

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 555 280**

51 Int. Cl.:

**C08G 18/80** (2006.01)

**B32B 17/10** (2006.01)

**C03C 17/32** (2006.01)

**H05B 3/74** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **03.08.2011 E 11746210 (1)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **30.09.2015 EP 2614099**

54 Título: **Revestimiento a base de poliuretano para áreas de visualización**

30 Prioridad:

**11.09.2010 DE 102010045149**

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

**30.12.2015**

73 Titular/es:

**SCHOTT AG (50.0%)  
Hattenbergstrasse 10  
55122 Mainz, DE y  
COVESTRO DEUTSCHLAND AG (50.0%)**

72 Inventor/es:

**STRIEGLER, HARALD y  
GERHARTZ-QUIRIN, BERNADETTE**

74 Agente/Representante:

**LEHMANN NOVO, María Isabel**

Observaciones :

**Véase nota informativa (Remarks) en el folleto original publicado por la Oficina Europea de Patentes**

**ES 2 555 280 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**

Revestimiento a base de poliuretano para áreas de visualización

La invención se refiere a un revestimiento de poliuretano con baja transmisión en el intervalo de longitudes de onda de luz visible para áreas de visualización sobre cuerpos moldeados de vidrio, vitrocerámica o material sintético, en especial para áreas de visualización de superficies de cocción o paneles de mando de aparatos domésticos.

Los revestimientos para áreas de visualización ("capas de visualización") a base de sistemas aglutinantes orgánicos son conocidos desde hace bastante tiempo. En superficies de cocción constituidas por cerámica de vidrio teñidas, granuladas por el lado inferior (por ejemplo CERAN HIGHTRANS®), éstos sirven para nivelar el lado inferior granulado en el área de visualización para que las fuentes lumínicas (lámparas incandescentes, LEDs, etc) iluminen con claridad a través de la vitrocerámica. Los indicadores sirven, por ejemplo, para avisar del calor aún presente en la superficie de cocción (los denominados indicadores de calor residual).

La altura de los nudos asciende habitualmente a 0,1-0,3 mm, su distancia se sitúa en 1-5 mm, y por regla general están dispuestos en desalineación entre sí. A través de los nudos se aumenta la estabilidad mecánica (resistencia al choque y a la flexión) de la placa vitrocerámica, y se reduce el contacto con la base de ceramización (véase el documento WO 2003 086 019 A1).

En el documento DE 41 04 983 C1 se describen, a modo de ejemplo, visores constituidos por placas granuladas. Las pendientes de nudos de una placa de vidrio o vitrocerámica se rellenan con una resina sintética endurecible, mediante lo cual se obtiene un lado inferior de placa liso, plano, que posibilita una transparencia máxima. Como resinas sintéticas, además de resinas de epóxido y resinas de silicona, también se citan resinas de poliuretano. Estas resinas sintéticas también se pueden teñir para conseguir efectos ópticos especiales. Correspondientemente a la altura de nudos, el grosor de la capa de resina sintética asciende a 0,01-1 mm.

En el documento DE 41 04 983 C1 no se citan condiciones para el endurecimiento de las resinas sintéticas, de modo que el especialista seleccionaría por motivos económicos sistemas de resina sintética autoendurecibles (por ejemplo sistemas de dos componentes reticulantes por vía química a temperatura ambiente, así como sistemas reticulantes por medio de aire o humedad).

En el documento DE 44 24 847 B4 se cita un perfeccionamiento de la DE 41 04 983 C1. Según el mismo, sobre las mismas resinas sintéticas endurecibles (entre otras también resinas de poliuretano) se aplica una máscara de material sintético con inscripciones, y se endurece. Tampoco en este documento se encuentran referencias sobre las condiciones bajo las cuales se deben reticular las resinas, o bajo qué aspectos se debe seleccionar la resina de poliuretano, de modo que el especialista, respecto al sistema de poliuretano, partiría de un sistema clásico de dos componentes, que reticula mediante poliadición a temperatura ambiente. También sería lógico emplear un esmalte de poliuretano de un componente, que se basa en poliisocianatos endurecibles por medio de humedad, y se endurece por sí mismo al aire, del mismo modo a temperatura ambiente. Debido al paso de calefacción adicional, a los costes vinculados al mismo, y al peligro de que la máscara de material sintético superpuesta se deforme o se funda, los sistemas de esmalte termoendurecibles no son convenientes.

