

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 435 270**

51 Int. Cl.:

C09D 175/00 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **14.09.2009 E 09778503 (4)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **14.08.2013 EP 2334742**

54 Título: **Composiciones endurecibles para el revestimiento de materiales compuestos**

30 Prioridad:

15.09.2008 DE 102008047359

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

17.12.2013

73 Titular/es:

**BASF COATINGS GMBH (100.0%)
Glasuritstrasse 1
48165 Münster, DE**

72 Inventor/es:

**DORNBUSCH, MICHAEL;
NARJES, HENDRIK y
AUSTERMANN, DORIS**

74 Agente/Representante:

AZNÁREZ URBIETA, Pablo

ES 2 435 270 T3

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

DESCRIPCIÓN

Composiciones endurecibles para el revestimiento de materiales compuestos.

5 La presente invención se refiere a la utilización de composiciones endurecibles a temperaturas inferiores a 40°C, a un procedimiento para el revestimiento de materiales compuestos de fibra y plástico, a materiales compuestos de fibra y plástico revestidos, a una composición endurecible y a su preparación, a lacados y lacados multicapa que contienen estas composiciones y a un sistema modular para la preparación de estas composiciones.

10 Un material compuesto es un material formado por dos o más materiales unidos. Entre los materiales compuestos se incluyen aquellos compuestos de fibra y plástico (MCFP), también denominados plásticos compuestos de fibras o plásticos reforzados con fibra, que se componen de fibras de refuerzo y una matriz plástica. Como fibras de refuerzo pueden utilizarse, por ejemplo, fibra de carbono, de vidrio o de aramida. Correspondientemente, los materiales compuestos de fibra y plástico se denominan plásticos reforzados con fibra de carbono (PRFC), plásticos reforzados con fibra de vidrio (PRFV) y plásticos reforzados con fibra de aramida (PRFA).

15 En la construcción aeronáutica y aeroespacial se están sustituyendo los metales ligeros, como el aluminio, por estos materiales compuestos de fibra y plástico. La ventaja de estos materiales es su menor peso en relación con el metal ligero y el acero y su gran rigidez y resistencia específica.

20 Las exigencias planteadas a las lacas para aviones son particularmente elevadas. Así, los requisitos relativos a la seguridad son mucho mayores que, por ejemplo, en el campo de los automóviles. Además, deben proteger el sustrato durante varias décadas, a menudo superar condiciones ambientales cambiantes, por ejemplo fluctuaciones extremas de presión y temperatura, y cargas elevadas de rayos UV, así como satisfacer necesidades estéticas, como alto brillo y buena nivelación. Al mismo tiempo, la superficie exterior entra en contacto no sólo con diversos combustibles y materiales auxiliares, por ejemplo queroseno y aceites, sino también con anticongelantes, debiendo ser debidamente protegida mediante lacado. Los revestimientos también deben adherirse perfectamente al sustrato.

25 Especialmente en caso de los materiales compuestos de fibra y plástico (MCFP), que presentan una gran resistencia eléctrica, se plantean además otras exigencias a la superficie para conseguir una mejor derivación del exceso de carga eléctrica, por ejemplo para repartir la energía después de la descarga de un rayo. Por consiguiente, un lacado de avión aplicado sobre un MCFP debería incluir al menos un revestimiento que reduzca la resistencia superficial y permita la derivación electrostática. Esto puede conseguirse por ejemplo mediante un revestimiento antiestático.

30 En la construcción de aviones existen estándares mínimos nacionales e internacionales para los lacados. Por ejemplo, la resistencia superficial debería ser habitualmente de aproximadamente 10^6 ohmios.

35 La resistencia superficial (también denominada resistencia de escape) da una idea sobre el estado de aislamiento de la superficie de un revestimiento o la tendencia del dieléctrico a formar una capa superficial conductora. La resistencia superficial puede variar debido a influencias externas, como humedad, ácidos, etc. Para determinarla puede emplearse por ejemplo un electrodo de lengüeta (Römpf Lexikon Lacke und Farben, editorial Georg Thieme, Stuttgart 1998, ISBN 3-13-776001-1, palabra clave "Oberflächenwiderstand" (resistencia superficial)).

40 En la construcción de aviones es habitual pre-tratar un sustrato metálico para eliminar por completo las impurezas. En cambio, normalmente los MCFP no se someten a estos pre-tratamientos. En particular, se prescinde de pre-tratamientos químicos, por ejemplo con disolventes orgánicos, para impedir que el material se hinche. Únicamente se consideran métodos físicos, por ejemplo la descarga de efecto corona. Los MCFP se suelen revestir con una imprimación *in-mold* (en molde), para luego dotarlos de un agente de carga como revestimiento base. Entonces se aplica un lacado cubriente. El lacado cubriente comprende una laca base y una laca transparente. Dependiendo de los requisitos y los deseos del cliente, puede prescindirse también de la imprimación *in-mold* y de partes del lacado cubriente. En la construcción de aviones nuevos ya es frecuente lacar parcialmente las piezas individuales. Tras el

45 montaje final, primero se realizan vuelos de prueba antes de aplicar el lacado final, que en la mayoría de los casos es una laca cubriente. El lacado – tanto en la construcción de aviones nuevos como en la reparación – no puede endurecerse por medios térmicos debido a las propiedades del sustrato. Las temperaturas de fusión o de transición vítrea pueden oscilar alrededor de aproximadamente 70°C. Tampoco es posible el endurecimiento térmico debido a las dimensiones de un avión completamente montado o de sus partes individuales.

50 En el documento US 4.155.896 se da a conocer una composición de revestimiento antiestática no acuosa para aviones. Esta composición es adecuada para revestir sustratos de aluminio.

El documento WO2008/08555 describe composiciones de revestimiento de derivación eléctrica para aviones que se aplican sobre agentes de carga comerciales que impiden la formación de hielo.

En la solicitud de patente DE19948821 se describen hidroimpresiones con conductividad eléctrica para plásticos, incluidos plásticos reforzados con fibras. Sin embargo, estos plásticos no se emplean en la construcción de aviones ni en aplicaciones aeroespaciales.

