos funcionales de flúor. En ciertas modalidades de la presente invención, la mezcla de reacción que se puede usar para preparar el polímero acrílico puede comprender, además, además de los componentes (a), (b), (c) y (d) descritos anteriormente, (e) un monómero etilénicamente insaturado que contiene flúor. Los ejemplos no limitantes de monómeros etilénicamente insaturados adecuados que contienen flúor incluyen fluoroetileno, clorotrifluoroetileno, fluoruro de vinilideno, hexafluoropropileno, (met)acrilato de heptafluorobutilo, (met)acrilato de octafluoropentilo, (met)acrilato de dodecafluoroheptilo, (met)acrilato de tridecafluorooctilo, y metacrilato de heptadecafluorodecilo. Cuando se usan, estos monómeros etilénicamente insaturados que contienen flúor están típicamente presentes en la mezcla de reacción que se usa para preparar el polímero acrílico en una cantidad del 1 al 35 por ciento en peso, más a menudo del 10 al 30 por ciento en peso, en base al peso total de los monómeros de la mezcla de reacción.

Los compuestos aromáticos de vinilo adecuados incluyen el estireno y el tolueno de vinilo. El estireno es el que más se usa.

Uno o más monómeros etilénicamente insaturados polimerizables pueden ser incluido en la mezcla de reacción que se usa para preparar el polímero acrílico de la presente invención. Los ésteres alquílicos útiles del ácido acrílico o del ácido metacrílico incluyen ésteres alquílicos alifáticos que contienen de 4 a 18 átomos de carbono en el grupo alquilo. Algunos ejemplos no limitantes son el (me)acrilato de butilo y el acrilato de 2-etilhexilo.

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

En ciertas modalidades, la mezcla de reacción está esencialmente libre de monómeros que tienen grupos funcionales ácido o anhídrido. Por "esencialmente libre" de un material se entiende que una composición tiene solo trazas o cantidades incidentales de un material dado, y que el material no está presente en una cantidad suficiente para afectar las propiedades de la composición; típicamente menos del 0,2 por ciento en peso, tal como menos del 0,1 por ciento en peso, o menos del 0,05 por ciento en peso, que se basa en el peso total de monómeros en la mezcla de reacción.

El polímero acrílico de la presente invención se puede preparar mediante el uso de técnicas de polimerización por adición conocidas, tales como las técnicas de polimerización en solución orgánica, en particular a partir de las mezclas

de reacción mencionadas anteriormente. Los métodos ilustrativos se ilustran en los ejemplos más abajo.

La presente invención se refiere además a una composición formadora de película curable que comprende:

- (a) un agente de curado que comprende grupos funcionales reactivos;
- (b) un polímero formador de película que comprende grupos funcionales reactivos con los grupos funcionales reactivos de (a); y
- (c) un polímero acrílico de la presente invención como se describió anteriormente, en donde los componentes (a), (b) y (c) son diferentes entre sí.

El agente de curado (a) que se usa en la composición curable formadora de película se puede seleccionar de uno o más poliisocianatos, tales como los diisocianatos y los triisocianatos, que incluyen los biurets y los isocianuratos. Los diisocianatos incluyen el diisocianato de tolueno, el 4,4'-metilen-bis (isocianato de ciclohexilo), el diisocianato de isofoforona, una mezcla isomérica de diisocianato de 2,2,4- y 2,4,4-trimetil hexametileno, el diisocianato de 1,6-hexametileno, el diisocianato de tetrametil-xilileno y/o el diisocianato de 4,4'-difenilmetileno. Se pueden usar los biurets de cualquier diisocianato adecuado, que incluyen el diisocianato de 1,4-tetrametileno y el diisocianato de 1,6-hexametileno. Además, se pueden emplear los biurets de diisocianatos cicloalifáticos, tales como el diisocianato de isofoforona y el 4,4'-metilen-bis-(isocianato de ciclohexilo). Ejemplos de diisocianatos de aralquilo adecuados a partir de los cuales se pueden preparar biurets son el diisocianato de meta-xilileno y el diisocianato de $\alpha,\alpha,\alpha',\alpha'$ -tetrametilmetaxileno.

Los isocianatos trifuncionales también se pueden usar como agente de curado, por ejemplo, los trímeros de diisocianato de isofoforona, el triisocianato nonano, el triisocianato de trifenilmetano, el triisocianato de 1,3,5-benceno, el triisocianato de 2,4,6-tolueno, un aducto de diisocianato de tetrametilxileno y trimetilol vendido bajo el nombre CYTHANE 3160 por CYTEC Industries, y DESMODUR N 3390, que es el isocianurato de diisocianato de hexametileno, disponible de Bayer Corporation. Los poliisocianatos que se usan específicamente son trímeros de diisocianatos, tales como el diisocianato de hexametileno y el diisocianato de isofoforona. Desmodur Z 4470 BA, un alifático también es adecuado el poliisocianato a base de diisocianato de isofoforona disponible en Bayer Corporation.

El poliisocianato también puede ser uno de los descritos anteriormente, cadena extendida con una o más poliaminas y/o polioles mediante el uso de los materiales y las técnicas adecuados conocidos por los expertos en la técnica para formar un prepolímero de poliuretano que tiene grupos funcionales isocianato.

Son particularmente adecuadas las mezclas de poliisocianatos alifáticos.

