

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 913 266**

51 Int. Cl.:

C08G 18/50 (2006.01)

C08G 18/67 (2006.01)

C09D 4/06 (2006.01)

C09D 175/16 (2006.01)

C08G 18/38 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **21.12.2018 PCT/EP2018/086524**

87 Fecha y número de publicación internacional: **04.07.2019 WO19129692**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **21.12.2018 E 18829856 (6)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **23.02.2022 EP 3732221**

54 Título: **Composición de revestimiento de poliacrilato fluorado, el método de preparación de la misma y uso de la misma**

30 Prioridad:

26.12.2017 WO PCT/CN2017/118496

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

01.06.2022

73 Titular/es:

**AKZO NOBEL COATINGS INTERNATIONAL B.V.
(100.0%)
Christian Neefestraat 2
1077 WW Amsterdam, NL**

72 Inventor/es:

**SHI, ZHENG;
WANG, JIANHUI;
LU, JUNBIAO;
XU, ZHENGLIN y
XING, SHILI**

74 Agente/Representante:

LEHMANN NOVO, María Isabel

ES 2 913 266 T3

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

DESCRIPCIÓN

Composición de revestimiento de poliacrilato fluorado, el método de preparación de la misma y uso de la misma

5 Campo Técnico

La invención se refiere a una composición de revestimiento para preparar un revestimiento duradero, resistente a las manchas y resistente al rayado. La composición de revestimiento comprende una resina de poli(acrilato de uretano) fluorado (FPUA) y una resina de poli(acrilato de uretano) (PUA) que son curables con radiación de luz ultravioleta (UV).

10 La invención se refiere, además, a un método para preparar la composición de revestimiento y al uso de la misma.

Antecedentes

15 Con el rápido desarrollo de la tecnología de revestimientos en la industria, ha habido cada vez más requisitos para satisfacer el rendimiento de los revestimientos, tales como la durabilidad, la resistencia a las manchas, la resistencia al rayado, etc., especialmente para los que se utilizan en sustratos de plástico, metal, madera y vidrio. Aparatos electrónicos tales como teléfonos móviles, computadoras personales e industriales, asistentes digitales, cámaras, tapicería automotriz, etc., han sido ampliamente utilizados en la sociedad moderna. Además de disfrutar de las funciones de aparato de los aparatos electrónicos, la gente desea mantener la superficie de los aparatos electrónicos limpia y resistente a la abrasión y al rayado.

20 Ha habido una gran cantidad de bibliografía y patentes que comentan enfoques para mejorar las propiedades anti-manchas, anti-incrustaciones o anti-huellas dactilares de los revestimientos. Como se menciona en la mayoría de estas referencias, las características hidrófobas y oleófobas de una superficie de revestimiento juegan un papel importante en la prevención de manchas, huellas dactilares y otras sustancias incrustantes de adherirse a la superficie y facilitan su limpieza con un paño. Como tal, las resinas fluoradas y los aditivos se han utilizado ampliamente en diversas formulaciones de revestimiento para disminuir la energía superficial y, por lo tanto, para mejorar el rendimiento anti-manchas del revestimiento resultante. Por ejemplo, debido a la baja energía superficial, los perfluoropoliéteres (PFPEs) se han utilizado en muchos procedimientos de síntesis de resinas como un componente importante. También se ha informado en las referencias que la baja energía superficial de un componente de resina ayuda a mejorar el efecto de nivelación de la superficie de revestimiento resultante.

35 Sin embargo, ha habido desafíos para la aplicación de resinas fluoradas en formulaciones de revestimiento, especialmente para la aplicación de componentes de PFPE en formulaciones de revestimiento y procedimientos de síntesis de resinas relevantes. Se sabe que los compuestos a base de flúor son incompatibles con la mayoría de las resinas comunes, lo que dificulta formular una formulación de revestimiento estable tanto con compuestos a base de flúor como con otras resinas comunes. Además, cuando se utilizan PFPEs en formulaciones de revestimiento, debido a la baja temperatura de transición vítrea de los PFPEs, la superficie del revestimiento resultante y la matriz del revestimiento tienden a ser blandas y, por lo tanto, conducen a una disminución del rendimiento anti-rayado de los revestimientos resultantes. Aunque las patentes y la bibliografía existentes han mencionado el uso de resinas fluoradas o PFPEs para mejorar las propiedades anti-manchas, anti-huellas, sensación sedosa y otras propiedades de un revestimiento o para formar un revestimiento duro con resistencia a la abrasión, los sustratos aplicables son aún limitados y todavía existen limitaciones de las propiedades anti-manchas y anti-rayado resultantes. En general, las propiedades conseguidas de acuerdo con el estado de la técnica no son suficientemente satisfactorias a la vista de los criterios industriales en rápida evolución.

50 El documentoWO 2015/038454describía un revestimiento de silicona con contenido en polifluoruro para uso en sustratos de vidrio, en donde se añadió un PFPE a una formulación de revestimiento para mejorar el rendimiento lubricante y se añadió sílice coloidal a la formulación para mejorar el rendimiento anti-rayado.

55 El documentoWO 2007/121110describía un revestimiento para uso en un sustrato para pisos, que comprende un componente de PFPE para proporcionar al sustrato para pisos propiedades repelentes tales como repelencia al agua, al aceite o a las manchas. Se menciona que la reacción solo tuvo lugar en un extremo de la cadena molecular del PFPE.

60 El documentoUS 2013/0084458describía una composición de agente de revestimiento duro que comprende un acrilato de uretano, un primer compuesto de poliéter con contenido en flúor que tiene un grupo reactivo de rayos de energía activa mediante un enlace de uretano en cada uno de los dos extremos de la cadena molecular que contiene un grupo PFPE, un segundo compuesto de poliéter con contenido en flúor que tiene un grupo reactivo de rayos de energía activa a través de un enlace de uretano en un extremo de la cadena molecular que contiene un grupo PFPE. La película de capa dura es excelente en transparencia, anti-manchas, lubricación, resistencia a los disolventes, resistencia a los rayados y a la abrasión, así como también en capacidad de perforación.

5 El documentoJP 2009256597describía una resina de acrilato de uretano que contenía un grupo PFPE capaz de impartir una excelente transparencia y propiedades anti-incrustaciones a la película curada. El producto de reacción de un compuesto de diol que tiene una estructura de perfluoropoliéter y un compuesto de diisocianato aromático, obtenido por reacción de un compuesto que tiene un grupo hidroxilo y 5 o más grupos (met)acrilóilo, compuestos de perfluoropoliéter que tienen grupos, grupos uretano y 10 o más grupos (met)acrilóilo.

10 El documentoUS 2011/118405 A1 describe una composición de revestimiento curable por rayos de energía activa que contiene una resina polimerizable en los radicales (I) que contiene una estructura polimérica (α) de un monómero insaturado polimerizable en los radicales y una cadena de poli(éter de perfluoroalquileno) (β), y que tiene una estructura de resina en la que una pluralidad de las estructuras poliméricas (α) están enlazadas entre sí con la cadena de poli(éter de perfluoroalquileno) (β) entre ellas y las estructuras poliméricas (α) tienen cada una un grupo insaturado polimerizable en los radicales en una cadena lateral del mismo; y un iniciador de la polimerización (II).

15 El documentoUS 8552083 B1describe una composición curable por radiación que tiene un índice de refracción menor que 1,40, que comprende (1) un oligómero de perfluoropoliéter curable con una fórmula particular, (2) un diluyente, (3) un fotoiniciador y (4) un promotor de la adhesión, en donde la composición curable por radiación está libre de compuestos que contienen grupos -CF₃.

20 El documentoUS 6376572 B1describe el uso de una composición para preparar por vía de los radicales películas poliméricas que tienen un índice de refracción menor que 1,400, comprendiendo dicha composición a) un perfluoropoliéter de una fórmula específica, b) de 0,1 a 10 % en peso de un perfluoropoliéter de otra fórmula especificada fórmula, c) de 0 a 30 % en peso de compuestos seleccionados de c1) compuestos que no contienen flúor: ésteres (met)acrílicos no fluorados o monómeros vinílicos; o c2) compuestos que contienen flúor: perfluoropoliéteres de mono(met)acrilato o mono(met)acrilatos de perfluoroalquilo, d) de 0,01 a 10 % en peso de un fotoiniciador y/o iniciadores de radicales.

30 Sin embargo, con el desarrollo de la tecnología de los revestimientos, ha habido cada vez más demandas de propiedades de durabilidad, resistencia al rayado y resistencia a las manchas de los revestimientos resultantes. Todavía es un desafío en la técnica anterior cuando se requiere que un revestimiento tenga las propiedades arriba mencionadas.

Sumario de la Invención

35 La presente invención proporciona una composición de resina fluorada, la cual, tras el curado, es duradera y tiene propiedades anti-manchas y anti-rayado. La composición comprende un oligómero preparado a partir de un isocianato, un diol o polioliol, y un monómero que tiene al menos un doble enlace y al menos un grupo hidroxilo, y otro oligómero preparado a partir de un isocianato, un diol o polioliol, un diol o polioliol fluorado o un perfluoropoliéter que contiene al menos dos grupos hidroxilo y un monómero que tiene al menos un doble enlace y al menos un grupo hidroxilo.

40 La preparación de la composición de la resina fluorada se lleva a cabo con un procedimiento de síntesis de múltiples componentes en un solo recipiente, en el que se juntan múltiples componentes para llevar a cabo reacciones simultáneamente. El procedimiento es especialmente adecuado para la producción a escala industrial y está abierto para añadir componentes aditivos para ajustar adicionalmente el rendimiento de la composición preparada.

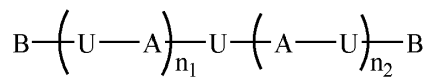
45 La presente invención también proporciona los oligómeros relevantes preparados en el procedimiento de síntesis, así como el uso de dicha composición u oligómero para formar un revestimiento sobre un sustrato.