Las superficies de cocción vitrocerámicas granuladas tienen generalmente el inconveniente de que los nudos en las zonas de visualización conducen a deformaciones de los indicadores lumínicos, si no se alisa el lado inferior granulado en un paso adicional (mediante resina aplicada, o bien mediante rectificación. Los nudos en el lado de calefacción pueden también perturbar la estética en el caso de radiadores accionados (elementos de calefacción halógenos o IR).

Las superficies de cocción vitrocerámicas lisas por ambos lados tienen los inconvenientes conocidos. En el caso de superficies de cocción vitrocerámicas lisas por ambos lados, no teñidas, que son transparentes para la luz visible, y por lo tanto portan un revestimiento opaco en el lado inferior, las áreas de visualización pueden estar incluso no revestidas y presentar, a modo de ejemplo, un display de LCD para la visualización de recetas de cocción tras la vitrocerámica. Tal superficie de cocción se describe en el documento EP 1 837 314 B1.

No obstante, las áreas de visualización pueden estar también revestidas de modo que la visión en el interior de la placa de cocción no sea posible debido al revestimiento, pero las fuentes lumínicas que están dispuestas por debajo del revestimiento, iluminan suficientemente a través. Esta realización no requiere indispensablemente displays de LCD de gran superficie para llenar completamente el área de visualización, sino que también es apropiada para los indicadores de 7 segmentos más económicos, indicadores de símbolos aislados, pictogramas o indicaciones. La ventaja de las áreas de visualización revestidas consiste en que el fabricante de placas de cocción gana en libertad de configuración respecto a la disposición y combinación de diferentes fuentes lumínicas.

En el documento DE 10 2006 027 739 B4 se describen revestimientos que son apropiados para tales áreas de visualización de superficies de cocción vitrocerámicas lisas por ambos lados, no teñidas, transparentes. Los citados revestimientos de metal noble se distinguen, entre otras cosas, porque apenas dispersan la luz visible (la dispersión se sitúa por debajo de un 1 %), y porque, debido a su baja transparencia para la luz visible (la transmisión para longitudes de onda de 400-750 nm se sitúa en un 1-21 %), impiden la visión sobre los circuitos impresos, cables, y otros elementos de construcción dentro de la placa de cocción. Las lámparas que están dispuestas por debajo de la superficie de cocción revestida en el área de visualización iluminan durante el funcionamiento a través de la superficie de cocción vitrocerámica revestida, y se cubren por el revestimiento en estado desconectado. En este revestimiento de valor elevado son desfavorables los altos costes para los metales nobles, las altas temperaturas de secado al horno necesarias (aproximadamente 800°C), así como la selección de colores limitada (se pueden adquirir solo capas negras, marrones, plateadas, doradas o cobrizas).

En la patente DE 10 2006 027 739 B4 se menciona que los revestimientos orgánicos conocidos (esmaltes de poliuretano, silicona, resina epoxi), que pueden ser teñidos con pigmentos orgánicos, pigmentos de negro de humo, pigmentos inorgánicos o nanopartículas, son claramente inferiores a las capas de metal noble halladas con respecto a estabilidad mecánica, química y térmica. En la patente no se indica ningún otro dato sobre la composición de los agentes aglutinantes orgánicos.

En el documento WO 2007 025 011 A1 se proponen capas de poliuretano como protección a arañazos para displays de móviles y otros componentes de displays. Las capas de poliuretano pueden ser no teñidas o estar tintadas. No se indica cómo se puede generar la coloración, y con qué intensidad se debe tinter el revestimiento del display. El sistema de poliuretano puede endurecerse, entre otras por vía térmica, y ser un sistema de dos componentes, o bien un sistema de un componente. El sistema de dos componentes puede estar constituido por un componente de poliesterpoliol y un componente de diisocianato. El documento no indica qué sistema es preferente. Los sistemas de uno y dos componentes se consideran equivalentes, se aplican mediante revestimiento por rotación, no siendo posible una aplicación limitada localmente, o incluso un revestimiento estructurado.