5 Sin embargo, entretanto se busca cada vez más disminuir la proporción de disolventes y poner a disposición sistemas de laca acuosos.

La presente invención tiene el objetivo de satisfacer las exigencias arriba descritas planteadas a los agentes de carga en el campo de la aeronáutica y aplicaciones aeroespaciales. Se pretende proporcionar una composición acuosa que, como agente de carga, satisfaga las elevadas exigencias planteadas a los lacados para aviones y al mismo tiempo sirva como revestimiento antiestático. La composición debe endurecerse a temperaturas inferiores a 10 40°C y permitir una buena adherencia, tanto directamente sobre los materiales compuestos de fibra y plástico como sobre aquellos compuestos de fibra y plástico revestidos con impresiones *in-mold*. Además, el agente de carga debe demostrar una buena nivelación y ser aplicable con un gran espesor de capa.

15 Sorprendentemente se ha descubierto la utilización de composiciones endurecibles a temperaturas inferiores a 40°C como agentes de carga para el revestimiento de materiales compuestos de fibra y plástico ("composiciones a utilizar según la invención"). En consecuencia, se describe la utilización de composiciones endurecibles a temperaturas inferiores a 40°C como agentes de carga para el revestimiento de materiales compuestos de fibra y plástico, composiciones que contienen

- 20 a) un 1 - 50% en masa de al menos un ligante hidroxifuncional seleccionado del grupo consistente en poli(met)acrilatos, poliésteres y poliuretanos,
- b)
 - 25 i. un 0,01 - 25% en masa de al menos un pigmento conductor eléctrico seleccionado del grupo consistente en hollines conductores, grafeno, fullerenos, sulfato de bario conductor, pigmentos nacarados dopados y pigmentos metálicos, o
 - ii. un 0,001 - 5% en masa de al menos un pigmento conductor eléctrico seleccionado entre nanopartículas y polímeros conductores,
- c) un 5 - 80% en masa de al menos un pigmento no conductor,
- d) un 0,001 - 25% en masa de al menos un compuesto seleccionado del grupo consistente en poliéteres, oligoéteres, polisiloxanos y etinolos alifáticos como agentes de nivelación,
- 30 e) un 0,05 - 20% en masa de al menos un isocianato no bloqueado y
- f) un 10 - 60% en masa de agua,
- g) un 0 - 20% en masa de disolventes orgánicos,

donde los porcentajes son con respecto a la masa total de la composición.

35 Resultó particularmente sorprendente que hubiesen de estar contenidos como mínimo un pigmento conductor eléctrico y como mínimo un pigmento no conductor.

Los componentes "a" a "g" son en cada caso diferentes entre sí.

40 La composición a utilizar según la invención es una laca de dos componentes. Las lacas de dos componentes son sustancias de revestimiento donde la reacción química que conduce al endurecimiento se inicia mezclando dos componentes (laca madre y endurecedor). En las lacas bi-componente, las lacas madre son aquel componente que contiene ingredientes sin endurecedores (Römpf Lexikon Lacke und Farben, editorial Georg Thieme, Stuttgart 1998, ISBN 3-13-776001-1, palabras clave "Zweikomponenten-Lacke", "Stammlack" (lacas de dos componentes, laca madre)).

45 Resultan ventajosas las composiciones a utilizar según la invención que se endurecen a temperaturas inferiores a 35°C, preferentemente inferiores a 30°C, en especial inferiores a 25°C y en particular a entre 18 y 23°C. Estas composiciones también pueden endurecerse adicionalmente con radiación actínica. Por radiación actínica debe entenderse una radiación electromagnética, como infrarrojo cercano (IRC), luz visible, radiación UV y radiación X, en particular radiación UV, o radiación corpuscular, como radiación electrónica.

50 El espesor de capa en seco de las composiciones a utilizar según la invención está ventajosamente entre 40 y 120 µm. Normalmente, el espesor de capa en seco está entre 40 y 80 µm, por ejemplo entre 50 y 70 µm. Sin embargo, las composiciones a utilizar según la invención pueden aplicarse también con mayores espesores de capa en seco, de hasta 100 o 120 µm.

La composición a utilizar sirve preferentemente al mismo tiempo de revestimiento antiestático para los MCFP.

Preferentemente, la composición a utilizar según la invención tiene una resistencia superficial de 10^2 a 10^8 ohmios, en especial de 10^4 a 10^7 ohmios y con especial preferencia de 10^5 a $5 \cdot 10^6$ ohmios.

5 Para medir la resistencia superficial, sobre la superficie de un cuerpo sólido (pieza de ensayo) se colocan dos electrodos a los que se aplica una tensión. A partir de la corriente que ahora fluye a lo largo de la superficie se calcula la resistencia superficial. La resistencia superficial puede medirse por ejemplo con el aparato de medida de alta resistencia HM 307D con jaula de Faraday y electrodos de corona circular de la firma Fetronic GmbH, Langenfeld, Alemania.

10 Los MCFP revestidos con la composición a utilizar según la invención se emplean preferentemente en la construcción aeronáutica y/o aeroespacial. Los MCFP preferentes son plásticos reforzados con fibras de carbono (PRFC), plásticos reforzados con fibra de vidrio (PRFV) y plásticos reforzados con fibra de aramida (PRFA). Son especialmente preferentes los plásticos reforzados con fibra de carbono. Los plásticos reforzados con fibra de carbono se obtienen ventajosamente a partir de fibras sintéticas y una matriz que contiene resinas epoxi.

15 La composición a utilizar según la invención contiene un 1-50% en masa, con respecto a la masa total de la composición, de al menos un ligante hidroxifuncional. Éste se selecciona del grupo de los poli(met)acrilatos, los poliésteres y los poliuretanos. Preferentemente se emplea al menos un poli(met)acrilato y al menos un poliéster o al menos un poliuretano hidroxifuncional. Debido a la funcionalidad hidroxilo de los ligantes, éstos están libres de grupos isocianato.