Descripción detallada de la Invención

50 En un aspecto de la presente invención, se proporciona una composición de revestimiento. La composición de revestimiento comprende al menos dos oligómeros, en donde el primer oligómero se prepara a partir de un isocianato, un diol o polioliol y un monómero que tiene al menos un doble enlace y al menos un grupo hidroxilo. El segundo oligómero se prepara a partir de un isocianato, un diol o polioliol, un diol o polioliol fluorado o un perfluoropoliéter que contiene al menos dos grupos hidroxilo y un monómero que tiene al menos un doble enlace y al menos un grupo hidroxilo.

55 Específicamente, la composición de revestimiento de la presente invención comprende:

un primer oligómero de poliacrilato de la siguiente estructura (I)

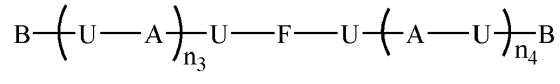


(I)

y

un segundo oligómero de poliácrlato fluorado de la siguiente estructura (II)

5



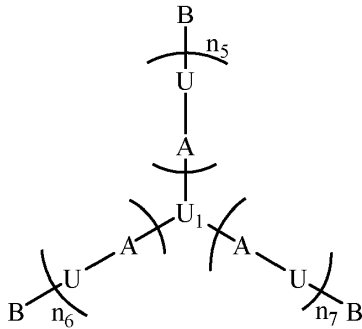
(II)

10 en donde

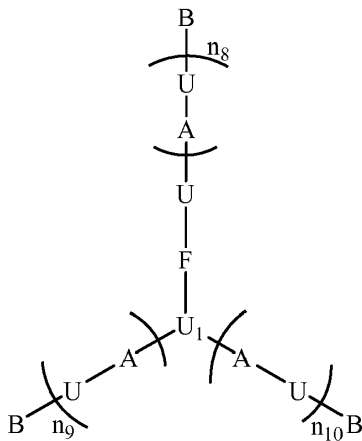
U representa una estructura de isocianato que tenía al menos dos grupos funcionales -N=C=O antes de la reacción; A representa una estructura de diol o poliol antes de la reacción; F representa una estructura de diol o poliol fluorado o una estructura de perfluoropoliéter que contenía al menos dos grupos hidroxilo antes de la reacción, o una mezcla de los mismos; B representa una estructura monomérica que tenía al menos un doble enlace y al menos un grupo hidroxilo antes de la reacción, n_1, n_2, n_3 y n_4 son números enteros, la suma de n_1 y n_2 varía de 0 a 20, la suma de n_3 y n_4 varía de 1 a 20. Debe señalarse que las estructuras de (I) y (II) no tienen por qué ser simétricas necesariamente. n_1, n_2, n_3 y n_4 de estructuras (I) y (II) pueden representar independientemente cualquier número entero dentro de la definición de que la suma de n_1 y n_2 varía de 0 a 20, la suma de n_3 y n_4 varía de 1 y 20. La relación ponderal entre los oligómeros (I) y (II) en la composición es de 100:0,01 a 0:100, preferiblemente de 90:10 a 10:90, más preferiblemente de 70:30 a 30:70.

En un aspecto adicional de la presente invención, se proporciona una composición de revestimiento que comprende oligómeros de las siguientes estructuras (III) y (IV).

25



(III)



(IV)

30 en donde

U representa una estructura de isocianato que tenía al menos dos grupos funcionales -N=C=O antes de la reacción; U_1 representa un trímero de una estructura de isocianato bifuncional antes de la reacción; A representa una estructura

de diol o polioliol antes de la reacción; F representa una estructura de diol o polioliol fluorado o una estructura de perfluoropoliéter que contenía al menos dos grupos hidroxilo antes de la reacción; B representa una estructura monomérica que tenía al menos un doble enlace y al menos un grupo hidroxilo antes de la reacción, n_5 , n_6 , n_7 , n_8 , n_9 y n_{10} son números enteros, la suma de n_5 , n_6 y n_7 varía de 0 a 20, la suma de n_8 , n_9 y n_{10} varía de 0 a 20. La relación ponderal entre los oligómeros (III) y (IV) en la composición es de 100:0,01 a 0:100, preferiblemente de 90:10 a 10:90, más preferiblemente de 70:30 a 30:70.

Aunque la composición de la presente invención se prepara a través de un procedimiento de síntesis de múltiples componentes en un solo recipiente, y la mezcla de oligómeros obtenida se puede utilizar directamente en formulaciones de revestimiento, es posible en algunos casos que los oligómeros se aislen y se proporcionen en forma de un componente puro, que se puede añadir adicionalmente a las formulaciones de revestimiento, actuando como un componente de resina principal o como componente aditivo.

Se ha encontrado que la densidad del doble enlace de la estructura monomérica B puede afectar a las propiedades anti-manchas y anti-rayado del revestimiento resultante. Específicamente, por ejemplo, la funcionalidad del doble enlace de la estructura monomérica B es al menos 1, preferiblemente 3 o 5, y más preferiblemente 5, con el fin de lograr propiedades anti-manchas y anti-rayado satisfactorias del revestimiento resultante.

También se ha encontrado que pueden introducirse moléculas rígidas y blandas en los oligómeros de la presente invención durante el procedimiento de síntesis. En general, se pueden añadir moléculas rígidas para aumentar la dureza y durabilidad de la película de revestimiento resultante, se pueden añadir moléculas blandas para aumentar la flexibilidad y elasticidad de la película de revestimiento y, por lo tanto, aumentar el rendimiento de auto-recuperación de la película de revestimiento resultante. Cuando se utiliza en esta memoria en la presente invención, el término "rígido" significa la característica de una molécula, con la cual la molécula no tiende a doblarse o flexionar al recibir una fuerza y, por el contrario, el término "blando", se entiende como la característica de una molécula, con la cual, la molécula tiende a doblarse o flexionar al recibir una fuerza. Una persona experta entendería que no existe un límite claro entre "rígido" y "blando". Si la introducción de una molécula en los oligómeros de la presente invención conduce a una característica más "rígida", la molécula se considera una "molécula rígida" y viceversa. Típicamente, por ejemplo, moléculas rígidas adecuadas para uso en la presente invención se pueden seleccionar de polioliol que tienen un valor de temperatura de transición vítrea (T_g) relativamente bajo o dioliol que tienen una estructura de cadena de carbono relativamente larga; moléculas blandas adecuadas para uso en la presente invención se pueden seleccionar de polioliol que tienen una T_g relativamente alta o dioliol que tienen una estructura de anillo. Una persona experta puede seleccionar moléculas apropiadas estableciendo patrones de valores de T_g , longitud de cadena, etc., según los requisitos reales.

La estructura de isocianato U que es adecuada para la presente invención se selecciona de, pero no se limita al grupo que consiste en diisocianato de 1,6-hexano (HDI), diisocianato de isoforona (IPDI), diisocianato de 4,4'-difenil-metano (MDI), diisocianato de 4,4'-dicrolohexilmetano (HMDI), diisocianato de xilileno (XDI), tolileno-2,4-diisocianato (TDI) y una mezcla de los mismos.

La estructura del trímero U_1 que es adecuada para la presente invención se selecciona, pero no se limita a trímeros de diisocianato de 1,6-hexano (HDI), diisocianato de isoforona (IPDI) y una mezcla de los mismos.

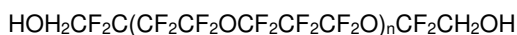
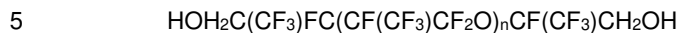
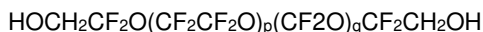
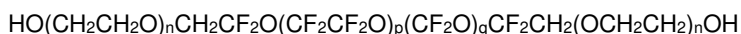
La estructura de diol o polioliol A que es adecuada para la presente invención se selecciona de, pero no se limita al grupo que consiste en glicoles, etilenglicol, dietilenglicol, neopentilglicol, 1,6-hexanodiol, ciclohexanodimetanol, poliéster dioliol, policarbonato dioliol, poliéter dioliol, PEG200, PEG400, PEG600, PPG1000, etc., y una mezcla de los mismos.

La estructura de monómero B que es adecuada para la presente invención se selecciona de, pero no se limita al grupo que consiste en (met)acrilato de 2-hidroxietilo, (met)acrilato de 2-hidroxipropilo, (met)acrilato de 2-hidroxibutilo, (met)acrilato de 2-hidroxibutilo, (met)acrilato de 1-hidroxibutilo, mono(met)acrilato de neopentilglicol, mono(met)acrilato de 1,6-hexanodiol, mono(met)acrilato de policaprolactona polioliol, penta(met)acrilato de pentaeritritol, penta(met)acrilato de dipentaeritritol y una mezcla de los mismos.

La estructura de perfluoropoliéter útil en la presente invención es una estructura de poliéter que contiene flúor que tiene al menos dos grupos hidroxilo en cada uno de los extremos de su cadena molecular. La estructura de poliéter que contiene flúor puede estar en forma de cadena lineal o de cadena ramificada, por ejemplo, con estructuras de $-\text{[CF}_2\text{O]}_n-$, $-\text{[CF}_2\text{CF}_2\text{O]}_n-$, $-\text{[CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{O]}_n-$, $-\text{[CF(CF}_3\text{)CF}_2\text{O]}_n-$.

El grupo perfluoropoliéter puede contener uno o más tipos de unidades de perfluoropoliéter. Las unidades de fluoropoliéter pueden disponerse al azar o en forma de bloque cuando hay dos o más unidades de perfluoropoliéter en la cadena de perfluoropoliéter.