Por los documentos WO 2003 098 115 A1, DE 10 2007 030 503 B4, FR 2 885 995 B1 y US 2007/01081 A1 son conocidos revestimientos sometidos a bombardeo iónico en fase gaseosa para áreas de visualización en superficies de cocción. Estas capas proporcionan áreas de visualización relativamente brillantes, como capas de metal noble, pero, debido a la tecnología de precipitación en fase gaseosa, son extremadamente caras y estructurables solo con ayuda de tecnología de enmascarado costosa en la obtención de tamaños de lote reducidos.

El revestimiento de áreas de visualización – como en las capas descritas en el documento DE 10 2006 027 739 B4 – se puede efectuar también con nanocapas de titanio, circonio, hierro, unido mediante enlace organometálico, etc (los denominados tintes de lustre). Tales capas son conocidas también, por ejemplo, por el documento WO 2008 047 034 A2. En estas capas es un inconveniente que se deben secar al horno a temperaturas tan elevadas como las capas de metal noble mencionadas, para conseguir la transformación de compuestos organometálicos en los correspondientes óxidos.

Además de los revestimientos para áreas de visualización, ya citados, por los documentos JP 2003 086 337 A2 y DE 10 2009 010 952 (aún no publicadas) son conocidos también revestimientos serigráficos a base de silicatos de alquilo (sistemas sol-gel). El inconveniente esencial de estos sistemas consiste en que el sol, debido a la humedad del aire entrante, comienza a reticular ya durante la elaboración del tinte, de modo que se pueden obtener capas relativamente transparentes solo de superficie de cocción a superficie de cocción si se debe alimentar continuamente tinte y el proceso de revestimiento se debe llevar a cabo de manera continua. Los tintes sol-gel tienen además una estabilidad al almacenaje relativamente reducida, de apenas pocos meses, y se modifican en el caso de fluctuaciones de temperatura durante el transporte o el almacenaje. Al sobrepasar el tiempo de almacenaje, o en el caso de condiciones de almacenaje y transporte desfavorables, se llega a modificaciones de la viscosidad, o el tinte gelifica en el embalaje sin abrir. Las capas contienen además pigmentos de efecto, que dispersan considerablemente la luz visible, de modo que los números, letras o símbolos se visualizan borrosos.

Por lo tanto, existe la tarea de encontrar un sistema de revestimiento para áreas de visualización sobre cuerpos moldeados lisos, transparentes, que

- sea económico,
- se reticule a bajas temperaturas (preferentemente por debajo de 200°C),
- sea fácilmente estructurable, y
- proporcione un revestimiento resistente a arañazos, adherente, que

- se pueda adquirir en numerosos tonos,
  - sea estable frente a aceite y agua desde el punto de vista químico,
  - presente color estable en el caso de carga térmica a 150°C;
  - no reduzca de modo inadmisibles la resistencia al impacto y a la flexión del sustrato,
- 5
- sea suficientemente transparente para indicadores lumínicos, y
  - sea suficientemente opaco para cubrir los indicadores lumínicos y otros componentes fuera de funcionamiento.

En casos especiales, el sistema de revestimiento deberá también ser apropiado para conmutadores de contacto capacitivos, o conmutadores de contacto infrarrojo, y tener una dispersión por debajo de un 6 %.

10 La solución del problema se consigue con un esmalte orgánico teñido a base de poliisocianatos bloqueados.

Tales sistemas de poliuretano de secado al horno tienen la ventaja de que, ya a temperatura de reticulación muy reducidas y en tiempos de reticulación muy cortos, que no son posibles en el caso de sistemas sol-gel conocidos, ni en los sistemas de metal noble conocidos, alcanzan resistencias a arañazos y adherencias suficientes, de modo que en el caso de pigmentación o coloración apropiada son accesibles capas con baja dispersión, son 10 a 100 veces más económicos que los revestimientos de metal noble mencionados, son estables en el almacenaje y en la elaboración, y se pueden aplicar estructurados mediante serigrafía de modo sencillo, y también cumplen los demás requisitos en revestimientos para áreas de visualización.