El agente de curado (a) que se usa en la composición curable formadora de película curable se puede seleccionar alternativamente o adicionalmente de una o más resinas aminoplásticas. Las resinas aminoplásticas útiles se basan en la adición de productos de formaldehído con una sustancia portadora de grupos amino o amido. Los productos de condensación que se obtienen de la reacción de alcoholes y formaldehído con melamina, urea o benzoguanamina son más comunes y preferidos en la presente descripción. Mientras que el aldehído que más a menudo se emplea es el formaldehído, otros productos de condensación similares a partir de otros aldehídos, tales como el acetaldehído, el crotonaldehído, la acroleína, el benzaldehído, el furfural y el glioxal.

Se pueden usar además productos de condensación de otras aminas y amidas, por ejemplo, aldehídos, condensados aldehídicos de triazinas, diazinas, triazoles, guanadinas, guanaminas y derivados sustituidos con alquilo y arilo de dichos compuestos, que incluyen las ureas sustituidas con alquilo y arilo y melaminas sustituidas con alquilo y arilo. Los ejemplos no limitantes de dichos compuestos incluyen N,N'-dimetil urea, benzourea, diciandiamida, formaguanamina, acetoguanamina, glicolurilo, ammelina, 3,5-diaminotriazol, triaminopirimidina, 2-mercapto-4,6-diaminopirimidina y carbamoil triazinas de la fórmula $C_3N_3(NHCOXR)_3$ donde X es nitrógeno, oxígeno o carbono y R es un grupo alquilo inferior que tiene de uno a doce átomos de carbono o las mezclas de grupos alquilo inferiores, tales como metilo, etilo, propilo, butilo, n-octilo y 2-etilhexilo. Dichos compuestos y su preparación se describen en detalle en la patente de Estados Unidos núm. 5,084,541.

Las resinas aminoplásticas a menudo contienen metilol o grupos alquilol similares, y al menos una porción de estos grupos alquilol se puede eterificar mediante la reacción con un alcohol. Cualquier alcohol monohídrico se puede emplear para este propósito, que incluye el metanol, el etanol, el propanol, el butanol, el pentanol, el hexanol, el heptanol, así como también el alcohol bencílico y otros alcoholes aromáticos, los alcoholes cíclicos como el ciclohexanol, los monoéteres de los glicoles, y los alcoholes sustituidos por halógenos u otros alcoholes sustituidos como el 3-cloropropanol y el butoxietanol. Muchas resinas aminoplásticas se alquilan parcialmente con metanol o butanol.

El agente de curado (a) está típicamente presente en las composiciones formadoras de película en una cantidad que varía de 10 a 90 por ciento en peso, tal como de 30 a 65 por ciento en peso, a menudo de 45 a 60 por ciento en peso, en base al peso total de sólidos de resina de la composición.

La composición formadora de película curable de la presente invención comprende además al menos un polímero formador de película (b) que tiene múltiples grupos funcionales reactivos con los grupos funcionales de (a). Dichos

grupos funcionales son típicamente grupos funcionales hidroxilo y/o amina.

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

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

El copolímero acrílico útil como polímero formador de película (b) puede incluir grupos funcionales hidroxilo, que a menudo se incorporan al polímero al incluir uno o más monómeros funcionales hidroxilo en los reactivos que se usan para producir el copolímero. Los monómeros funcionales al hidroxilo útiles incluyen los descritos anteriormente. El polímero acrílico también se puede preparar con N-(alcoximetil) acrilamidas y N-(alcoximetil) metacrilamidas.

Los grupos funcionales carbamato se pueden incluir en el polímero acrílico útil como polímero formador de película (b) al copolimerizar los monómeros acrílicos con un monómero vinílico funcional de carbamato, tal como un éster alquílico funcional de carbamato del ácido metacrílico. Alternativamente, la funcionalidad de carbamato se puede introducir en el polímero acrílico útil al hacer reaccionar un polímero acrílico con funcionalidad hidroxilo con un material funcional de carbamato de bajo peso molecular, tal como se puede derivar de un alcohol o éter de glicol, mediante una reacción de transcarbamoiación. En esta reacción, se hace reaccionar un material funcional carbamato de bajo peso molecular que se deriva de un alcohol o éter de glicol con los grupos hidroxilo del poliol acrílico, dando lugar a un polímero acrílico con grupo funcional carbamato y el alcohol o éter de glicol original. El material funcional carbamato de bajo peso molecular que se deriva de un alcohol o éter de glicol se puede preparar al hacer reaccionar el alcohol o el éter de glicol con urea en presencia de un catalizador. Los alcoholes adecuados incluyen alcoholes alifáticos, cicloalifáticos y aromáticos de bajo peso molecular tales como metanol, etanol, propanol, butanol, ciclohexanol, 2-etilhexanol y 3-metilbutanol. Los éteres de glicol adecuados incluyen el éter metílico de etilenglicol y éter metílico de propilenglicol. Los que más usan son el éter metílico de propilenglicol y el metanol. Otros monómeros carbamato funcionales útiles se describen en la patente de estados unidos núm. 5,098,947.

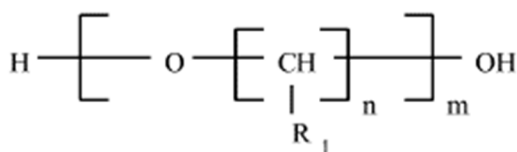
La funcionalidad amídica se puede introducir en el polímero acrílico útil como polímero formador de película (b) mediante el uso de monómeros adecuadamente funcionales en la preparación del polímero, o la conversión de otros grupos funcionales en amidogrupos mediante el uso de técnicas conocidas por los expertos en la técnica. Igualmente, se pueden incorporar otros grupos funcionales según se desee mediante el uso de monómeros con grupos funcionales adecuados si están disponibles o reacciones de conversión según sea necesario.