Específicamente, el perfluoropoliéter que es adecuado para uso en la presente invención se selecciona de, pero no se limita a:



15 en donde m, n, p, q son números enteros, m es de 1 a 50, n es de 1 a 50, p es de 1~5, q es de 1-5.

El diol o poliol fluorado que es adecuado para la presente invención se selecciona de, pero no se limita a dioles que tienen la estructura $\text{OHCH}_2(\text{CF}_2)_r\text{CH}_2\text{OH}$, en donde r es de 2 a 10. Por ejemplo, se seleccionan del grupo que consiste en:

20 2,2,3,3-tetrafluoro-1,4-butanodiol;

2,2,3,3,4,4,5,5-octafluoro-1,6-hexanodiol;

25 2,2,3,3,4,4,5,5,6,6,7,7-dodecafluoro-1,8-octanodiol;

2,2,3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8-tetradecafluoro-1,9-nonanodiol;

30 2,2,3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,9,9-hexadecafluoro-1,10-decanodiol; y

1H,1H,12H,12H-perfluoro-1,12-dodecanodiol.

En otro aspecto de la presente invención, se proporcionan métodos para preparar composiciones de revestimiento de acuerdo con la presente invención.

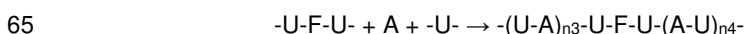
35 La composición de resina de acuerdo con la presente invención se prepara generalmente a partir de un diol o poliol fluorado y/o un perfluoropolíeter con al menos dos grupos hidroxilo en los extremos de su cadena molecular (al que se alude en lo sucesivo como "compuesto fluorado (F)"), un isocianato (U) que tiene al menos dos grupos funcionales isocianato (al que se alude en lo sucesivo como "isocianato (U)"), un diol o poliol (A) que tiene al menos dos grupos
40 funcionales hidroxilo (al que se alude en lo sucesivo como "diol o poliol (A)"), y un monómero (B) que tiene al menos un doble enlace y al menos un grupo hidroxilo (al que se alude en lo sucesivo como "monómero (B)"). La preparación se lleva a cabo dentro de un sistema de síntesis de múltiples componentes en un solo recipiente, en donde la resina de poli(acrilato de uretano) fluorado (FPUA) y la resina de poli(acrilato de uretano) (PUA) se forman simultáneamente a partir del compuesto fluorado (F), isocianato (U) y diol o poliol (A), y luego se hace reaccionar con el monómero (B)
45 para el remate final. Como todas las reacciones múltiples se llevan a cabo en un sistema de múltiples componentes en un recipiente, el método es especialmente adecuado para la práctica a escala industrial y también es flexible para añadir componentes aditivos para ajustar adicionalmente el rendimiento de la composición preparada.

50 Debe señalarse que, debido al procedimiento de síntesis de múltiples componentes en un solo recipiente, el producto obtenido se presenta normalmente en forma de una mezcla de oligómeros, que se puede utilizar para formular una composición de revestimiento directamente. Como se comentó arriba, ésta es una ventaja del presente procedimiento en términos de producción y aplicaciones a escala industrial. En algunos escenarios, sin embargo, también es posible aislar uno o más de los oligómeros del producto del presente procedimiento, para proporcionarlo(s) como componente(s) de resina pura para la adición a formulaciones de revestimiento. La tecnología para el aislamiento de
55 los oligómeros es bien conocida en la técnica, por lo que no se comentará en detalle en la presente invención.

Específicamente, el isocianato (U) reacciona con el compuesto fluorado (F) que es un diol fluorado o un poliol para formar una estructura de -U-F-U-.

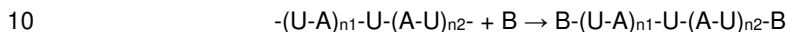
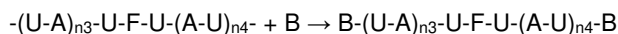


La estructura obtenida de -U-F-U-, junto con el isocianato que no ha reaccionado -U-, reacciona con el diol o poliol (A) para formar estructuras de $\text{-(U-A)}_n\text{-U-F-U-(A-U)}_m\text{-}$ y $\text{-(U-A)}_n\text{-U-(A-U)}_m\text{-}$;





5 Las estructuras obtenidas de $-(U-A)_{n3}-U-F-U-(A-U)_{n4}-$ y $-(U-A)_{n1}-U-(A-U)_{n2}-$ reaccionan adicionalmente con el monómero (B) para formar una composición de $B-(U-A)_{n3}-U-F-U-(A-U)_{n4}-B$ y $B-(U-A)_{n1}-U-(A-U)_{n2}-B$, respectivamente, para rematar en los extremos las estructuras.



Las reacciones anteriores pueden llevarse a cabo como las siguientes etapas:

15 a) preparar una solución de un diol fluorado o un perfluoropoliéter que contenga al menos dos grupos hidroxilo en un disolvente;

b) verter la solución en la etapa a) en un isocianato que tenga al menos dos grupos funcionales isocianato, manteniendo la temperatura a 50 a 60 °C durante 1 a 2 horas, preferiblemente a 60 °C durante 2 horas;

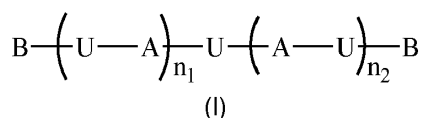
20 c) añadir un diol que tenga al menos dos grupos funcionales hidroxilo a la mezcla de la etapa b), manteniendo la temperatura a 50 a 60 °C durante 1 a 2 horas, preferiblemente a 60 °C durante 2 horas, para dar como resultado una extensión adecuada de la cadena a través de la formación de enlaces uretano entre (U) y (A);

25 d) añadir un monómero que tenga al menos un doble enlace y al menos un grupo hidroxilo a la mezcla de la etapa c), manteniendo la temperatura a 80 a 90 °C durante 1 a 2 horas, preferiblemente a 90 °C durante 2 horas.

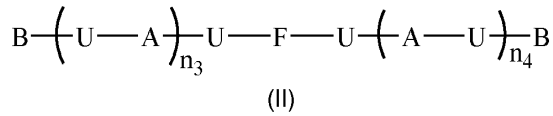
30 Seleccionando isocianatos que tengan diferente selectividad de reacción con grupos funcionales hidroxilo, o controlando las condiciones de reacción tales como, por ejemplo, la velocidad de adición de los componentes de reacción, la temperatura de reacción, el catalizador y la cantidad del mismo, las formas de adición de catalizador, etc., las estructuras (I) y (II) preparadas de acuerdo con la presente invención no tienen que ser necesariamente simétricas. Como se definió arriba, cada uno de n_1 , n_2 , n_3 y n_4 en estructuras (I) y (II) pueden representar independientemente cualquier número entero dentro de la definición de que la suma de n_1 y n_2 varíe de 0 a 20, la suma de n_3 y n_4 varíe de 1 y 20. La relación entre los oligómeros I y II en la composición es de 100:0,01 a 0:100.

35 Se ha encontrado que la relación entre los componentes de la reacción puede afectar a la dureza y la durabilidad de la película de revestimiento resultante, por lo tanto, es posible aumentar las propiedades anti-manchas y anti-rayado de la película de revestimiento resultante, ajustando la relación entre los componentes de la reacción. Como demostración de los medios para ajustar la relación entre las composiciones, pero no con el propósito de limitar el alcance de la presente invención, se añade el compuesto fluorado (F) con un porcentaje en peso predeterminado tal como 2 % en peso, los otros componentes se mezclan luego adicionalmente en la composición de acuerdo con una proporción predeterminada con respecto a la cantidad de compuesto fluorado (F). Un experto ordinario en la materia puede seleccionar las proporciones relativas adecuadas para lograr las características necesarias de la composición, tales como la longitud del polímero, el peso molecular medio numérico, el número de unidades repetitivas en la cadena de la molécula, etc. Por ejemplo, seleccionando las proporciones relativas adecuadas. las proporciones de los componentes, el peso molecular medio numérico y la longitud de la cadena de los oligómeros se pueden variar de cientos a miles, o incluso más, cambiando la relación molar entre isocianato y dioles o polioles, o el tipo de dioles o polioles.

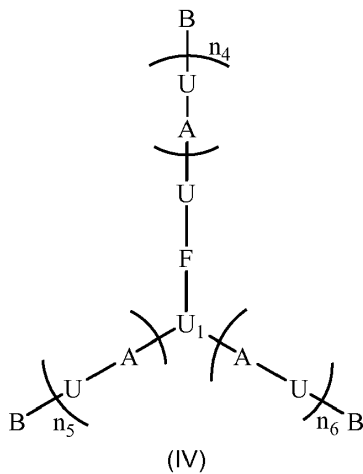
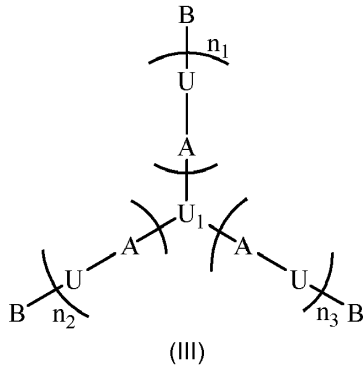
50 De acuerdo con la presente invención, los autores de la misma diseñaron estructuras blandas y rígidas para oligómeros de PUA introduciendo en los oligómeros moléculas blandas y rígidas, respectivamente en el procedimiento de síntesis, para formar una estructura como la siguiente:



55 Los oligómeros de FPUA se modifican de manera similar. El diol o poliol fluorado o perfluoropoliéter para uso en la presente invención contiene al menos dos grupos hidroxilo en los extremos de su cadena. Los grupos hidroxilo pueden reaccionar con el isocianato y, por lo tanto, hacer posible que otros grupos químicos se incrusten en la estructura. La estructura resultante se muestra a continuación.