La composición a utilizar según la invención contiene preferentemente un 5-25% en masa, con especial preferencia un 10-20% en masa, de ligantes hidroxifuncionales.

20 Por poli(met)acrilatos se entienden tanto poli(acrilatos) como poli(met)acrilatos.

El técnico en la materia conoce poli(met)acrilatos hidroxifuncionales, poliésteres hidroxifuncionales y poliuretanos hidroxifuncionales adecuados para revestimientos que se endurecen con poliisocianatos no bloqueados. Éstos se mencionan por ejemplo en las solicitudes de patente DE 19644615, WO2005/1106 y DE 19948821.

25 Los ligantes pueden presentar componentes reticulables por radicales que hagan posible un endurecimiento actínico adicional. Por ejemplo, como grupos funcionales de los ligantes pueden mencionarse enlaces dobles C=C. Los ligantes hidroxifuncionales están preferentemente libres de grupos endurecibles por radiación actínica.

Además, la composición a utilizar según la invención puede contener otros ligantes. Estos ligantes pueden ser o no hidroxifuncionales.

30 Ventajosamente, el ligante o la mezcla de ligantes presenta en total un índice hidroxilo, determinado por cálculo, de entre 0,1 y 50 mg KOH/g. Resultan especialmente ventajosos índices de hidroxilo entre 0,1 y 20 mg KOH/g y muy especialmente ventajosos aquellos entre 0,4 y 10 mg KOH/g. El índice hidroxilo determinado por cálculo del ligante o de los ligantes se calcula a partir de la composición monomérica.

35 Otro componente esencial de la composición a utilizar según la invención es el al menos un pigmento conductor eléctrico seleccionado del grupo consistente en hollines conductores, grafeno, fullerenos, sulfato de bario conductor, pigmentos nacarados dopados, pigmentos metálicos, nanopartículas y polímeros conductores. Son preferentes los hollines conductores, sulfato de bario conductor, pigmentos nacarados dopados y pigmentos metálicos. Son especialmente preferentes los hollines conductores. Por ejemplo, resulta adecuado Ketjenblack® de la firma Akzo Nobel.

40 Por ejemplo, en Römpp Lexikon Lacke und Druckfarben, editorial Georg Thieme, Stuttgart 1998, ISBN 3-13-776001-1, palabra clave "Leitfähige Pigmente" (pigmentos conductivos), así como en las memorias de patente EP1600484, EP1647583 y DE-A-19948821 se describen hollines conductores, sulfatos de bario conductores, pigmentos nacarados dopados y pigmentos metálicos.

Como nanopartículas resultan adecuadas, por ejemplo, los nanotubos de carbono como los descritos en el documento EP1756668.

45 Como polímeros conductores resultan adecuados, por ejemplo, los polipirroles dados a conocer en el documento JP2005154632, las polianilinas del documento EP1756668 y los polímeros catiónicos del documento US4011176.

Ventajosamente, el hollín tiene un tamaño de grano, también denominado finura de molienda, de 20 μm o menos. Resulta especialmente ventajoso un tamaño de grano de 10 μm o menos.

- 5 El tamaño de grano se determina con un grindómetro modelo Hegman 232 de la firma Erichsen GmbH & Co. KG, Hemer, Alemania. Para ello se crea una cuña líquida de la sustancia de ensayo sobre el aparato. Como sustancia de ensayo se utiliza una pasta que contiene el hollín y como mínimo un ligante y agua. Si las medidas de grano son mayores que el espesor local de la cuña, esto puede percibirse visualmente. En el límite entre la superficie perturbada y la superficie lisa del líquido se lee el espesor correspondiente de la cuña, que corresponde al tamaño de grano.
- 10 La medición se realiza cargando en los puntos más profundos de los canales del grindómetro una cantidad de muestra suficiente sin inclusiones de aire. Después se arrastra el material de forma continua hacia arriba, hacia el extremo plano, durante uno a dos segundos. Al mismo tiempo se sujeta una regla de canto agudo tanto perpendicularmente a la superficie del valor de comprobación como perpendicularmente a las acanaladuras. La evaluación debe realizarse en el plazo de 3 s después de alisar la muestra: para ello se examina la superficie de la muestra bajo un ángulo plano (20° - 30°) contra una fuente de luz, en ángulo recto con respecto a las acanaladuras. Se determina el punto a partir del cual pueden verse partículas amontonadas o sus marcas de arrastre. Como tamaño de grano se define la profundidad correspondiente de las acanaladuras en dicho punto.
- 15 El contenido en pigmentos conductores eléctricos puede variar ampliamente y constituye un 0,01 - 25% en masa, con respecto a la masa total de la composición, de hollines conductores, grafeno, fullerenos, sulfato de bario conductor, pigmentos nacarados dopados y pigmentos metálicos. Preferentemente, su proporción es de un 0,01 a un 5% en masa.
- 20 El contenido en nanopartículas y polímeros conductores es de un 0,001 - 5% en masa, con respecto a la masa total de la composición. Preferentemente, entre un 0,005 y un 1% en masa.
- Los pigmentos también pueden incorporarse a la composición a utilizar según la invención a través de pastas de pigmento.
- 25 La composición a utilizar según la invención contiene además un 5 - 80% en masa, con respecto a la masa total de la composición, de al menos un pigmento no conductor. Como ejemplos de pigmentos adecuados pueden mencionarse: rutilo (dióxido de titanio), cal, dióxido de silicio, talco y ácido silícico. Ventajosamente, como pigmento no conductor se emplea rutilo. El rutilo tiene preferentemente un tamaño de partícula inferior a 40 µm, en especial inferior a 35 µm y con especial preferencia inferior a 30 µm. El tamaño de partícula se determina mediante un tamiz metálico. Para ello, el pigmento no conductor se deposita sobre un tamiz metálico de tamaño determinado. La fracción tamizada tiene un tamaño de partícula es igual o inferior a la abertura de malla del tamiz.
- 30 Otros pigmentos no conductores son, por ejemplo, pigmentos orgánicos o inorgánicos, así como componentes de carga como sulfato de calcio, sulfato de bario no conductor, silicatos como talco, bentonita o caolín, ácidos silícicos, óxidos como hidróxido de aluminio o hidróxido de magnesio, cargas orgánicas como fibras textiles, fibras de celulosa, fibras de polietileno o polvo de madera, óxido de hierro, fosfato de cinc o silicato de plomo.
- 35 La composición a utilizar según la invención contiene preferentemente entre un 10 y un 50% en masa de pigmentos no conductores.
- Una forma de realización preferente de la invención contiene al menos un hollín como pigmento conductor eléctrico y al menos rutilo como pigmento no conductor.
- 40 La composición a utilizar según la invención contiene además al menos un compuesto seleccionado del grupo consistente en poliéteres, oligoéteres, polisiloxanos y etinoles alifáticos como agentes de nivelación. Los agentes de nivelación son sustancias que, reduciendo la viscosidad y/o la tensión superficial, contribuyen a que las lacas húmedas formen películas de extensión plana (Römpp Lexikon Lacke und Druckfarben, editorial Georg Thieme, Stuttgart 1998, ISBN 3-13-776001-1, palabra clave "Verlauf(hilfs)mittel" (agentes (auxiliares) de nivelación)). Son especialmente preferentes los polisiloxanos. La composición contiene un 0,001 - 25% en masa de los agentes de nivelación mencionados, con respecto a la masa total de la composición. Preferentemente contiene un 0,001 - 25% en masa y con mayor preferencia un 0,001 - 5% en masa.
- 45 La composición a utilizar según la invención contiene además un 0,05 - 20% en masa, con respecto a la masa total de la composición, de al menos un poliisocianato no bloqueado. Estos poliisocianatos no bloqueados actúan como endurecedores. Los endurecedores son los componentes de la laca bi-componente que, una vez mezclados con la laca madre, provocan una reticulación química (Römpp Lexikon Lacke und Farben, editorial Georg Thieme, Stuttgart 1998, ISBN 3-13-776001-1, palabra clave "Härter" (endurecedores)).
- 50 Por poliisocianatos no bloqueados se entienden aquellos poliisocianatos que incluyen como mínimo dos grupos NCO libres. Preferentemente, los poliisocianatos no bloqueados están libres de grupos NCO bloqueados.