También se puede usar un polímero de poliéster en la composición formadora de película curable como el polímero formador de película (b). Tales polímeros se pueden preparar de una manera conocida por condensación de alcoholes polihídricos y ácidos policarboxílicos. Los alcoholes polihídricos adecuados incluyen, pero no se limitan a, etilenglicol, propilenglicol, butilenglicol, 1,6-hexilenglicol, neopentilglicol, dietilenglicol, glicerol, trimetilolpropano, y pentaeritritol. Los ácidos policarboxílicos adecuados incluyen, pero no se limitan a, ácido succínico, ácido adípico, ácido azelaico, ácido sebácico, ácido maleico, ácido fumárico, ácido ftálico, ácido tetrahidroftálico, ácido hexahidroftálico y ácido trimelítico. Además de los ácidos policarboxílicos mencionados anteriormente, se pueden usar equivalentes funcionales de los ácidos tales como anhídridos cuando existen o ésteres de alquilo inferiores de los ácidos tales como los ésteres metílicos. También son adecuados los poliésteres derivados de ésteres cíclicos, tales como la caprolactona. También se pueden usar los acrilatos de poliéster, tales como los polímeros acrílicos que tienen cadenas laterales de poliéster.

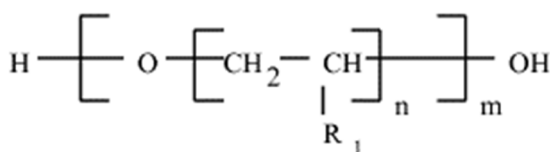
Los poliuretanos también se pueden usar en la composición formadora de película curable como el polímero formador de película (b). Entre los poliuretanos que se pueden usar están los polioles poliméricos que generalmente se preparan al hacer reaccionar los polioles de poliéster o los polioles acrílicos, tales como los mencionados anteriormente con un poliisocianato de manera que la relación equivalente OH/NCO sea mayor que 1:1, de modo que en el producto estén presentes grupos hidroxilo libres. El poliisocianato orgánico que se usa para preparar el poliuretano poliol puede ser un poliisocianato alifático o aromático o una mezcla de los dos. Cualquiera de los descritos anteriormente se puede usar en la preparación del poliuretano. También se pueden usar los acrilatos de poliuretano, tales como los polímeros acrílicos que tienen cadenas laterales de poliuretano.

Los ejemplos de polioles de poliéter son los polioles de polialquilen éter que incluyen aquellos que tienen la fórmula estructural siguiente:

(i)



o (ii)



donde el sustituyente R_1 es hidrógeno o alquilo inferior que contiene de 1 a 5 átomos de carbono, incluidos sustituyentes mixtos, y n es típicamente de 2 a 6 y m es de 8 a 100 o superior. Se incluyen poli(oxitetrametilen) glicoles, poli(oxitetraetilen) glicoles, poli(oxi-1,2-propileno) glicoles, y los poli(oxi-1,2-butileno) glicoles.

También son útiles los poliéter polioles que se forman a partir de la oxialquilación de varios polioles, por ejemplo, dioles tales como etilenglicol, 1,6-hexanodiol, el bisfenol a u otros polioles superiores tales como trimetilolpropano, pentaeritritol. Los polioles de funcionalidad superior que se pueden usar como se indica se pueden preparar, por ejemplo, mediante oxialquilación de compuestos tales como sacarosa o sorbitol. Un método de oxialquilación comúnmente usado es la reacción de un poliol con un óxido de alquileo, por ejemplo, óxido de propileno o etileno, en presencia de un catalizador ácido o básico. Los poliéteres particulares incluyen los comercializados bajo los nombres TERATHANE y TERACOL, disponibles de E. I. Du Pont de Nemours and Company, Inc., y POLYMEG, disponible de Q O Chemicals, Inc., una subsidiaria de Great Lakes Chemical Corp.

Son útiles los polímeros formadores de película con funcionalidad amina, las aminas de polioxipropileno disponibles comercialmente bajo la designación de marca JEFFAMINE®; también son adecuados los polímeros acrílicos con funcionalidad amina y los polímeros de poliéster preparados como se conoce en la técnica.

El polímero formador de película (b) típicamente está presente en las composiciones formadoras de película en una cantidad que varía de 10 a 90 por ciento en peso, tal como de 30 a 60 por ciento en peso, a menudo de 40 a 50 por ciento en peso, que se basa en el peso total de sólidos de resina de la composición.

La composición formadora de película curable que se usa en el método de la presente invención comprende además (c) un polímero acrílico de acuerdo con la presente invención como se ha descrito anteriormente que comprende (i) grupos funcionales hidroxilo; (ii) grupos funcionales de polidialquilsiloxano; y (iii) nanopartículas de sílice que se unen químicamente y cuelgan de un polímero acrílico.

En ciertas modalidades de la presente invención, el componente de polímero acrílico (c) comprende además grupos funcionales de flúor. Los grupos funcionales de flúor pueden estar presentes en una molécula de polímero con los otros componentes funcionales (i), (ii) y (iii).