Además de las estructuras de cadena lineal basadas en dímeros como se muestra arriba, los oligómeros de la composición de revestimiento de la presente invención también se pueden preparar como estructuras ramificadas basadas en trímeros, como se muestra en las siguientes estructuras (III) y (IV).



- 10 De acuerdo con la presente invención, U₁ se refiere a un trímero de isocianato tal como trímero de HDI, trímero de IPDI, etc.; los otros componentes A, B, U y F tienen el mismo significado que se comentó arriba. Los mecanismos de reacción también son similares a los comentados arriba.
- 15 Para obtener las estructuras de trímeros anteriores, se proporciona un método para preparar oligómeros que tienen estructuras ramificadas basadas en trímeros. El método comprende etapas de:
- 20 a) mezclar un monómero que tenga al menos un doble enlace y al menos un grupo hidroxilo con un isocianato que tenga al menos dos funciones isocianato, manteniendo la temperatura a 50 hasta 60 °C durante 1 a 2 horas, preferiblemente a 60 °C durante 2 horas;
 - b) añadir en la mezcla de la etapa a) un diol que tenga al menos dos grupos funcionales hidroxilo, manteniendo la temperatura a 50 hasta 60 °C durante 1 a 2 horas, preferiblemente a 60 °C durante 2 horas;
 - 25 c) preparar una solución de un diol fluorado o un perfluoropoliéter que contenga al menos dos grupos hidroxilo en un disolvente;
 - d) verter la solución de la etapa c) en un isocianato que es trímero de un diisocianato, manteniendo la temperatura a 50 hasta 60 °C durante 1 a 2 horas;
 - 30 e) añadir la mezcla de la etapa b) a la mezcla de la etapa d), manteniendo la temperatura entre 80 y 90 °C durante 1 a 2 horas.

Aplicación del oligómero / de la composición de la presente invención

El oligómero fluorado de la presente invención se puede añadir a las composiciones de revestimiento para mejorar las propiedades anti-manchas y anti-rayado y el efecto nivelador de los revestimientos resultantes en virtud de su baja energía superficial, alta densidad de reticulación y la posibilidad estructural de incrustación de segmentos rígidos. Además, el oligómero fluorado también puede ser útil para mejorar la flexibilidad y las propiedades de auto-recuperación de los revestimientos resultantes, en donde existen moléculas blandas como dioles elásticos o polidioles en la estructura de los oligómeros.

Los oligómeros de la presente invención se pueden utilizar como un componente de resina individualmente o junto con otras resinas y/o monómeros en una formulación de revestimiento. Los oligómeros de la presente invención son compatibles con la mayoría de las demás resinas. Debido a los dobles enlaces insaturados contenidos en sus estructuras, son curables con luz ultravioleta. Por lo tanto, los oligómeros y las composiciones de la presente invención se pueden utilizar ampliamente en la industria de los revestimientos.

Sumario de las Figuras

Los anteriores y otros objetivos, características y ventajas de la presente invención resultarán más evidentes para los expertos ordinarios en la materia describiendo sus realizaciones con referencia a los dibujos adjuntos.

Las Figuras 1, 2 y 3 muestran el espectro de GPC obtenido de acuerdo con los ejemplos 1, 2 y 3, respectivamente;

las Figuras 4, 5 y 6 muestran el espectro de IR obtenido de acuerdo con los ejemplos 1, 2 y 3, respectivamente;

las Figuras 7, 8 y 9 muestran el espectro de RMN obtenido de acuerdo con los ejemplos 1, 2 y 3, respectivamente;

la Figura 10 muestra la comparación de la repelencia de la tinta a base de aceite en diferentes resinas UV.

Ejemplos

La invención se explicará con referencia a los siguientes ejemplos. Estos están destinados a ilustrar la invención, pero no deben interpretarse como limitantes de modo alguno del alcance de la misma.

Material bruto

Perfluoropoliéster (E-10H, Solvay), Hexaacrilato de dipentaeritritol (SR399, Sartomer), Acrilato de pentaeritritol (SR444D, Sartomer), Ciclohexanodimetanol (CHDM, CAS N° 105-08-8, Sigma-Aldrich), PEG600 (600PU, Clariant), Di-isocianatos (HDI e IPDI, Wanhua) y Trímero de HDI (HT100, Wanhua).

Método y aparato de medición

El peso molecular medio numérico (Mn) y el peso molecular medio ponderal (Mw) de las resinas se midieron mediante cromatografía de permeación en gel (GPC). La GPC se realizó con un aparato de medición del peso de polímero disponible comercialmente (nombre del aparato: Agilent 1200). Muestras de GPC se prepararon diluyendo resinas fluoradas con tetrahidrofurano (THF) al 0,1 % en peso y haciéndolas pasar a través de un filtro de 0,5 µm.

Todos los espectros FTIR se obtuvieron a una resolución de 4 cm⁻¹ utilizando un aparato Perkin Elmer Spectrum 100 FTIR con sistema ATR. El intervalo del número de onda se seleccionó de 4000 a 450 cm⁻¹ y se promediaron 32 exploraciones para reducir el ruido.

Para las pruebas de RMN, las muestras se disolvieron en una mezcla de disolventes de CDCl₃ y DMSO, y se midieron mediante espectroscopia de RMN (resonancia magnética nuclear). Los datos de RMN se obtuvieron en un sistema de RMN de 400 MHz utilizando una sonda de 5 mm a temperatura ambiente. La muestra se midió mediante experimento 1D (1H, 13C) y 2D (COSY, HMQC).

Ejemplo 1 - procedimiento de síntesis

HDI (30,86 g) y dilaurato de dibutilestano (0,3 g) y BHT (0,3 g) se colocaron en un matraz de fondo redondo de cuatro bocas que estaba equipado con un agitador y un condensador. Se disolvió perfluoropoliéster diol (0,6 g) en metil isobutil cetona (MiBK) y se añadió a la mezcla y se calentó a 60 °C. La mezcla se preparó a 60 °C durante 1 hora. Luego, se añadió gota a gota ciclohexanodimetanol (CHDM) (13,23 g) a la mezcla en el espacio de una hora a 60 °C y la mezcla se preparó a 60 °C durante una hora. Finalmente, se añadió gota a gota hexaacrilato de dipentaeritritol (DPHA) (246 g) en el espacio de 1 hora a 90 °C y la mezcla se preparó a 90 °C durante 1 hora o más hasta que el grupo NCO desapareció por completo.

Los resultados de la GPC demostraron la distribución de la resina preparada, como se ve en la Figura 1. Los espectros IR mostraron los grupos funcionales de la resina preparada, como se observa en la Figura 4; Los espectros de RMN mostraron ^1H y ^{13}C de la resina preparada, como se muestra en la Figura 7.

5

Ejemplo 2 - procedimiento de síntesis

HDI (50,37 g) y dilaurato de dibutilestano (0,3 g) y BHT (0,3 g) se colocaron en un matraz de fondo redondo de cuatro bocas que estaba equipado con un agitador y un condensador. Se disolvió perfluoropoliéter diol (0,6 g) en metil isobutil cetona (MiBK) y se añadió a la mezcla y se calentó a 60 °C. La mezcla se preparó a 60 °C durante 1 hora. Luego se añadió gota a gota PEG600 (79,89 g) a la mezcla en el espacio de una hora a 60 °C y la mezcla se preparó a 60 °C durante una hora. Finalmente, se añadió gota a gota acrilato de pentaeritritol (PETA) (169,74 g) en el espacio de 1 hora a 90 °C y la mezcla se preparó a 90 °C durante 1 hora o más hasta que el grupo NCO desapareció por completo.

10

15

Los resultados de la GPC demostraron la distribución de la resina preparada, como se ve en la Figura 2. Los espectros IR mostraron los grupos funcionales de la resina preparada, como se observa en la Figura 5; Los espectros de RMN mostraron ^1H y ^{13}C de la resina preparada, como se muestra en la Figura 8.

Ejemplo 3 - procedimiento de síntesis

20

IPDI (9,14 g) y dilaurato de dibutilestano (0,1 g) y BHT (0,1 g) se colocaron en un matraz de fondo redondo de cuatro bocas que estaba equipado con un agitador y un condensador. Acrilato de pentaeritritol (PETA) (20,97 g) se añadió gota a gota a la mezcla en el espacio de 1 hora a 60 °C y la mezcla se preparó a 60 °C durante 1 hora. Luego se disolvió perfluoropoliéter diol (69,89 g) en metil isobutil cetona (MiBK) y se añadió a la mezcla y se calentó a 80 °C. La mezcla se preparó a 80 °C durante 1 hora para formar el oligómero prefluorado.

25

30

Trímero de HDI en Bac (al 90 %) (88,65 g) y dilaurato de dibutilestano (0,3 g) y BHT (0,3 g) se colocaron en un matraz de fondo redondo de cuatro bocas que estaba equipado con un agitador y un condensador. Se añadió oligómero prefluorado (0,86 g) a la mezcla y se calentó a 60 °C. La mezcla se preparó a 60 °C durante 1 hora. Luego se vertió acrilato de pentaeritritol (PETA) (211,32 g) en la mezcla en el espacio de 1 hora a 80 °C y la mezcla se preparó a 90 °C durante 1 hora o más hasta que el grupo NCO desapareció por completo.

35

Los resultados de la GPC demostraron la distribución de la resina preparada, como se ve en la Figura 3. Los espectros IR mostraron los grupos funcionales de la resina preparada, como se observa en la Figura 6; Los espectros de RMN mostraron ^1H y ^{13}C de la resina preparada, como se muestra en la Figura 9.

Ejemplo 4 - formación de revestimientos

40

Muestras de la composición de resina preparada de acuerdo con el ejemplo 1 se curaron individualmente y se mezclaron con otra resina para formar las películas de revestimiento.