- 5 Como poliisocianatos no bloqueados entran en consideración, en principio, todos los poliisocianatos y aductos de poliisocianatos alifáticos, cicloalifáticos, alifático-cicloalifáticos, aromáticos, alifático-aromáticos y/o cicloalifático-aromáticos usuales y conocidos empleados en el campo de las lacas, denominados también poliisocianatos para laca. Como poliisocianatos resultan especialmente adecuados, además de los diisocianatos, en particular, oligómeros y/o polímeros de diisocianatos.
- Como oligómeros y polímeros pueden utilizarse poliisocianatos de alta funcionalidad, con una funcionalidad estadística media entre 2,5 y 6, especialmente entre 2,5 y 5.
- 10 Como ejemplos de poliisocianatos de funcionalidad superior adecuados pueden mencionarse prepolímeros de poliuretano con contenido en grupos isocianato, que pueden prepararse mediante reacción de polioles con un exceso de diisocianatos y preferentemente tienen baja viscosidad. También pueden utilizarse poliisocianatos con grupos isocianurato, biuret, alofanato, iminooxadiazindiona, uretano, urea, carbodiimida y/o uretdiona. Los poliisocianatos que incluyen grupos uretano se obtienen, por ejemplo, haciendo reaccionar una parte de los grupos isocianato con polioles, por ejemplo con trimetilolpropano y glicerina. Preferentemente se utilizan los diisocianatos descritos a continuación en detalle, o sus oligómeros o polímeros.
- 15 Con especial preferencia se emplean mezclas de aductos de poliisocianatos que presentan grupos uretdiona y/o grupos isocianurato y/o grupos alofanato basados en diisocianato de hexametileno, como aquellos que se obtienen por oligomerización catalítica de diisocianato de hexametileno utilizando catalizadores adecuados, y basados en diisocianato de isoforona.
- 20 Como ejemplos de diisocianatos adecuados pueden mencionarse: diisocianato de isoforona (IPDI; = 5-isocianato-1-isocianatometil-1,3,3-trimetilciclohexano), 5-isocianato-1-(2-isocianatoet-1-il)-1,3,3-trimetilciclohexano, 5-isocianato-1-(3-isocianatoprop-1-il)-1,3,3-trimetilciclohexano, 5-isocianato-(4-isocianatobut-1-il)-1,3,3-trimetilciclohexano, 1-isocianato-2-(3-isocianatoprop-1-il)ciclohexano, 1-isocianato-2-(3-isocianatoet-1-il)ciclohexano, 1-isocianato-2-(4-isocianatobut-1-il)-ciclohexano, 1,2-diisocianatociclobutano, 1,3-diisocianatociclobutano, 1,2-diisocianatociclopentano, 1,3-diisocianatociclopentano, 1,2-diisocianato-ciclohexano, 1,3-diisocianatociclohexano, 1,4-diisocianatociclohexano, 2,4'-diisocianato de dicitlohexilmetano, 4,4'-diisocianato de dicitlohexilmetano, 4,4'-diisocianato de dicitlohexilmetano líquido con un contenido trans/trans de hasta un 30% en masa, preferentemente un 25% en masa y especialmente un 20% en masa, que puede obtenerse por fosgenación de mezclas isoméricas de bis(4-aminociclohexil)metano o por cristalización fraccionada de un bis(4-isocianatociclohexil)metano comercial según las memorias de patente DE-A-4414032, GB-A-1220717, DE-A-1618795 o DE-A-1793785; diisocianato de trimetileno, diisocianato de tetrametileno, diisocianato de pentametileno, diisocianato de hexametileno (HDI), diisocianato de etiletileno, diisocianato de trimetilhexano, diisocianato de heptametileno o diisocianatos derivados de ácidos grasos diméricos, como los vendidos bajo la denominación comercial DDI 1410 por la firma Henkel y los descritos en las memorias de patente WO 97/49745 y WO 97/49747, en particular 2-heptil-3,4-bis(9-isocianatononil)-1-pentilciclohexano, 1,2-, 1,4- o 1,3-bis(isocianatometil)ciclohexano, 1,2-, 1,4- o 1,3-bis(2-isocianatoet-1-il)ciclohexano, 1,3-bis(3-isocianatoprop-1-il)ciclohexano o 1,2-, 1,4- o 1,3-bis(4-isocianatobut-1-il)ciclohexano, diisocianato de m-tetrametilxilileno (=1,3-bis-(2-isocianatoprop-2-il)benzeno) o diisocianato de toluileno.
- 30 Los diisocianatos especialmente preferentes son diisocianato de hexametileno y diisocianato de isoforona.
- Como poliisocianatos no bloqueados se utilizan preferentemente mezclas de diisocianatos, así como sus oligómeros y polímeros. Se emplean como poliisocianatos no bloqueados especialmente diisocianato de hexametileno, diisocianato de isoforona y sus oligómeros y polímeros.
- 40 La relación cuantitativa entre el componente ligante y el componente de poliisocianato se elige de manera que el número de grupos OH está en una proporción molar de 1:0,5 a 1:3, preferentemente de 1:1 a 1:2, con respecto al número de grupos NCO no bloqueados reactivos.
- 45 La composición a utilizar según la invención puede contener otros endurecedores diferentes de los poliisocianatos no bloqueados. También puede contener siloxanos oligoméricos como endurecedores. Sin embargo, es preferible que no contenga siloxanos oligoméricos como endurecedores.
- La composición a utilizar según la invención contiene además un 10 - 60% en masa de agua, con respecto a la masa total de la composición. La composición a utilizar según la invención contiene preferentemente un 20 - 40% en masa y con especial preferencia un 30 - 40% en masa.
- 50 Como componente adicional, la composición a utilizar según la invención puede contener como mínimo un disolvente orgánico. En el marco de esta invención, disolvente se refiere a líquidos orgánicos capaces de disolver otras sustancias gaseosas, líquidas o sólidas. Estos disolventes pueden ser inertes con respecto a los demás componentes de la composición a utilizar o pueden actuar de diluyentes que, en la formación de película, pasen a