Las cantidades típicas del componente de polímero acrílico (c) en la composición formadora de película curable varían de 1 a 50 por ciento en peso, tal como de 2 a 30 por ciento en peso, a menudo de 2 a 10 por ciento en peso, que se basa en el peso total de sólidos de resina en la composición formadora de película curable.

Las composiciones formadoras de películas curables de la presente invención comprenden además un relleno. Ejemplos de rellenos que pueden estar presentes incluyen minerales finamente divididos tales como el sulfato de bario, la sílice, que incluyen la sílice pirógena y la sílice coloidal, la alúmina, la alúmina coloidal, el dióxido de titanio, la zirconia, la zirconia coloidal, la arcilla, la mica, la dolomita, el talco, el carbonato de magnesio, el carbonato de calcio, el sulfato de calcio, el silicato de calcio y/o el metasilicato de calcio. Se cree que los rellenos, en combinación con las resinas en la composición, permiten propiedades reológicas útiles tales como alta viscosidad a bajo cizallamiento. Los rellenos, como la sílice coloidal, también pueden servir para mejorar la resistencia al desgaste y al rayado.

La composición formadora de película puede incluir adicionalmente una variedad de ingredientes y/o aditivos opcionales que dependen de alguna manera de la aplicación particular de la composición curable, tales como otros catalizadores de curado, pigmentos u otros colorantes, refuerzos, tixótrópos, aceleradores, surfactantes, plastificantes, extensores, estabilizadores, inhibidores de la corrosión, diluyentes, estabilizadores de luz de amina impedida,

absorbentes de luz ultravioleta, promotores de adhesión, y antioxidantes. La composición formadora de película curable puede ser una capa de color o una capa transparente; puede ser opaca, translúcida, transparente tintada o transparente incolora.

5 Las composiciones curables que se usan en la presente invención se pueden preparar como una composición de dos envases, a menudo curable a temperatura ambiente. Las composiciones curables de dos paquetes se preparan típicamente mediante la combinación de los ingredientes inmediatamente antes de su uso. Las composiciones curables formadoras de película se pueden preparar alternativamente como sistemas de un solo paquete.

10 La presente invención se refiere además a un sustrato recubierto, que comprende: A) un sustrato que tiene al menos una superficie recubrible, y B) la composición formadora de película curable descrita anteriormente, aplicada a al menos una superficie del sustrato.

15 Los sustratos adecuados incluyen sustratos metálicos rígidos como metales ferrosos, aluminio, aleaciones de aluminio, cobre y otros sustratos metálicos y de aleación. Los sustratos de metales ferrosos que se usan en la práctica de la presente invención pueden incluir hierro, acero y aleaciones de estos. Los ejemplos de los materiales de acero útiles no limitantes incluyen el acero laminado en frío, el acero galvanizado (recubierto de zinc), el acero electrogalvanizado, el acero inoxidable, el acero decapado, la aleación de zinc-hierro tal como GALVANNEAL, y sus combinaciones. También se pueden usar combinaciones o compuestos de metales ferrosos y no ferrosos. En ciertas modalidades de la presente invención, el sustrato comprende un material compuesto como un plástico o un compuesto de fibra de vidrio.

25 Antes de depositar cualquier composición de recubrimiento sobre la superficie del sustrato, es una práctica común, aunque no es necesario, eliminar las materias extrañas de la superficie mediante la limpieza y el desengrase de la superficie. Dicha limpieza típicamente tiene lugar tras la conformación del sustrato (estampado, soldadura) en una forma de uso final. La superficie del sustrato se puede limpiar por medios físicos o químicos, como la abrasión mecánica de la superficie o la limpieza/desengrase con agentes de limpieza alcalinos o ácidos disponibles comercialmente y se conocen bien por los expertos en la técnica, como el metasilicato de sodio y el hidróxido de sodio. Un ejemplo de un agente de limpieza no limitativo es el CHEMKLEEN 163, un limpiador de base alcalina disponible comercialmente de PPG Industries, Inc.

30 Después de la etapa de limpieza, el sustrato se puede enjuagar con agua desionizada, con un solvente o una solución acuosa de agentes de enjuague con el fin de eliminar cualquier residuo. El sustrato se puede secar al aire, por ejemplo, mediante el uso de una cuchilla de aire, al evaporar el agua mediante una breve exposición del sustrato a una alta temperatura o al pasar el sustrato entre rodillos escurridores.

35 El sustrato puede ser una superficie limpia y descubierta; puede ser aceitosa, pretratada con una o más composiciones de pretratamiento y/o prepintado con una o más composiciones de recubrimiento, impresiones, capas superiores, etc., aplicado por cualquier método que incluye, pero no se limita a, la electrodeposición, la pulverización, el recubrimiento por inmersión, el recubrimiento por rodillo, el recubrimiento por cortina.

40 Las composiciones se pueden aplicar al sustrato mediante uno o más de varios métodos que incluyen la pulverización, la inmersión/sumersión, el cepillado o el recubrimiento por flujo, pero la mayoría de las veces se aplican mediante la pulverización. Se puede usar las técnicas habituales y los equipos de pulverización por aire y pulverización electrostática, así como los métodos manuales o automáticos. La capa de recubrimiento tiene típicamente un grosor de película seca de 1-25 milésimas de pulgada (25,4-635 micras), a menudo de 5-25 milésimas de pulgada (127-635 micras).