45

Dos muestras de la resina preparada de acuerdo con el ejemplo 1 se diluyeron con una disolvente mixto de metil isobutil cetona (MiBK) y acetato de butilo (BAC), se rociaron sobre un sustrato de PC/ABS y luego se curaron mediante exposición a luz UV y calentándose a 120 °C, respectivamente.

50

Una muestra de la resina preparada de acuerdo con el ejemplo 1 se mezcló con otra resina UV (EM2692 disponible de Eternal) en una relación ponderal de 7:3, se pulverizó sobre un sustrato PC/ABS y luego se curó mediante exposición a luz UV.

55

Ejemplo 5 - Ensayo de ángulo de contacto de líquido

Se realizaron ensayos de ángulo de contacto de líquido para las resinas fluoradas de la presente invención. Los ángulos de contacto del agua y el aceite de la superficie de la película de revestimiento se midieron con un aparato comercialmente disponible denominado Dataphysics OCA20/6.

60

Se prepararon dos muestras de resinas formadoras de revestimientos para comparación. Una era una resina UV común (UX-8800WIBAC20, KAYAKU CHEMICAL(WUXI) CO.,LTD) y la otra era la composición preparada de acuerdo con el ejemplo 1. Ambas muestras se aplicaron sobre sustratos de PC/ABS y se curaron por exposición a la luz ultravioleta.

65

El ángulo de contacto del agua se midió sobre los revestimientos curados, respectivamente, con el método de gota de Sessile. Las gotitas se fijaron en 3 µl/gotita y la temperatura de medición fue de aproximadamente 20 °C. Los resultados del ensayo se muestran en la tabla 1 que figura a continuación.

5 El ángulo de contacto de n-hexadecano se midió de manera similar con el mismo método. Las gotitas se fijaron en 2 µl/gotita y la temperatura de medición fue de aproximadamente 20 °C. Los resultados del ensayo se muestran asimismo en la tabla 1 que figura a continuación.

10 Tabla 1 el ángulo de contacto de líquido de muestras curadas

Resina	Ángulo de contacto de agua	Ángulo de contacto de hexadecano
Resina UV	64,4	<10
resina fluorada	110,5	68,7

Ejemplo 6 - Ensayo de repelencia de tinta a base de aceite y rendimiento anti-rayado

15 Se realizaron ensayos de repelencia de tinta a base de aceite para los polímeros fluorados de la presente invención.

Se prepararon dos muestras de resinas formadoras de revestimientos para comparación. Una era una resina UV común (UX-8800WIBAC20, KAYAKU CHEMICAL(WUXI) CO.,LTD) y la otra era la composición preparada de acuerdo con el ejemplo 1. Ambas muestras se aplicaron sobre sustratos de PC/ABS y se curaron por exposición a la luz ultravioleta.

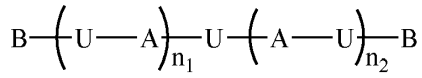
20 Se utilizaron plumas con diferentes colores de tintas a base de aceite para escribir y dibujar sobre los revestimientos curados, respectivamente. Se tomaron fotografías para mostrar la apariencia diferente de las tintas escritas en los revestimientos curados, véanse (a) y (b) de la Figura 10. Se observó que las tintas escritas en el revestimiento curado de la resina UV común estaban bien distribuidas y se mostraron como líneas regulares, y que las tintas escritas sobre el revestimiento curado de la composición preparada de acuerdo con el ejemplo 1 apenas se esparcieron, mientras que en cambio se contrajeron en pequeñas perlas de líquido, lo que indica que la última superficie del revestimiento tiene una fuerte repelencia a las tintas a base de aceite. Las tintas a base de aceite que se escribieron sobre el revestimiento curado formado con la composición preparada de acuerdo con el ejemplo 1 se limpiaron fácilmente, sin que quedara prácticamente mancha alguna (no mostrada en la imagen).

30 El rendimiento anti-rayado de los revestimientos se testó raspando los revestimientos 500 ciclos con lana de acero bajo una carga de 1 kg por gramo. Tras el ensayo, el revestimiento curado formado con la composición preparada de acuerdo con el ejemplo 1 todavía presentaba una excelente repelencia a la tinta a base de aceite y sin marcas de rayado visibles, como se ve en (c) de la Figura 10.

REIVINDICACIONES

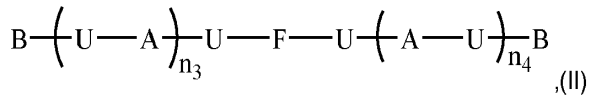
1. Una composición de revestimiento, que comprende:

5 (a) un oligómero de poliacrilato de la siguiente estructura (I)



y

10 (b) un oligómero de poliacrilato fluorado de la siguiente estructura (II)



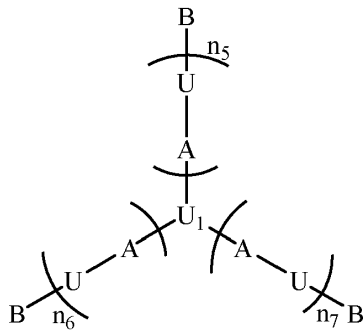
en donde

15 U representa una estructura de isocianato que tenía al menos dos grupos funcionales -N=C=O antes de la reacción; A representa una estructura de diol o poliol antes de la reacción; F representa una estructura de diol o poliol fluorado o una estructura de perfluoropoliéter que contenía al menos dos grupos hidroxilo antes de la reacción, o una mezcla de los mismos; B representa una estructura monomérica que tenía al menos un doble enlace y al menos un grupo hidroxilo antes de la reacción, n_1 , n_2 , n_3 y n_4 son números enteros, la suma de n_1 y n_2 varía de 0 a 20, la suma de n_3 y n_4 varía de 1 a 20.

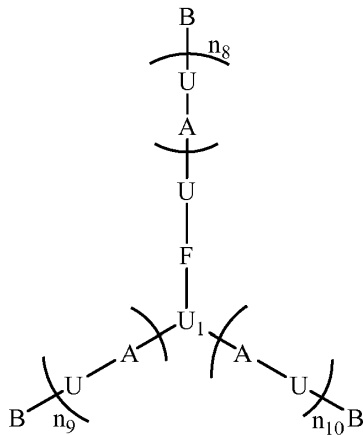
20

2. La composición de revestimiento de acuerdo con la reivindicación 1, en donde la relación ponderal entre los oligómeros (I) y (II) es de 100:0,01 a 0:100.

25 3. Una composición de revestimiento, que comprende los siguientes oligómeros (III) y (IV)



(III)



(IV)

en donde

U representa una estructura de isocianato que tenía al menos dos grupos funcionales $-N=C=O$ antes de la reacción; U_1 representa un trímero de una estructura de isocianato bifuncional antes de la reacción; A representa una estructura de diol o poliol antes de la reacción; F representa una estructura de diol o poliol fluorado o una estructura de perfluoropoliéter que contenía al menos dos grupos hidroxilo antes de la reacción, o una mezcla de los mismos; B representa una estructura monomérica que tenía al menos un doble enlace y al menos un grupo hidroxilo antes de la reacción, n_5 , n_6 , n_7 , n_8 , n_9 y n_{10} son números enteros, la suma de n_5 , n_6 y n_7 varía de 0 a 20, la suma de n_8 , n_9 y n_{10} varía de 0 a 20.

4. La composición de revestimiento de acuerdo con la reivindicación 3, en donde la relación ponderal entre los oligómeros (III) y (IV) es de 100:0,01 a 0:100.

5. La composición de revestimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, en donde U se origina a partir de una estructura de diisocianato seleccionada del grupo que consiste en diisocianato de 1,6-hexano, diisocianato de isoforona, diisocianato de 4,4'-difeníl-metano, diisocianato de 4,4'-d ciclohexilmetano, diisocianato de xilileno, tolién-2,4-diisocianato y una mezcla de los mismos.

6. La composición de revestimiento de acuerdo con la reivindicación 3, 4, en donde U_1 procede de un trímero de una estructura de diisocianato seleccionada de trímeros de diisocianato de 1,6-hexano, diisocianato de isoforona y una mezcla de los mismos.

7. La composición de revestimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, en donde A procede de una estructura de diol o estructura de poliol seleccionada del grupo que consiste en glicoles, etilenglicol, dietilenglicol, neopentilglicol, 1,6-hexanodiol, ciclohexanodimetanol, poliéster dioles, policarbonato dioles, poliéter dioles, PEG200, PEG400, PEG600, PPG1000, y una mezcla de los mismos.

8. La composición de revestimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, en donde B procede de una estructura de (met)acrilato de hidroxilo que contiene al menos un grupo (met)acrilóilo y un grupo hidroxilo, seleccionados del grupo que consiste en (met)acrilato de 2-hidroxietilo, (met)acrilato de 2-hidroxipropilo, (met)acrilato de 2-hidroxibutilo, (met)acrilato de 1-hidroxibutilo, mono(met)acrilato de neopentilglicol, mono(met)acrilato de 1,6-hexanodiol, mono(met)acrilato de policarprolactona poliol, penta(met)acrilato de pentaeritritol, penta(met)acrilato de dipentaeritritol y una mezcla de los mismos.

9. La composición de revestimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, en donde F se selecciona del grupo que consiste en:

2,2,3,3-tetrafluoro-1,4-butanodiol;
2,2,3,3,4,4,5,5-octafluoro-1,6-hexanodiol;
2,2,3,3,4,4,5,5,6,6,7,7-dodecafluoro-1,8-octanodiol;
2,2,3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8-tetradecafluoro-1,9-nonanodiol;
2,2,3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,9,9-hexadecafluoro-1,10-decanodiol; y
1H,1H,12H,12H-perfluoro-1,12-dodecanodiol.