El poliisocianato bloqueado disocia el agente de bloqueo solo a temperatura elevada, de modo que la reacción de reticulación se debe iniciar mediante tratamiento térmico. Para iniciar la reacción de reticulación son suficientes temperaturas relativamente reducidas, de apenas 100-250°C, preferentemente 160-200°C. Debido a la alta transparencia y del bajo poder de dispersión de la película de poliuretano pura, mediante selección apropiada, combinación y fracciones cuantitativas de colorantes, se pueden ajustar a voluntad tonos de color, y también la transmisión deseada. Con colorantes o pigmentos finamente divididos son posibles también capas con baja dispersión si la rugosidad del sustrato no revestido, así como la rugosidad de la película de poliuretano endurecida, ascienden respectivamente a menos de  $R_a = 0,5 \mu\text{m}$ , en especial menos de  $R_a = 0,3 \mu\text{m}$ , y preferentemente  $R_a = 0,001 \mu\text{m}$  a  $R_a = 0,1 \mu\text{m}$ . El sistema de poliuretano tiene también las propiedades mecánicas y químicas requeridas, y se puede hacer serigrafiable, de modo que se pueden obtener estructuras, como por ejemplo, bandas de líneas, puntos, o similares, con gasto técnico reducido. De este modo, además de áreas de visualización conectadas individualmente, también se pueden aplicar elementos decorativos en un único paso de procedimiento.

30 Del gran número de poliisocianatos disponibles, es decir, isocianatos polifuncionales con varios grupos isocianato libres, como

- poliisocianatos aromáticos, por ejemplo diisocianato de 2,4-tolueno (TDI), diisocianato de 4,4'-difenilmetano (MDI),
- poliisocianatos cicloalifáticos y aralifáticos, por ejemplo diisocianato de isoforona (IPDI), diisocianato de 2,4-metilciclohexilo (HTDI), diisocianato de xilileno (XDI),
- poliisocianatos alifáticos, por ejemplo diisocianato de hexametileno (HDI) o diisocianato de trimetilhexametileno (TMDI),

se emplean preferentemente isocianatos alifáticos, ya que forman los poliuretanos más estables térmicamente. En especial con HDI se pueden obtener esmaltes con excelente estabilidad térmica y resistencia al amarilleamiento. En los esmaltes no se emplean generalmente los isocianatos monómeros, sino oligómeros o polímeros de monómeros, por ejemplo sus dímeros, trímeros o polímeros superiores, así como biurets, isocianuratos o aductos de trimetilolpropano u otros alcoholes polivalentes, ya que mediante aumento molecular se obtienen componentes poco volátiles, más fáciles de manejar.

45 Con isocianatos alifáticos se pueden generar uretanos que se descomponen solo a 200-250°C. Por lo tanto, la estabilidad térmica de capas de poliuretano a partir de poliisocianatos alifáticos es incluso suficiente para la aplicación en áreas de visualización de superficies de cocción, ya que en el área de visualización de superficies de

cocción, en el lado inferior, en caso más desfavorable, se presentan momentaneamente temperaturas a lo sumo de 150°C si, por ejemplo, una cacerola caliente llega al área de visualización. No obstante, por regla general, debido a este tipo de uso erróneo, para la protección de la electrónica que se encuentra bajo el área de visualización, se activa una señal de advertencia, y la placa de cocción se desconecta.

5 Para obtener un esmalte estable a elaboración y almacenaje, se deben emplear poliisocianatos bloqueados (las denominadas resinas de uretano de secado al horno, resinas EBU). Como agentes de bloqueo, además de alcoholes y fenoles, también son apropiados otros ácidos de Brönsted (donadores de protones, compuestos con hidrógeno ácido), como tioalcoholes, tiofenoles, oximas, ésteres de ácido hidroxámico, aminas, amidas, imidas, lactamas o compuestos dicarbonílicos, y en especial  $\epsilon$ -caprolactama, butanonoxima, dimetilpirazol, diisopropilamina  
 10 y malonatos, como por ejemplo malonato de dietilo. Mientras que con poliisocianato de HDI bloqueado con butanonoxima se pueden formular esmaltes que se endurecen ya a 140-180°C (5-60 min), en el caso de poliisocianato de HDI bloqueado con  $\epsilon$ -caprolactama son necesarias temperaturas más elevadas para la reticulación (160-240°C, 5-60 min). Resinas para lacas que se reticulan con poliisocianato de HDI bloqueado con malonato de dietilo se endurecen ya incluso a 100-120°C. Ya que en el caso de reticulado se libera el agente de bloqueo, y el  
 15 malonato de dietilo no tiene una clasificación como sustancia peligrosa, y  $\epsilon$ -caprolactama, en comparación con butanonoxima, tiene una clasificación menos crítica como sustancia peligrosa, son preferentes poliisocianatos alifáticos bloqueados con malonato o (a pesar de la temperatura de reticulación más elevada) con  $\epsilon$ -caprolactama. Butanonoxima,  $\epsilon$ -caprolactama y casi todos los demás agentes de bloqueo se evaporan a partir de la película de esmalte en el reticulado en una fracción considerable, y se eliminan del esmalte con la corriente de aire de escape  
 20 del secador. De este modo, el equilibrio de reacción se desplaza del lado de los componentes de partida al lado de poliuretano.