45 Las composiciones formadoras de película se pueden aplicar directamente a la superficie de un sustrato o sobre una capa de imprimación u otro recubrimiento como se indicó anteriormente, tal como un electrorrecubrimiento o una capa superior, sobre el sustrato para formar un sustrato recubierto de acuerdo con la presente invención. Las composiciones de electrorrecubrimiento adecuados incluyen ED 6465; las imprimaciones incluyen HP78224EH, ambas comercialmente disponibles de PPG Industries, Inc. Alternativamente, no se puede usar una imprimación y las composiciones formadoras de película se pueden aplicar directamente a una capa base pigmentada u otro recubrimiento. Se puede aplicar múltiples capas de recubrimiento, tales como un electrorrecubrimiento y una imprimación y, opcionalmente, una capa base coloreada al sustrato antes de la aplicación de la composición curable formadora de película de la presente invención.

50 Después de formar una película del recubrimiento sobre el sustrato, la composición se puede curar al calentar dejándola reposar a temperatura ambiente (como una temperatura ambiente típica, 72 °F (22,2 °C)), o una combinación de curado a temperatura ambiente y horneado, o solo horneado. La composición se puede curar a temperatura ambiente típicamente en un período que varía de aproximadamente 24 horas a aproximadamente 36 horas. Si la temperatura ambiente y el horneado se usan en combinación, la composición a menudo se deja reposar ("flash") durante un período de aproximadamente 2 minutos a aproximadamente 120 minutos a una temperatura que varía de temperatura ambiente a 175 °F (79,4 °C), seguido de horneado a una temperatura superior de hasta aproximadamente 300 °F (148,9 °C), generalmente 285 °F (140,6 °C) durante un período de tiempo que varía de

aproximadamente 20 minutos a aproximadamente 1 hora.

Después de la aplicación de la composición curable formadora de película al sustrato y después del curado, el sustrato recubierto muestra un ángulo de contacto con el agua superior a 92°, y una energía superficial total inferior a 29 mN/m. El sustrato recubierto demuestra adicionalmente un desprendimiento adhesivo del asfalto de la superficie. El "desprendimiento adhesivo" es un desprendimiento del asfalto sin eliminar nada de la composición de recubrimiento del sustrato, opuesto del "desprendimiento cohesivo", en donde al menos una porción de la composición de recubrimiento se elimina con el asfalto, de esta manera daña el sustrato recubierto, o una porción del asfalto permanece adherida al sustrato recubierto después de la limpieza. Después de la aplicación de la composición curable formadora de película al sustrato y después del curado, el sustrato recubierto demuestra liberación de adhesivo con una fuerza de tracción promedio máxima de 20 N cuando se somete a la PRUEBA DE ADHESIÓN DEL ASFALTO descrita más abajo. Tales propiedades hacen que las composiciones formadoras de película curables de la presente invención sean particularmente adecuadas para su uso en los métodos para mitigar la acumulación de suciedad en un sustrato, de acuerdo con la presente invención. En el método de la presente invención, la acumulación de suciedad en un sustrato se mitiga al aplicar al menos una porción del sustrato a la composición formadora de película curable descrita anteriormente y luego al curar al menos parcialmente la composición formadora de película curable. Se aplica una composición curable formadora de película al menos a una superficie del sustrato. Un sustrato puede tener una superficie continua, o dos o más superficies, como dos superficies opuestas. Típicamente, la superficie que se recubre es la que se espera que esté expuesta a condiciones propicias para la acumulación de suciedad, tales como los vehículos de consumo e industriales y las estructuras de los edificios. Por "suciedad" se entiende la tierra, la grasa, el aceite, los minerales, el detergente, la sal, el alquitrán, el asfalto, los excrementos de animales, la savia de los árboles y similares; contaminantes que se encuentran comúnmente en el exterior o en entornos industriales y que se tienden a adherir a las superficies de los vehículos.

Los siguientes ejemplos pretenden ilustrar las variaciones de las modalidades de la invención y no se deben interpretar, de ninguna manera, como limitantes de la invención.

Ejemplos

Para evaluar la efectividad de los cambios en la formulación del recubrimiento sobre la adherencia de la suciedad, se desarrolló una PRUEBA DE ADHERENCIA DEL ASFALTO. Generalmente, el procedimiento es el siguiente: se recubre un panel de prueba de 4" x 12" en ambos lados con los recubrimientos deseados. Después del tiempo de curado apropiado, se colocan manguitos de compresión de plástico de un cuarto de pulgada de diámetro sobre la superficie en la superficie del panel de prueba y se rellenan con aproximadamente 0,15 gramos de Relleno Asfáltico Fino Para Grietas, disponible de CP Industries de Salt Lake City, Utah. El asfalto en los manguitos de compresión se seca en un horno a 150 °F durante una hora. Se permite un mínimo de 16 horas de tiempo de secado a temperatura ambiente antes de intentar retirar los manguitos llenos de asfalto de la superficie del panel de prueba. Los manguitos rellenos de asfalto se retiran de la superficie limpia mediante el uso de una máquina INSTRON MINI 44 y el software asociado, fabricado por Instron Corporation de Norwood, MA para obtener un valor cuantitativo. Un dispositivo anular acoplado al brazo de la máquina instron tira del manguito de asfalto de la superficie del panel a una velocidad de tracción de 80 mm/minuto. Típicamente, el manguito relleno de asfalto se desprende adhesivamente de los sustratos recubiertos de la presente invención entre 0 y 20 N. Típicamente se observan valores más altos para la falla cohesiva dentro del asfalto sobre otros sustratos recubiertos.