10. La composición de revestimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, en donde F se selecciona del grupo que consiste en:

$HO(CH_2CH_2O)_nCH_2CF_2O(CF_2CF_2O)_p(CF_2O)_qCF_2CH_2(OCH_2CH_2)_nOH$ $HOCH_2CF_2O(CF_2CF_2O)_p(CF_2O)_qCF_2CH_2OH$
 $HOH_2C(CF_3)FC(CF_3)CF_2O)_nCF(CF_3)CH_2OH$
 $HOH_2C(CF_3)CF(CF_2CF_2O)_nCF(CF_3)CH_2OH$
 $HOH_2CCF_2(CF_2CF_2O)_nCF_2CH_2OH$
 $HOH_2CF_2C(CF_2CF_2OCF_2CF_2CF_2O)_nCF_2CH_2OH$
 $HOH_2CCH_2CF_2O(CF_2CF_2O)_m(CF_2O)_nCF_2CH_2CH_2OH$
en donde m es de 1 a 50, n es de 1 a 50, p es de 1- 5, q es de 1-5.

11. Un método para preparar la composición de revestimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1, 2 y 5 a 10, que comprende las etapas de:

- preparar una solución de un diol o poliol fluorado, un perfluoropoliéter que contiene al menos dos grupos hidroxilo, o una mezcla de los mismos en un disolvente;
- verter la solución de la etapa a) en un isocianato que tenga al menos dos grupos funcionales isocianato, manteniendo la temperatura a 50 hasta 60 °C durante 1 a 2 horas;
- añadir un diol o poliol a la mezcla de la etapa b), manteniendo la temperatura de 50 a 60 °C durante 1 a 2 horas;
- añadir un monómero que tenga al menos un doble enlace y al menos un grupo hidroxilo a la mezcla de la etapa c), manteniendo la temperatura a 80 a 90 °C durante 1 a 2 horas.

12. Un método para preparar la composición de revestimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 3, 4 y 5 a 10, que comprende las etapas de:

- 5 a) mezclar un monómero que tenga al menos un doble enlace y al menos un grupo hidroxilo con un isocianato que tenga al menos dos funciones isocianato, manteniendo la temperatura a 50 hasta 60 °C durante 1 a 2 horas;
- b) añadir la mezcla de la etapa a) un diol o poliol, manteniendo la temperatura a 50 hasta 60 °C durante 1 a 2 horas;
- c) preparar una solución de un diol o poliol fluorado, un perfluoropoliéter que contiene al menos dos grupos hidroxilo, o una mezcla de los mismos en un disolvente;
- 10 d) verter la solución de la etapa c) en un isocianato que es trímero de un diisocianato, manteniendo la temperatura a 50 hasta 60 °C durante 1 a 2 horas;
- e) añadir la mezcla de la etapa b) a la mezcla de la etapa d), manteniendo la temperatura entre 80 y 90 °C durante 1 a 2 horas.

13. Un método para usar la composición de revestimiento o el oligómero de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8 para formar una película de revestimiento sobre un sustrato, que comprende aplicar y después curar la composición de revestimiento o el oligómero sobre el sustrato.