formar parte del ligante por una reacción química (denominados diluyentes reactivos). Preferentemente se emplean disolventes inertes con relación a los demás componentes de la composición.

Como ejemplos de disolventes orgánicos adecuados pueden mencionarse hidrocarburos aromáticos, alifáticos o cicloalifáticos, alcoholes alifáticos, cetonas alifáticas y aminas alifáticas.

- 5 La composición a utilizar según la invención contiene un 0 - 20% en masa de disolventes orgánicos, con respecto a la masa total de la composición. La composición contiene preferentemente un 1 - 12% en masa de disolventes orgánicos y con muy especial preferencia un 2 - 10% en masa.

La composición a utilizar según la invención puede contener además distintos aditivos, además de los componentes "a" a "g" arriba mencionados. Ejemplos de aditivos adecuados son:

- 10
- dispersantes;
 - captadores de radicales;
 - inhibidores orgánicos de la corrosión;
 - catalizadores para la reticulación, por ejemplo sales inorgánicas y orgánicas y complejos de estaño, plomo,
 - 15 antimonio, bismuto, hierro o manganeso, preferentemente sales orgánicas y complejos de bismuto y de estaño, en particular lactato de bismuto, etilhexanoato de bismuto o dimetilolpropionato de bismuto, óxido de dibutilestaño o dilaurato de dibutilestaño;
 - lubricantes;
 - inhibidores de polimerización;
 - 20 - antiespumantes;
 - emulsionantes, en particular emulsionantes no iónicos, por ejemplo alcoholes y polioles alcoxilados, fenoles y alquifenoles, o emulsionantes aniónicos, por ejemplo sales alcalinas o sales de amonio de ácidos alcanóicos, alcanosulfónicos, y ácidos sulfónicos de alcoholes y polioles alcoxilados, fenoles y alquifenoles;
 - humectantes;
 - 25 - agentes auxiliares filmógenos, por ejemplo derivados de celulosa;
 - agentes ignífugos;
 - agentes contra la formación de cráteres;
 - aditivos para el control de la reología.

- 30 En el manual "Lackadditive" de Johan Bieleman, Wiley-VCH, Weinheim, Nueva York, 1998, se describen otros ejemplos de aditivos de laca adecuados.

La composición a utilizar según la invención contiene preferentemente dispersantes y agentes auxiliares filmógenos.

La composición a utilizar según la invención puede prepararse a partir de un sistema modular que contiene

- 35
- a. un módulo ligante, que contiene
 - i. todos los ligantes y
 - ii. agua y
 - b. un módulo endurecedor, que contiene
 - iii. todos los isocianatos no bloqueados
 - 40 iv. en caso dado todos los demás endurecedores y
 - v. agua y/o disolventes orgánicos.

- 45 Los demás componentes de la composición a utilizar según la invención pueden estar contenidos en el módulo ligante, en el módulo endurecedor o en ambos módulos. Los demás componentes pueden también estar repartidos en otros módulos. Los disolventes orgánicos también pueden estar contenidos total o parcialmente en el módulo ligante.

Otro objeto de la invención es un procedimiento para el revestimiento de materiales compuestos de fibra y plástico como sustratos para la construcción aeronáutica o aeroespacial. Este procedimiento se realiza aplicando en orden sobre el sustrato

- 50
- a. en caso dado una imprimación *in-mold*,
 - b. al menos una composición a utilizar según la invención y
 - c. al menos una laca cubriente, compuesta por
 - i. como mínimo una laca base y/o
 - ii. como mínimo una laca transparente,

- 55 endureciéndose completamente la composición a utilizar según la invención y aplicándose y endureciéndose a continuación la laca cubriente o aplicándose la laca cubriente antes del endurecimiento completo de la composición

a utilizar según la invención y endureciéndose por completo las capas b y c juntas. Es preferible que primero se endurezca por completo la composición a utilizar según la invención.