Ejemplo A

Se preparó una dispersión de sílice en DOWANOL PM (disponible de Dow Chemical Co.) mediante el siguiente procedimiento. Se cargaron 564 g de NALCO 1340 de NALCO en un hervidor de reacción de 5 litros equipado con un termopar, un agitador, un condensador de reflujo y una entrada de nitrógeno. La mezcla se calentó hasta 70 °C, y se mantuvo durante 10 minutos. Después de eso, se cargó en el matraz una mezcla de 1600 g de DOWANOL PM y 20 g de SILQUEST A174 (metacriloxipropiltrimetoxisilano) de Momentive durante 1 hora y se mantuvo durante 30 minutos a 70 °C. A continuación, se aumentó la temperatura a 110 °C para destilar 800 g de la mezcla de solventes. Después de eso, se cargó durante 1 hora una mezcla de 100 g de estireno, 20 g de acrilato de 4-hidroxibutilo y 20 g de SILMER Mo8 de Siltech, simultáneamente con una mezcla de 8 g de LUPEROX 26 disponible de Luperox y 35 g de DOWANOL PM. Una vez terminada la carga, el sistema se mantuvo a 110 °C durante 30 minutos. Se cargó en el matraz una mezcla de 2 g de LUPEROX 26 y 35 g de DOWANOL PM, y se mantuvo durante 1 hora adicional. Finalmente, se aumentó la temperatura para destilar 700 g de solvente. Se midió que el sólido de la dispersión final era 35,7 % en peso.

Ejemplo B

Se preparó una dispersión de sílice en DOWANOL PM mediante el siguiente procedimiento. Se cargaron 564 g de NALCO 1340 de NALCO en un hervidor de reacción de 5 litros equipado con un termopar, un agitador, un condensador de reflujo y una entrada de nitrógeno. La mezcla se calentó hasta 70 °C, y se mantuvo durante 10 minutos. Después de eso, se cargó en el matraz una mezcla de 1600 g de DOWANOL PM y 20 g de SILQUEST A174 de Momentive durante 1 hora, y se mantuvo durante 30 minutos a 70 °C. A continuación, se aumentó la temperatura a 110 °C para

destilar 800 g de la mezcla de solventes. Posteriormente, se cargó durante 1 hora una mezcla de 50 g de estireno, 20 g de acrilato de 4-hidroxibutilo, 50 g de acrilato de tridecafluorooctilo de Sumwise y 20 g de SILMER Mo8 de Siltech, simultáneamente con una mezcla de 8 g de LUPEROX 26 y 35 g de DOWANOL PM. Una vez terminada la carga, el sistema se mantuvo a 110 °C durante 30 minutos. Se cargó en el matraz una mezcla de 2 g de LUPEROX 26 y 35 g de DOWANOL PM, y se mantuvo durante 1 hora adicional. Finalmente, se aumentó la temperatura para destilar 700 g de solvente. Se midió que el sólido de la dispersión final era 38,4 % en peso.

Se prepararon composiciones transparentes formadoras de película de acuerdo con la presente invención a partir de los siguientes ingredientes. El ejemplo comparativo 1 es una composición formadora de película transparente comercialmente disponible de PPG Industries, Inc., como CERAMICLEAR 7.1.

Tabla 1
Ejemplos de recubrimientos transparentes

Material			Peso total (gramos)	
Nombre	Descripción	Fabricante	Ejemplo 2	Ejemplo 3
Acetato de N-amilo	Solvente	Dow Chemical Co.	19,43	19,43
SOLVESSO 100	Solvente	EXXON	10,38	10,38
DOWANOL PMA	Solvente	Dow Chemical Co.	4,88	4,88
Acetato de N-butilo	Solvente	BASF Corp.	15,09	15,09
Acetato de butil carbitol	Solvente	Dow Chemical Co.	2,01	2,01
BYK 378	Aditivo	BYK CHEMIE	0,02	0,02
BYK 390	Aditivo	BYK CHEMIE	0,06	0,06
TINUVIN 928	Aditivo UVA	BASF Corp.	1,91	1,91
TINUVIN 123	Aditivo HALS	BASF Corp.	0,49	0,49
Resina acrílica de poliol A	Resina acrílica ¹	PPG	33,40	33,40
Resina acrílica de poliol B	Resina acrílica ²	PPG	36,94	36,94
Resina de poliéster A	Resina de poliéster ³	PPG	10,16	10,16
CYMEL 202	Resina de melamina	ALLNEX	6,03	6,03
Dispersión de sílice coloidal A	Partícula de sílice ⁴	PPG	5,03	5,03
Ejemplo de polímero acrílico A	Acrílico + Sílice	PPG	9,80	0
Ejemplo de polímero acrílico B	Acrílico + Sílice	PPG	0	9,11
Resina acrílica de borato	Resina acrílica ⁵	PPG	3,47	3,47
Fosfato de ácido fenilo	Catalizador	Solvay USA	0,64	0,64
DESN 3390A	Resina de isocianato	Ciencia de los materiales de BAYER	29,05	29,05
DESZ 4470BA	Resina de isocianato	Ciencia de los materiales de BAYER	5,93	5,93

¹ Resina acrílica de poliol A hecho de 14,5 % en peso de metacrilato de butilo, 14,9 % en peso de acrilato de butilo, 20,4 % en peso de metacrilato de hidroxietilo, 22,6 % en peso de metacrilato de hidroxipropilo y 27,6 % en peso de metacrilato de isobornilo hecho al 63,5 % en peso de sólidos en una mezcla de solventes de 93,6 % en peso de aromatic 100 / 6,4 % en peso de DOWANOL PM con un peso molecular promedio en peso de GPC de 6600.