FIG. 1

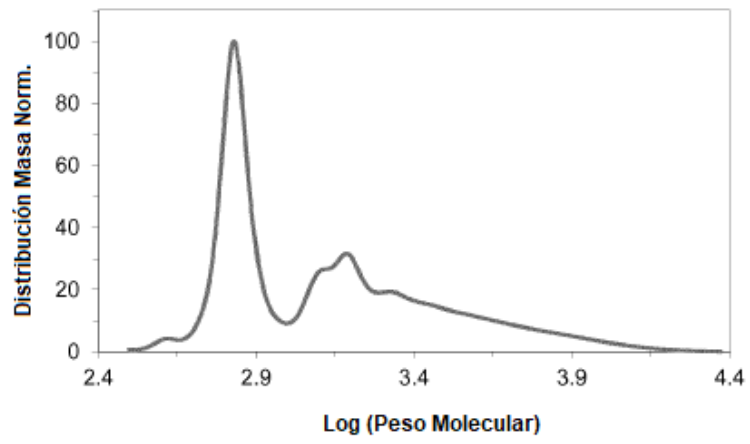


FIG. 2

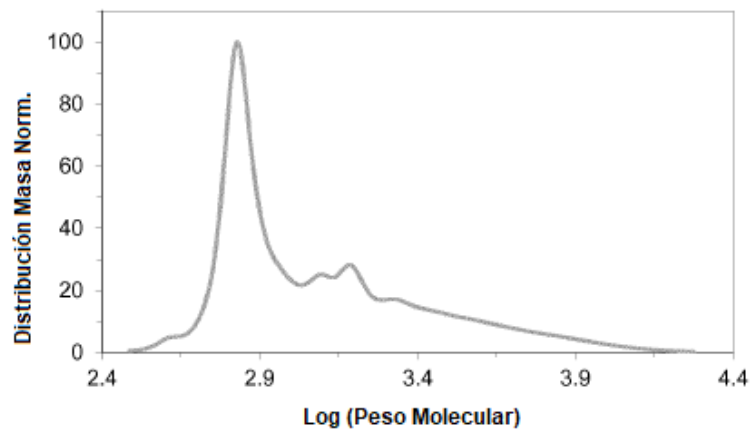


FIG. 3

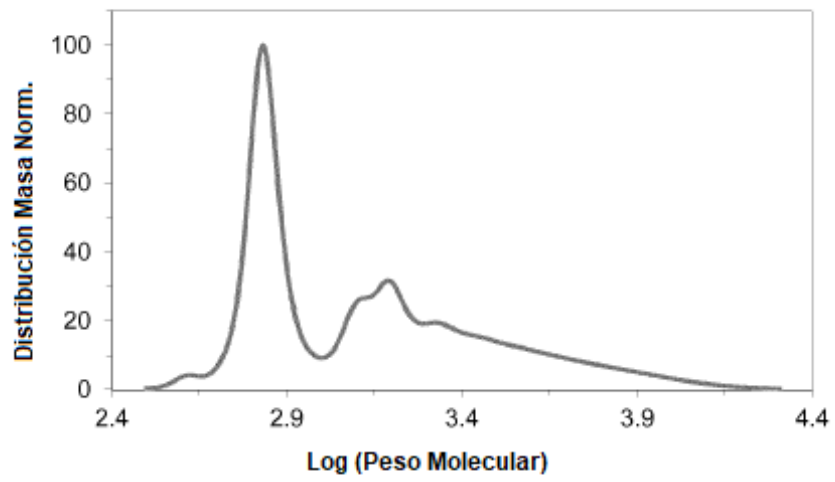


FIG. 4

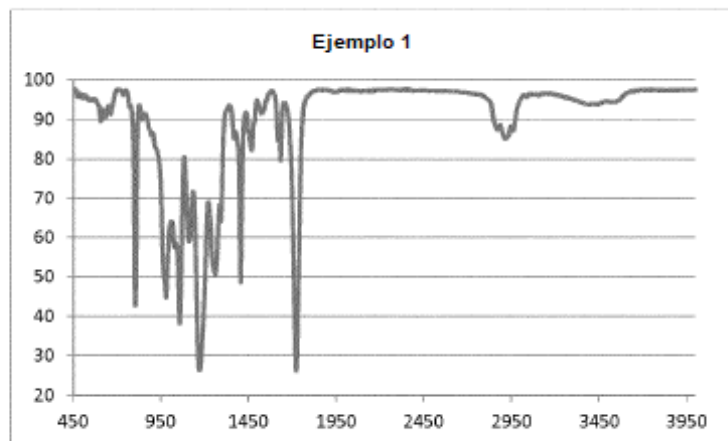


FIG. 5

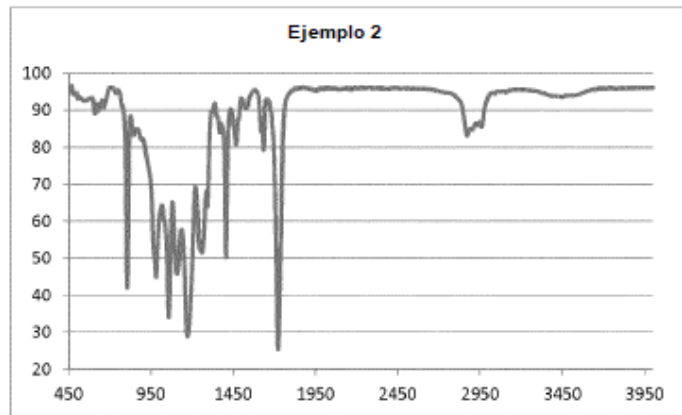


FIG. 6

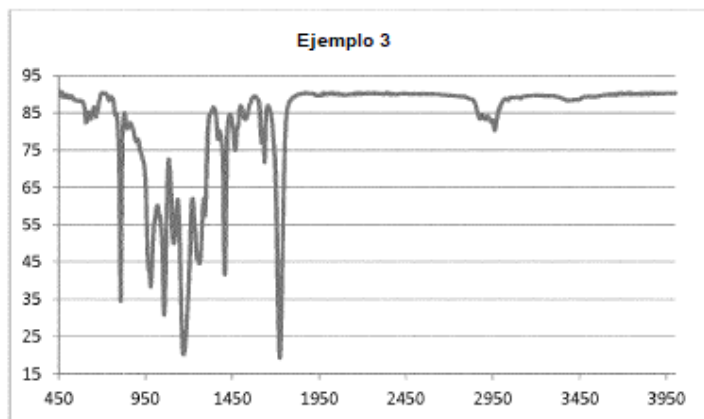
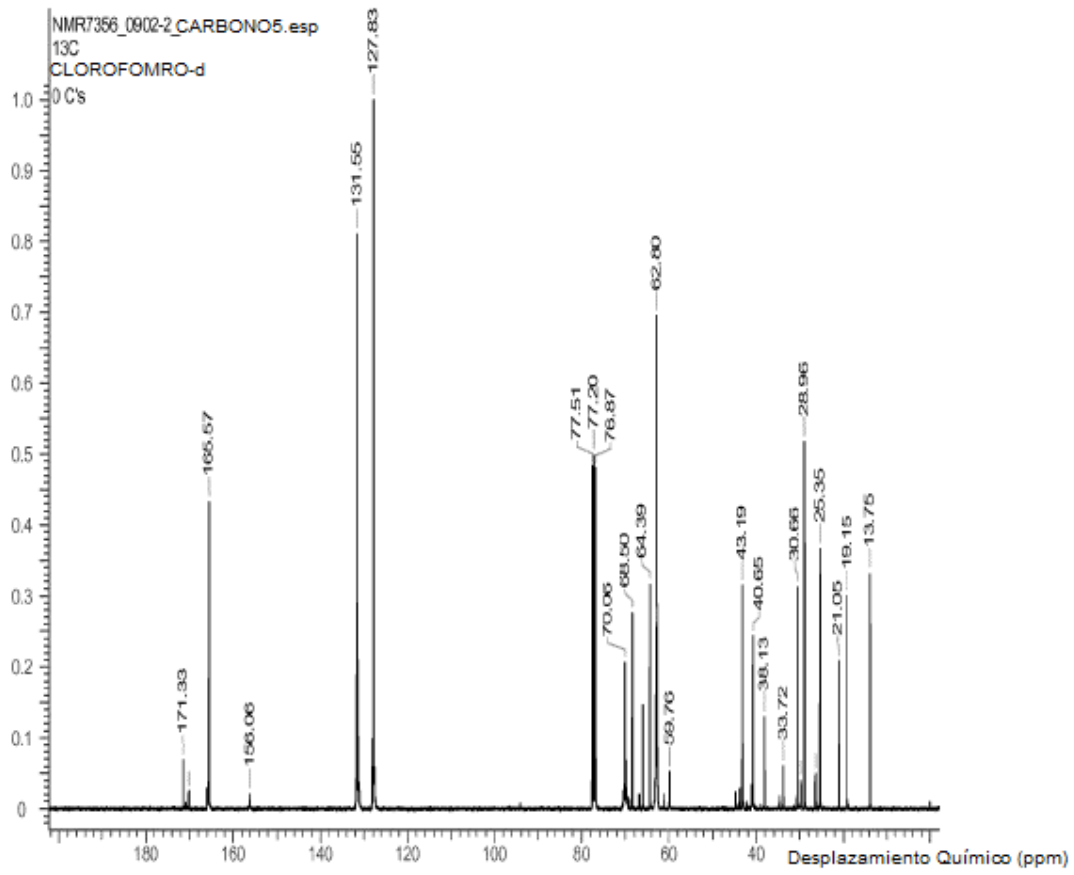


FIG. 7



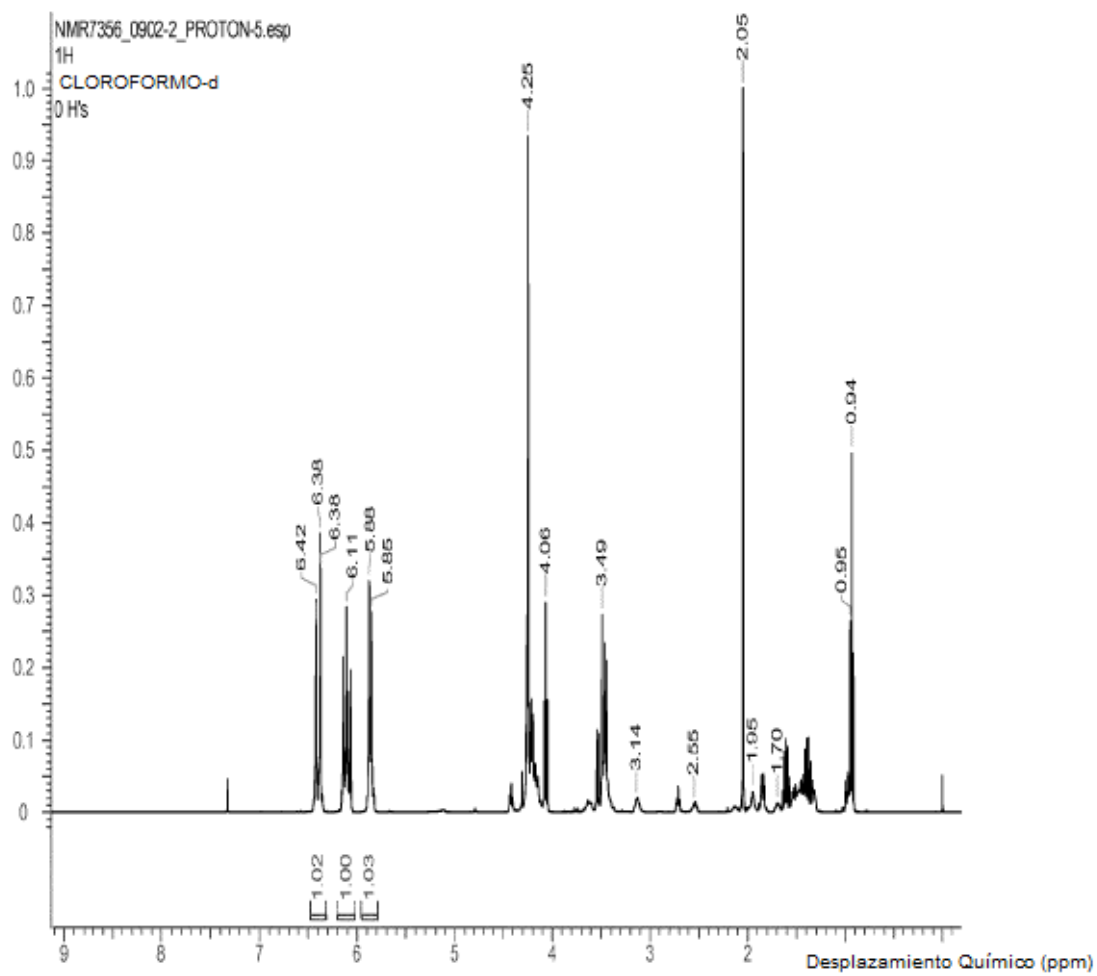
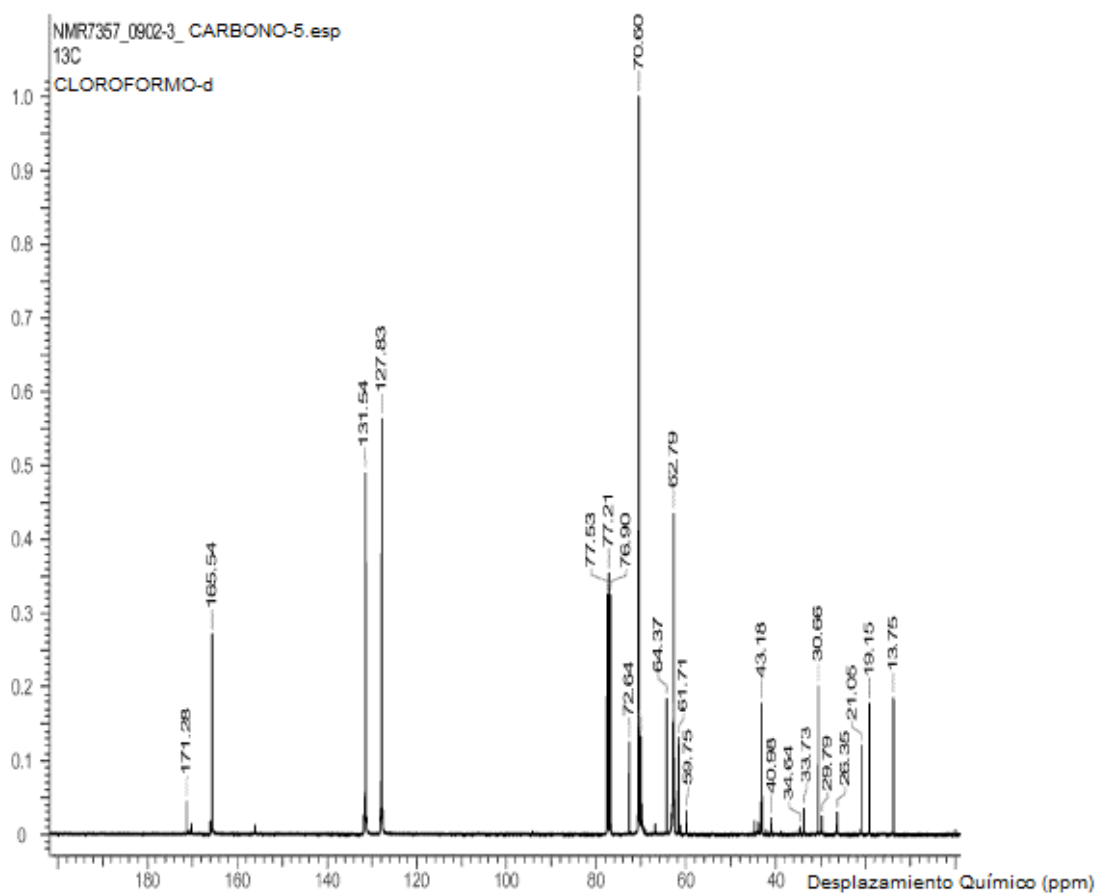