Son ejemplos de poliisocianatos bloqueados apropiados, por ejemplo, los tipos Desmodur® de Bayer MaterialScience Desmodur® BL 3175 SN y Desmodur® BL 3272 MPA. La tabla 1 proporciona una sinopsis de las  
 25 propiedades de estas resinas. A partir del contenido en grupos isocianato bloqueados se puede calcular el peso equivalente. En tanto la funcionalidad de NCO promedio de los poliisocianatos bloqueados sea conocida, a partir de la misma se puede determinar el peso molecular promedio. Se entiende por funcionalidad de NCO el número de grupos NCO bloqueados, y en caso dado libres, por molécula. El peso molecular promedio de poliisocianatos bloqueados preferentes se sitúa en 800-2000 g/mol. No obstante, también pueden ser apropiadas resinas con pesos moleculares de 2000 – 10000 g/mol. En el caso de resinas EBU apropiadas, la funcionalidad de NCO se sitúa en  $\geq$   
 30 2, en especial en 2,5-6, de modo especialmente preferente en 2,8-4,2. No obstante, también son apropiadas, aunque no preferentes, resinas con más de 6 grupos isocianato bloqueados por molécula. Por regla general se trata de poliisocianatos trimeros, pero también dímeros, oligómeros superiores o poliisocianatos polímeros bloqueados. Son preferentes poliisocianatos con estructuras de isocianurato.

Tabla 1a: propiedades de resinas EBU apropiadas

Desmodur®	tipo	contenido en NCO, bloqueado	peso equivalente
BL 3175 SN	poliisocianato alifático bloqueado con butanonoxima a base de HDI (al 75 % en Solvent-naphtha 100)	aprox. 11,1 %	aprox. 378 g/Val referido a forma de presentación; aprox. 265 g/Val referido a cuerpo sólido
BL 3272 MPA	poliisocianato alifático, bloqueado con caprolactama, a base de HDI (al 72% en 2-acetato de 1-metoxipropilo)	aprox. 10,2 %	aprox. 412 g/Val referido a forma de presentación; aprox. 296 g/Val referido a cuerpo sólido

35

Tabla 1b: propiedades de resinas EBU apropiadas

Desmodur <sup>®</sup>	viscosidad a 23 °C (DIN EN ISO 3219/A.3)	densidad a 20 °C (DIN EN ISO 2811-2)	peso molecular medio (Mn)
BL 3175 SN	3300 ± 400 mPa s (al 75% en Solvent-naphta 100)	aprox. 1,06 g/ml	aprox. 1000 g/mol
BL 3272 MPA	2700 ± 750 mPa s (al 72% en 2-acetato de 1-metoxipropilo)	aprox. 1,10 g/ml	aprox. 1100 g/mol

5 Los pesos moleculares medios se pueden determinar, por ejemplo, a través de una medida por GPC (cromatografía de permeación en gel).

10 Como reactivo para el poliisocianato bloqueado, en principio pueden servir todos los compuestos que contienen un átomo de hidrógeno reactivo (ácido). Son extraordinariamente apropiados polioles, en especial poliesterpolioles y polieterpolioles, ya que con estos componentes se pueden obtener revestimientos muy estables desde el punto de vista mecánico y químico. No obstante, también pueden servir como reactivos aminas, poliaminas, productos de transesterificación de aceite de ricino, aceite de linaza y aceite de soja con trioles, resinas alquídicas, epoxídicas, de silicón, fenol o poliacrilato, polímeros de vinilo, ésteres de celulosa, como etilcelulosas.