² Resina acrílica de poliol B hecha de 14,5 % en peso de metacrilato de butilo, 14,9 % en peso de acrilato de

butilo, 20,4 % en peso de metacrilato de hidroxietilo, 22,6 % en peso de metacrilato de hidroxipropilo, 27,5 % en peso de metacrilato de isobornilo y 0,1 % en peso de ácido metacrílico, hecha al 58,2 % en peso de sólidos en un 79,7 % en peso de Aromatic 100, 15,1 % en peso de acetato de N-amilo, 5,2 % en peso de mezcla de solventes de Dowanol PM con un peso molecular promedio en peso por GPC de 10 300.

³ **Resina de poliéster A** hecha de 52,3 % en peso de empol 1008, 13,5 % en peso de ácido adípico y 34,2 % en peso de trimetilol propano hecho de 76,2 % en peso de sólidos en solvente aromatic 100 con un peso molecular promedio en peso de 9700.

⁴ **Dispersión de sílice coloidal A** es la sílice coloidal MT-ST disponible de Nissan Chemical Industries que se dispersa en una resina de poliol de siloxano modificada. La dispersión se realiza en un proceso etapa a etapa:

1) Síntesis de la resina de poliol de siloxano mediante el uso de SILRES SY 816VP (resina de polisiloxano de hidrógeno metílico de Wacker Chemie AG) y éter de trimetilolpropanomonoalilo mediante el uso de la reacción de hidrosilación para formar una resina de poliol de siloxano al 100 % de sólidos con un peso molecular promedio en peso GPC de 6500.

2) Adición del solvente metil amil cetona a la resina de poliol de siloxano poliol para obtener un peso de sólidos del 72 %.

3) Adición de la sílice coloidal MT-ST NISSAN CHEMICAL (suministrada al 30 % en peso de sólidos en metanol) a la resina de poliol de siloxano reducida de la etapa 2.

4) Eliminación del solvente metanol mediante el uso de la destilación.

5) Modificación química de la resina de poliol de siloxano con metil HHPA y Cardura E-10 en presencia de metil amil cetona adicional para formar un producto final hecho de un 31,4 % en peso de SILRES SY 816VP, un 12,4 % en peso de sílice coloidal NISSAN CHEMICAL MT-ST, un 18,5 % en peso metil HHPA y 37,7 % en peso de CARDURA E-10 elaborado mediante el uso de 0,0015 % en peso del catalizador de N,N-dimetilbencilamina.

6) El producto final es una dispersión coloidal de partículas de sílice con un tamaño de partícula promedio de aproximadamente 12 nm en resina de poliol de siloxano suministrada en metil amil cetona al 74 % en peso de sólidos.

⁵ **Resina acrílica de borato** hecho de 56,0 % en peso de acrilato de butilo, 37,4 % en peso de acrilato de hidroxietilo, 6,6 % en peso de ácido bórico hecho con 53 % en peso de sólidos en 53,2 % en peso de butanol y 46,8 % en peso de una mezcla de solventes SOLVESSO 100 con un peso molecular promedio en peso GPC de 7600.

El ejemplo comparativo de capa transparente 1 y los ejemplos transparentes 2 y 3 se aplicaron por pulverización sobre paneles de acero laminados en frío de 4 pulgadas por 12 pulgadas que se recubrieron previamente con ED 6465 electrorrecubrimiento curado y HP78224EH imprimación curada. Los paneles del sustrato están disponibles en ACT Test Panels, LLC de Hillsdale, Michigan. Se aplicaron dos capas de capa base con base de agua Jett Black (BPCU668) o Alpine White (BPCU300) a los paneles de sustrato ACT mediante el uso de una máquina SPRAYMATION antes de aplicar las transparentes. Las capas con base de agua están disponibles en PPG Industries. Ambas capas base se dejaron evaporar durante cinco minutos a temperatura ambiente y durante diez minutos a 158 °F antes de aplicar dos capas de capa transparente. El grosor de la película curada de la Capa Base Jett Black fue de aproximadamente 0,5 milésimas de pulgada. El grosor de la película curada de la capa base Alpine White fue de aproximadamente 1,1 milésimas de pulgada. Las transparentes se evaporaron durante diez minutos a temperatura ambiente (72 °F) antes de hornear durante treinta minutos a 285 °F.

Los ángulos de contacto del agua y del hexadecano se midieron mediante el uso de un instrumento KRUSS DSA 100 fabricado por KRUSS GmbH de Hamburgo, Alemania y el software asociado. Los números de energía superficial se basan en cálculos de Owens-Wendt. Los ejemplos de capa transparente 2 y 3 tienen ángulos de contacto más altos y energías superficiales más bajas, como muestra la tabla 2 a más abajo.