5 El sustrato no se somete a un pre-tratamiento químico, como es habitual en los sustratos de aluminio. Sin embargo, puede someterse a un pre-tratamiento físico. No obstante, puede aplicarse sobre el sustrato una imprimación *in-mold* como primera capa, lo cual es preferente. Las imprimaciones *in-mold* sirven como soporte adherente para el resto del lacado y para igualar la en general áspera superficie de los sustratos compuestos. Pueden prepararse imprimaciones *in-mold* adecuadas a base de epóxido o a base de poli(met)acrilato endurecible por isocianato.

10 La temperatura de endurecimiento para la composición a utilizar según la invención debe elegirse de manera que no se modifiquen ni se deterioren la estructura y la conformación del sustrato. Debido a las propiedades de las composiciones, es suficiente una temperatura de endurecimiento inferior a 40°C.

Preferentemente, la composición a utilizar según la invención se aplica de manera que se obtenga un espesor de capa seca entre 40 y 120 µm. Normalmente, el espesor de capa seca oscila entre 40 y 80 µm, preferentemente entre 50 y 70 µm. Sin embargo, las composiciones a utilizar según la invención pueden aplicarse también con mayores espesores de capa seca, de hasta 100 o 120 µm.

15 La laca cubriente se compone de como mínimo una laca base, como mínimo una laca transparente o como mínimo una laca base y como mínimo una laca transparente. Si la laca cubriente se compone tanto de una laca base como de una laca transparente, primero se aplica la laca base y a continuación la laca transparente. Es posible aplicar varias capas de laca base y/o laca transparente. La laca cubriente se compone preferentemente de una laca base y una laca transparente o sólo de una laca transparente. Es preferible que la laca cubriente se componga de una laca base y una laca transparente. Con especial preferencia se aplica en cada caso una capa de laca base y laca transparente. Sin embargo, si la laca base es rica en cuerpos sólidos, es decir si se alcanza un contenido en sólidos del 70% o más (los llamados *High Solids*), preferentemente se prescinde de la laca transparente. El contenido en sólidos es el porcentaje de masa que queda como residuo al evaporar a 120°C durante 60 minutos.

25 Como lacas base o lacas transparentes pueden emplearse lacas base y lacas transparentes usuales que en su mayor parte presenten reticulación química. Las lacas preferentes se endurecen a temperaturas inferiores a 40°C, con especial preferencia inferiores a 35°C, con muy especial preferencia inferiores a 30°C y en particular inferiores a 25°C. Habitualmente se emplean sistemas de poliuretano (endurecedor de isocianato más ligante con contenido en OH).

El espesor de capa en seco del lacado cubriente está preferentemente entre 60 y 100 µm.

30 En el marco de la invención se proporcionan además materiales compuestos de fibra y plástico revestidos que se obtienen según el procedimiento de revestimiento arriba mencionado.

Además, se proporcionan composiciones que se endurecen a temperaturas inferiores a 40°C ("composiciones según la invención"). Éstas contienen los componentes:

- 35 a. un 1 - 50% en masa de una mezcla de ligantes compuesta por al menos un poli(met)acrilato hidroxifuncional y al menos otro ligante hidroxifuncional seleccionado entre poliésteres y poliuretanos,
b.
- 40 i. un 0,01 - 25% en masa de como mínimo un pigmento conductor eléctrico seleccionado del grupo consistente en hollines conductores, grafeno, fullerenos, sulfato de bario conductor, pigmentos nacarados dopados y pigmentos metálicos, o
ii. un 0,001 - 5% en masa de como mínimo un pigmento conductor eléctrico seleccionado entre nanopartículas y polímeros conductivos,
- c. un 5 - 80% en masa de al menos un pigmento no conductor,
d. un 0,001 - 25% en masa de al menos un compuesto seleccionado del grupo consistente en poliéteres,
45 oligoéteres, polisiloxanos y etinoles alifáticos, como agentes de nivelación,
e. un 0,05 - 20% en masa de al menos un isocianato no bloqueado y
f. un 10 - 60% en masa de agua,
g. un 0 - 20% en masa de disolventes orgánicos,

donde las indicaciones de % en masa son con respecto a la masa total de la composición.

50 Como ligantes pueden emplearse los ligantes ya descritos anteriormente, en las cantidades indicadas.

Las indicaciones dadas anteriormente en relación con la composición a utilizar según la invención pueden trasladarse análogamente a la composición según la invención. Así, las indicaciones relativas a las proporciones en masa y los ejemplos, en particular las formas de realización preferentes, aquellas sobre los pigmentos conductores

eléctricos, los pigmentos no conductores, los compuestos que actúan de agentes de nivelación, seleccionados del grupo consistente en poliéteres, oligoéteres, polisiloxanos y etinoles alifáticos, los isocianatos no bloqueados y otros endurecedores, el agua y los disolventes orgánicos, pueden aplicarse también análogamente a las composiciones según la invención.

5 La composición según la invención puede contener también los aditivos adicionales arriba mencionados.

La composición según la invención se endurece preferentemente a temperaturas inferiores a 35°C, con especial preferencia inferiores a 30°C, con particular preferencia inferiores a 25°C y con total preferencia entre 18 y 23°C.

Otro objeto de la invención es un procedimiento para la preparación de la composición según la invención. Éste está caracterizado porque

- 10
- a. se mezclan y trituran como mínimo un ligante de la composición según la invención, como mínimo un pigmento conductor eléctrico y agua para formar una pasta y
 - b. se mezclan con como mínimo un pigmento no conductor y como mínimo un compuesto agente de nivelación, seleccionado del grupo consistente en poliéteres, oligoéteres, polisiloxanos y etinoles alifáticos,
 - 15 para formar un componente I y, a continuación,
 - c. se mezclan con el o los poliisocianatos no bloqueados como componente II.