15 Mediante la reacción de grupos isocianato bloqueados, o libres tras eliminación del agente de bloqueo, con compuestos que contienen átomos de hidrógeno reactivos, se forma el poliuretano a través de poliadición. Las propiedades de poliuretano dependen no solo del componente de isocianato, sino también muy esencialmente del compuesto con H ácido seleccionado. Naturalmente, también se pueden combinar compuestos con H-ácidos diferentes, por ejemplo poliesterpolioles con resinas de silicón o epoxídicas, en especial para adaptar las propiedades de película a requisitos especiales.

20 Se han mostrado especialmente apropiados para revestimientos de áreas de visualización poliesterpolioles, en especial poliesterpolioles ramificados con una fracción elevada de grupos hidroxilo (3 y más grupos hidroxilo por molécula, correspondientes a una fracción de OH de un 2-8 % en peso, en especial un 3-6 % en peso), y un peso molecular medio en el intervalo de 1000 – 2000 g/mol. Con estos polioles, que conducen a películas de poliuretano fuertemente reticuladas a través de sus grupos hidroxilo, se pueden generar capas especialmente duras, resistentes a arañazos, así como estables químicamente, que son sorprendentemente, sin embargo, bastante flexibles para no desprenderse por sí mismas de la vitrocerámica (un sustrato con dilatación térmica extremadamente reducida).

25 Cuanto más ramificados están los poliesterpolioles y cuantos más grupos hidroxilo presentan, tanto más reticulado está el poliuretano formado.

30 Son ejemplos de poliesterpolioles apropiados los tipos Desmophen<sup>®</sup> de Bayer MaterialScience Desmophen<sup>®</sup> 651, Desmophen<sup>®</sup> 680 y Desmophen<sup>®</sup> 670. Por ejemplo, no es apropiado el Desmophen<sup>®</sup> 1800, poco ramificado, con fracción de OH reducida, ya que proporciona solo una película de poliuretano débilmente reticulada, de estructura predominantemente lineal, que es correspondientemente blanda. En la tabla 2 se indican algunas propiedades características de las resinas.

Tabla 2a: propiedades de diversos poliesterpolioles

Desmophen <sup>®</sup>	Forma de presentación	fracción de OH (DIN 53240/2)	estructura molecular	dureza de película	peso equivalente (forma de presentación)
651 MPA	al 65 % en MPA	5,5 ± 0,4 %	ramificada	muy dura	aprox. 310 g/Val
670	al 100 %	4,3 ± 0,4 %	poco	dura	aprox. 395 g/Val

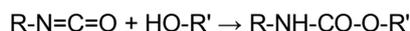
## ES 2 555 280 T3

Desmophen®	Forma de presentación	de fracción de OH (DIN 53240/2)	estructura molecular	dureza de película	peso equivalente (forma de presentación)
			ramificada		
680 BA	al 70 % en BA	2,2 ± 0,5 %	ramificada	muy dura	aprox. 770 g/Val
1800	al 100 %	1,8 ± 0,1 %	poco ramificada	muy blanda	aprox. 935 g/Val

Tabla 2b: propiedades de diversos poliesterpolioles

Desmophen®	viscosidad a 23 °C (DIN EN ISO 3219/A.3)	densidad a 20 °C (DIN EN ISO 2811-2)	peso molecular medio (Mn)
651 MPA	14500 ± 3500 mPa s	aprox. 1,11 g/ml	aprox. 1620 g/mol
670	2200 ± 400 m Pa s (al 80% en acetato de butilo)	aprox. 1,17 g/ml	aprox. 1260 g/mol
680 BA	3000 ± 500 mPa s	aprox. 1,08 g/ml	aprox. 1300 g/mol
1800	21500 ± 2500 mPa s	aprox. 1,19 g/ml	aprox. 2530 g/mol