FIG. 8



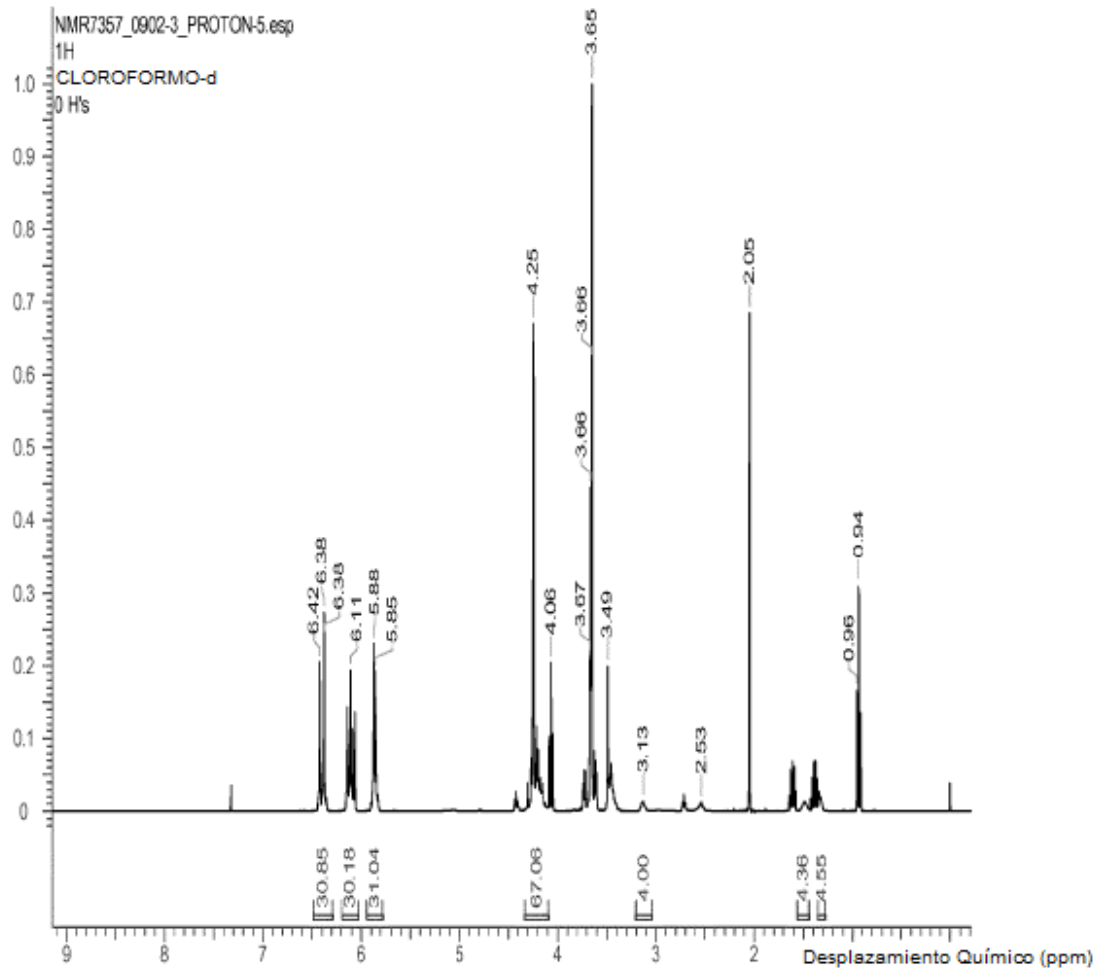
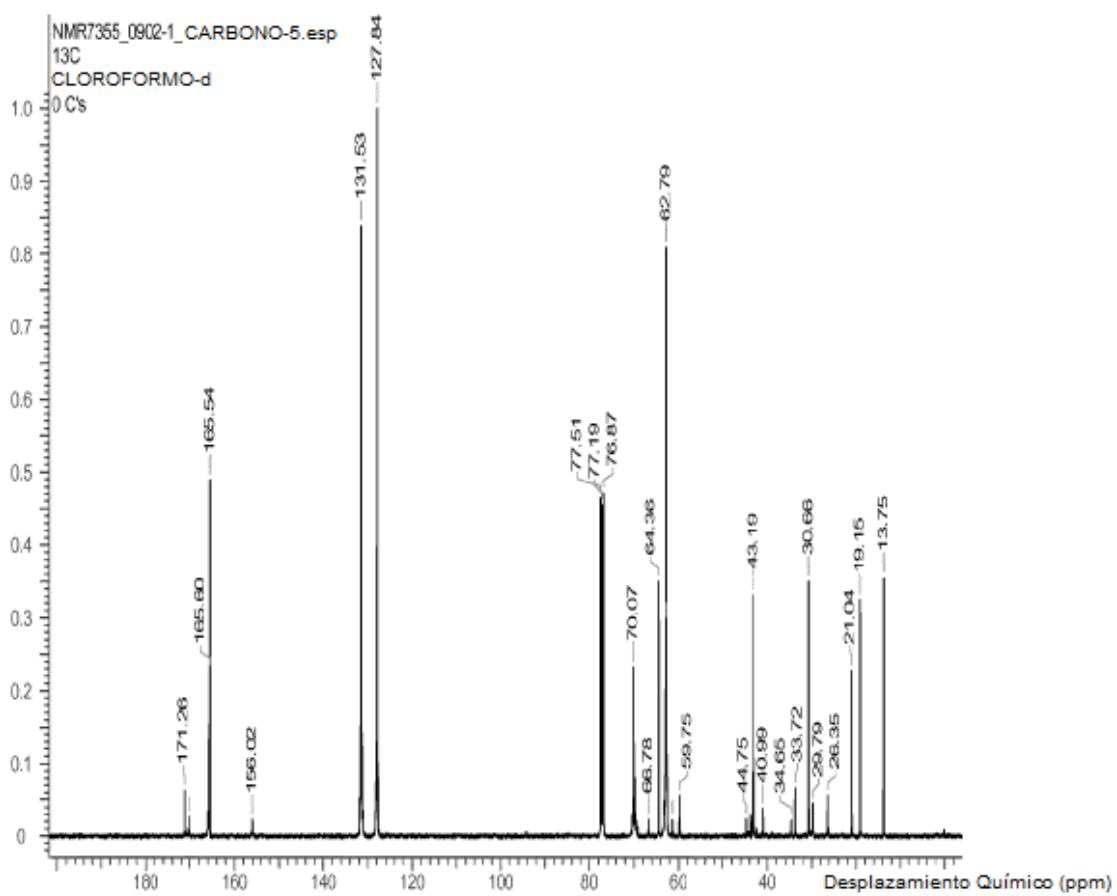


FIG. 9



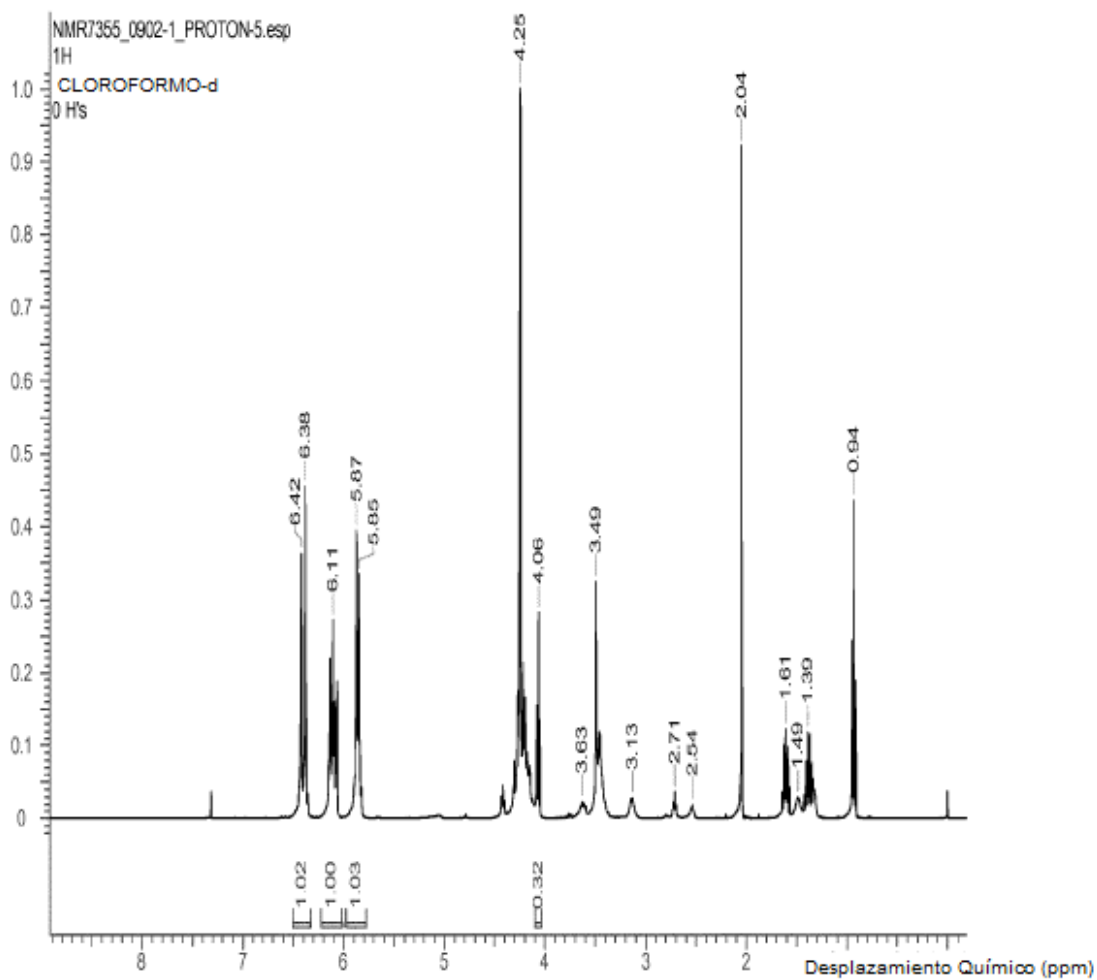


FIG. 10