Otro objeto de la invención es un lacado o un lacado multicapa que contiene como mínimo una capa de laca de la composición según la invención. El lacado multicapa puede presentar además como mínimo una imprimación *in-mold* arriba descrita y/o como mínimo una laca cubriente arriba descrita. El orden de aplicación y endurecimiento de las capas es análogo al del procedimiento de revestimiento ya descrito para la composición a utilizar según la invención. La capa de laca obtenida a partir de la composición según la invención se aplica preferentemente de manera que resulte un espesor de capa seca entre 40 y 120 µm. Normalmente, el espesor de capa seca está entre 40 y 80 µm y preferentemente entre 50 y 70 µm. Sin embargo, las composiciones a utilizar según la invención pueden aplicarse también de manera que se obtengan mayores espesores de capa en seco, de hasta 100 o 120 µm.

25 La invención comprende además materiales compuestos de fibra y plástico revestidos con la composición según la invención.

Es parte integrante de la invención un sistema modular para la preparación de las composiciones según la invención. Este sistema contiene

- 30
- a. un módulo ligante, que contiene
 - i. todos los ligantes y
 - ii. agua y
 - b. un módulo endurecedor, que contiene
 - i. todos los poliisocianatos no bloqueados
 - 35 ii. en caso dado todos los demás endurecedores y
 - iii. agua y/o disolventes orgánicos.

Los demás componentes de la composición según la invención pueden estar contenidos en el módulo ligante, en el módulo endurecedor o en ambos módulos. Los demás componentes pueden también estar repartidos en otros módulos. Los disolventes orgánicos también pueden estar contenidos total o parcialmente en el módulo ligante.

40 Un sistema modular preferente para la preparación de las composiciones según la invención contiene

- a. el módulo ligante, que incluye
 - i. todos los ligantes,
 - 45 ii. como mínimo un pigmento conductor eléctrico,
 - iii. como mínimo un pigmento no conductor,
 - iv. como mínimo un agente de nivelación y
 - v. agua
- y
- b. el módulo endurecedor, que contiene
 - i. todos los poliisocianatos no bloqueados,
 - 50 ii. en caso dado todos los demás endurecedores y
 - iii. disolventes orgánicos.

A continuación se continúa explicando la invención con referencia a algunos ejemplos.

55

Ejemplos

1. Preparación de un agente de carga

5 **1a. Pasta**

10 En un recipiente agitador adecuado se dispusieron uno tras otro, lentamente, a temperatura ambiente (21°C) y bajo agitación, los componentes indicados en la tabla siguiente, homogeneizándose (aprox. 1.250-1.500 rpm). El material se disolvió durante aprox. 15 minutos a 3.000 rpm. A continuación, este material se trituró con un molino de bolas durante aprox. 2 horas, hasta obtener un tamaño de grano < 10 µm.

Partes (masa)	Sustancia
18,56	ligante con contenido en grupos hidroxilo
0,17	dispersante comercial para ambientes acuosos
0,65	hollín conductor comercial
3,98	Agua

1b. Completamiento

15 En un recipiente agitador adecuado se reunieron y homogeneizaron bajo agitación las sustancias de la tabla siguiente.

Partes (masa)	Función
23,36	pasta 1a
66,90	pasta de rutilo molida con un poliéster con contenido en hidroxilo y un poliuretano con contenido en hidroxilo
5,03	disolventes orgánicos
0,57	dispersante comercial basado en poliéter
0,25	antiespumante comercial basado en polisiloxano
0,98	dispersante comercial basado en siloxano modificado con poliéter
2,91	Agua

La mezcla 1b tiene un índice de hidroxilo, determinado por cálculo, de 0,5 mg KOH/g.

20 **1c. Endurecedor**

En un recipiente agitador adecuado se reunieron y homogeneizaron bajo agitación los materiales de partida de la tabla siguiente.

Partes (masa)	Material de partida
32,25	polímero de IPDI
0,23	IPDI
0,1	HDI
32,4	polímero de HDI
35	disolventes orgánicos

25 **2. Aplicación**

La laca según el ensayo 1b se añade al endurecedor 1c en una proporción en masa de 100:5, se manera que se obtiene una proporción grupos OH:grupos NCO de 1:1,46.

30 Con una pistola pulverizadora (Devilbiss GFG-Fließbecher-Spritzpistole) se aplicó el agente de carga a un espesor de capa en húmedo de 60 µm sobre un carbono reforzado con fibra de carbono cuya matriz contenía resinas epoxi, obteniéndose un espesor de capa seca de 55 µm. Después de 4 horas a 25°C se midió, con un aparato de medición de alta resistencia (electrodos de corona circular, jaula de Faraday, aparato de medición de alta resistencia HM 35 307D de la firma Fetronic GmbH), una resistencia superficial de 10⁶ ohmios.