Tabla 2

Capa transparente	Ángulo de contacto con el agua °		Ángulo de contacto de hexadecano °		Energía superficial total mN/m	
	Capa base		Capa base		Capa base	
	Jett Black	Alpine White	Jett Black	Alpine White	Jett Black	Alpine White
Comparativo Ejemplo 1	89,5	85,1	5,4	5,3	30,4	31,9
Ejemplo 2	96,8	95,2	5,7	5,5	28,6	28,9
Ejemplo 3	99,7	99,2	24,7	24,7	26,1	26,1

La tabla 3 proporciona valores de apariencia y dureza. El brillo a 20° se midió mediante el uso de un medidor de brillo estadístico NOVO-GLOSS disponible de Paul N. Gardner Company de Pompano Beach, Florida. El DOI se midió mediante el uso de un medidor de DOI/Turbidez disponible de TRICOR SYSTEMS, Inc. de Elgin, Illinois. La dureza transparente se midió mediante el uso del instrumento de dureza HM 2000 FISCHER disponible de Helmut Fischer GmbH + Co. KG de Sindelfingen, Alemania. La tabla 3 muestra que los valores de apariencia y dureza de los ejemplos 2 y 3 son esencialmente equivalentes a los del ejemplo comparativo 1.

Tabla 3

Capa transparente	Brillo 20°		DOI		Dureza FISCHER N/mm ²	
	Capa base		Capa base		Capa base	
	Jett Black	Alpine White	Jett Black	Alpine White	Jett Black	Alpine White
Comparativo Ejemplo 1	85	85	96	95	143	130
Ejemplo 2	84	84	93	92	141	125
Ejemplo 3	84	84	94	92	140	138

La propiedad de liberación de asfalto se muestra en la tabla 4. La capacidad de liberar asfalto de la superficie transparente es una medida de la facilidad de limpieza.

La tabla 4 muestra que los ejemplos de recubrimiento transparente 2 y 3 son más fáciles de limpiar, medido por la liberación de adhesivo del asfalto de la superficie transparente. La PRUEBA DE ADHESIÓN DE ASFALTO se realizó mediante el uso de las transparentes sobre la capa base alpine white.

Tabla 4

CAPA TRANSPARENTE	Prueba de Desprendimiento de Asfalto
Ejemplo comparativo 1	Cohesivo
Ejemplo 2	Adhesivo
Ejemplo 3	Adhesivo

REIVINDICACIONES

1. Un polímero acrílico que comprende:
 - (i) grupos funcionales hidroxilo;
 - (ii) grupos funcionales polidialquilsiloxano; y
 - (iii) nanopartículas de sílice que se unen químicamente y cuelgan del polímero acrílico; en donde el polímero acrílico se prepara a partir de una mezcla de reacción que comprende:
 - (a) un monómero etilénicamente insaturado que comprende grupos funcionales hidroxilo;
 - (b) un monómero etilénicamente insaturado que comprenden grupos funcionales polidialquilsiloxano; y
 - (c) nanopartículas de sílice que se han modificado superficialmente con compuestos que comprenden grupos funcionales etilénicamente insaturados; y
 - (d) uno o más compuestos aromáticos de vinilo.
2. El polímero acrílico de acuerdo con la reivindicación 1, en donde el monómero etilénicamente insaturado (a) que comprende grupos funcionales hidroxilo comprende (met)acrilato de hidroxietilo, (met)acrilato de hidroxipropilo y/o (met)acrilato de hidroxibutilo.
3. El polímero acrílico de acuerdo con la reivindicación 1 o 2 de la mezcla de reacción que se usa para preparar el polímero acrílico de cualquiera de las reivindicaciones 1 o 2, en donde el monómero etilénicamente insaturado (b) que comprende grupos funcionales de polidialquilsiloxano tiene un peso molecular promedio en peso, medido de acuerdo con el método que se describe en la descripción, de 1000 a 30 000.
4. El polímero acrílico de cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde el polímero comprende además (iv) grupos funcionales de flúor.
5. El polímero acrílico de acuerdo con la reivindicación 4, en donde la mezcla de reacción comprende, además:
 - (e) un monómero etilénicamente insaturado que contiene flúor.
6. El polímero acrílico de acuerdo con la reivindicación 5, en donde el monómero etilénicamente insaturado que contiene flúor comprende clorotrifluoroetileno, fluoruro de vinilideno, hexafluoropropileno y/o (met)acrilato de octafluoropentilo.
7. Una composición formadora de película curable que comprende:
 - (a) un agente de curado que comprende grupos funcionales reactivos;
 - (b) un polímero formador de película que comprende grupos funcionales reactivos con los grupos funcionales reactivos de (a); y
 - (c) el polímero acrílico de cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, en donde los componentes (a), (b) y (c) son diferentes entre sí.
8. La composición de acuerdo con la reivindicación 7, en donde el agente de curado (a) comprende un poliisocianato y/o un aminoplasto.
9. La composición de acuerdo con la reivindicación 8, en donde el agente de curado (a) comprende una mezcla de poliisocianatos alifáticos.
10. La composición de una cualquiera de las reivindicaciones 7 a 9, en donde el polímero formador de película (b) comprende un polímero de adición, un polímero de poliéster, un polímero de poliéster, un polímero de acrilato de poliéster, un polímero de poliuretano y/o un polímero de acrilato de poliuretano.
11. Un sustrato recubierto que comprende:
 - A) un sustrato que tiene al menos una superficie que se puede recubrir, y
 - B) una composición formadora de película curable que se aplica a al menos una superficie del sustrato, en donde la composición formadora de película se prepara a partir de la composición formadora de película curable de cualquiera de las reivindicaciones 7 a 10.
12. Un método para mitigar la acumulación de suciedad en un sustrato, que comprende:
 - (1) aplicar a al menos una porción del sustrato una composición formadora de película curada de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 7 a 10, y
 - (2) curar, al menos parcialmente, la composición formadora de película curable.