REIVINDICACIONES

- 5 1. Utilización de una composición endurecible a temperaturas inferiores a 40°C, que contiene
- 10 a. un 1 - 50% en masa de al menos un ligante hidroxifuncional seleccionado del grupo consistente en poli(met)acrilatos, poliésteres y poliuretanos,
- b.
- 15 i. un 0,01 - 25% en masa de al menos un pigmento conductor eléctrico seleccionado del grupo consistente en hollines conductores, grafeno, fullerenos, sulfato de bario conductor, pigmentos nacarados dopados y pigmentos metálicos, o
- 10 ii. un 0,001 - 5% en masa de al menos un pigmento conductor eléctrico seleccionado entre nanopartículas y polímeros conductores,
- c. un 5 - 80% en masa de como mínimo un pigmento no conductor,
- 15 d. un 0,001 - 25% en masa de como mínimo un compuesto seleccionado del grupo consistente en poliéteres, oligoéteres, polisiloxanos y etinolos alifáticos, como agentes de nivelación,
- e. un 0,05 - 20% en masa de como mínimo un poliisocianato no bloqueado,
- f. un 10 - 60% en masa de agua y
- 20 g. un 0 - 20% en masa de disolventes orgánicos,
- donde las indicaciones de % en masa son con respecto a la masa total de la composición,
- como agente de carga para el revestimiento de materiales compuestos de fibra y plástico.
2. Utilización según la reivindicación 1, caracterizada porque el agente de carga sirve para el revestimiento antiestático de materiales compuestos.
- 25 3. Utilización según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizada porque el revestimiento tiene una resistencia superficial entre 10^2 y 10^8 ohmios.
4. Utilización según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizada porque los materiales compuestos de fibra y plástico se emplean en la construcción aeronáutica y/o aeroespacial.
5. Utilización según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizada porque están contenidos otros ligantes.
- 30 6. Utilización según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizada porque el pigmento no conductor se selecciona del grupo consistente en dióxido de titanio, cal, dióxido de silicio, talco y ácidos silícicos.
- 35 7. Utilización según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizada porque como pigmento conductor eléctrico está contenido como mínimo un hollín y como pigmento no conductor como mínimo dióxido de titanio.
8. Utilización según la reivindicación 7, caracterizada porque el hollín presenta un tamaño de grano de 20 μm o menos.
- 40 9. Utilización según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizada porque el disolvente orgánico se selecciona del grupo consistente en hidrocarburos aromáticos, hidrocarburos alifáticos, hidrocarburos cicloalifáticos, alcoholes alifáticos, cetonas alifáticas y aminas alifáticas.
10. Utilización según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizada porque la composición puede prepararse a partir de un sistema modular, que contiene
- 45 a. un módulo ligante, que contiene
- i. todos los ligantes y
- ii. agua y
- b. un módulo endurecedor, que contiene
- 50 i. todos los poliisocianatos no bloqueados
- ii. en caso dado todos los demás endurecedores y
- iii. agua y/o disolventes orgánicos.
11. Procedimiento para el revestimiento de materiales compuestos de fibra y plástico para la construcción aeronáutica o aeroespacial, que comprende, por este orden,

- 5 a. en caso dado aplicar una imprimación *in-mold*,
 b. aplicar como mínimo una composición según cualquiera de las reivindicaciones anteriores,
 c. como mínimo una laca cubriente, compuesta por
 i. como mínimo una laca base y/o
 ii. como mínimo una laca transparente,
 endureciéndose completamente la composición y aplicándose y endureciéndose a continuación la laca
 cubriente
 o
 10 aplicándose la laca cubriente antes del endurecimiento completo de la composición y endureciéndose por
 completo las capas b y c juntas.
12. Materiales compuestos de fibra y plástico revestidos obtenibles según el procedimiento de revestimiento de
 la reivindicación 11.
13. Composición, que contiene
 15 a. un 1 - 50% en masa de una mezcla de ligantes compuesta por como mínimo un poli(met)acrilato
 hidroxifuncional y como mínimo otro ligante hidroxifuncional seleccionado entre poliésteres y
 poliuretanos,
 b.
 20 i. un 0,01 - 25% en masa de como mínimo un pigmento conductor eléctrico seleccionado
 del grupo consistente en hollines conductores, grafeno, fullerenos, sulfato de bario
 conductor, pigmentos nacarados dopados y pigmentos metálicos, o
 ii. un 0,001 - 5% en masa de como mínimo un pigmento conductor eléctrico seleccionado
 entre nanopartículas y polímeros conductores,
 25 c. un 5 - 80% en masa de como mínimo un pigmento no conductor,
 d. un 0,001 - 25% en masa de como mínimo un compuesto seleccionado del grupo consistente en
 poliésteres, oligoéteres, polisiloxanos y etinolos alifáticos, como agente de nivelación,
 e. un 0,05 - 20% en masa de como mínimo un poliisocianato no bloqueado y
 f. un 10 - 60% en masa de agua,
 30 g. un 0 - 20% en masa de disolventes orgánicos,
- donde las indicaciones de % en masa son con respecto a la masa total de la composición, y
 endureciéndose la composición a temperaturas inferiores a 40°C.
14. Composición según la reivindicación 13, caracterizada porque el hollín conductor presenta un tamaño de
 grano de 10 µm o menos.
- 35 15. Procedimiento para la preparación de una composición según la reivindicación 13 o 14, caracterizado
 porque
 a. se mezclan y se trituran como mínimo un ligante, como mínimo un pigmento conductor eléctrico
 40 y agua para formar una pasta y
 b. se mezclan con como mínimo un pigmento no conductor y como mínimo un compuesto como
 agente de nivelación, seleccionado del grupo consistente en poliésteres, oligoéteres, polisiloxanos y
 etinolos alifáticos, para formar un componente I y a continuación
 c. se mezclan con el o los poliisocianatos no bloqueados como componente II.
- 45 16. Lacado o lacado multicapa que contiene como mínimo un revestimiento compuesto por una composición
 según una de las reivindicaciones 13 a 14.
17. Lacado o lacado multicapa según la reivindicación 16, caracterizado porque el revestimiento compuesto por
 la composición tiene un espesor de capa en seco entre 40 y 120 µm.
18. Materiales compuestos de fibra y plástico revestidos, que están revestidos con la composición según la
 reivindicación 13 o 14.
- 50 19. Sistema modular para la preparación de composiciones según una de las reivindicaciones 13 a 14, que
 contiene como mínimo
 a. un módulo ligante, que contiene
 55 i. todos los ligantes y
 ii. agua y

- b. un módulo endurecedor, que contiene
 - i. todos los poliisocianatos no bloqueados
 - ii. en caso dado endurecedores que no son poliisocianatos no bloqueados y
 - iii. agua y/o disolventes orgánicos.

5 **20.** Sistema modular según la reivindicación 19, caracterizado porque

- a. el módulo ligante contiene
 - i. todos los ligantes,
 - ii. como mínimo un pigmento conductor eléctrico,
 - 10 iii. como mínimo un pigmento no conductor,
 - iv. como mínimo un agente de nivelación y
 - v. agua

y

- 15 b. el módulo endurecedor contiene
 - i. todos los poliisocianatos no bloqueados
 - ii. en caso dado todos los demás endurecedores y
 - iii. disolventes orgánicos.