- 5 La estructura molecular de la mayor parte de poliesterpolioles comerciales, y también de los tipos Desmophen® citados anteriormente no se puede indicar exactamente, ya que en la obtención se obtiene generalmente una mezcla de polímeros. No obstante, las propiedades de poliesterpolioles se pueden ajustar de modo reproducible mediante el control de reacción, siendo caracterizables los productos mediante el contenido en hidroxilo (índice de OH), el peso molecular medio, su densidad y la viscosidad. La funcionalidad de OH promedio se determina mediante la selección de componentes de partida.
- 10 Por consiguiente, son importantes el control y el conocimiento del índice de hidroxilo (contenido en OH) del componente de polioliol (componente con H ácidos, también llamado „aglutinante“), y el conocimiento del contenido en grupos isocianato bloqueados (contenido en NCO) del componente de poliisocianato, que también se denomina „endurecedor“, ya que teóricamente se efectúa una reticulación máxima del revestimiento solo en el caso de empleo de las mismas cantidades estequiométricas de endurecedor y aglutinante, si la proporción estequiométrica de
- 15 endurecedor respecto a resina asciende a 1 : 1, según la siguiente ecuación de reacción:



Isocyanato Alcohol Uretano

- 20 La densidad de reticulación máxima alcanzable teóricamente en el caso de proporción estequiométrica 1 : 1 es decisiva para las propiedades del revestimiento (adherencia, resistencia a arañazos, flexibilidad, estabilidad química y térmica). Por lo tanto, endurecedor y aglutinante se debían presentar en la proporción estequiométrica 1 : 1 en el sistema de poliuretano. Las cantidades necesarias a tal efecto se pueden calcular a través del peso equivalente.

- 25 La reducción de la fracción de endurecedor (reticulación inferior) conduce a revestimientos más flexibles con estabilidad mecánica y química reducida, y por consiguiente se debía evitar. El aumento de la fracción de endurecedor (hiper-reticulación) aumenta la densidad de reticulación, ya que los grupos isocianato excedentes reaccionan con la humedad del aire bajo formación de grupos urea. Por lo tanto, el empleo de endurecedor respecto

a aglutinante en las proporciones equivalentes 1,1 : 1 a 2 : 2 puede ser razonable, para aumentar la resistencia a arañazos o la adherencia sobre el sustrato. Ya que la reacción secundaria con agua también se posibilita mediante otros factores, como el contenido en agua del disolvente o la humedad residual del sustrato, mediante lo cual se extraen grupos isocianato del sistema, que ya no se encuentran disponibles para una reacción con los grupos hidroxilo del componente de polioliol, son preferentes proporciones de equivalentes de endurecedor respecto a aglutinante en el orden de magnitud de 1,1 : 1 a 2 : 1, en especial de 1,3 : 1 a 1,6 : 1.

Para obtener un esmalte que sea suficientemente transparente para indicadores lumínicos y al mismo tiempo suficientemente opaco, con el sistema de agente aglutinante descrito, que es incoloro y transparente, el sistema de poliuretano, constituido por poliisocianato bloqueado y componente con H ácido (por ejemplo resina polihidroxilica), se debe teñir de modo que la transmisión para luz visible,  $T_{vis}$ , se sitúe en el intervalo de 1-20 %. Son apropiados colorantes que son estables térmicamente de manera duradera a 100°C, y resisten cargas térmicas de 150°C a 250°C momentáneamente. Los colorantes no están expuestos normalmente a temperaturas más elevadas en el reticulado del sistema de agente aglutinante ni en el empleo posterior.

Por lo tanto, además de los colorantes inorgánicos muy estables, también son apropiados colorantes orgánicos. Se entiende por colorantes orgánicos todas las sustancias colorantes según DIN 55943. Debido a las determinaciones legales para aparatos eléctricos y electrónicos, los colorantes no debían contener plomo, cromo hexavalente ( $Cr^{+VI}$ ), cadmio o mercurio. Son apropiados pigmentos de color inorgánicos y pigmentos negros, como pigmentos de óxido de hierro, pigmentos de óxido de cromo, o pigmentos de fase mixta oxidicos con estructura de rutilo o espinela, y pigmentos blancos inorgánicos (óxidos, carbonatos, sulfuros). Como ejemplos de pigmentos apropiados citense los pigmentos rojos de óxido de hierro procedentes de hematita ( $\alpha-Fe_2O_3$ ), pigmentos negros de óxido de hierro con la composición aproximada  $Fe_3O_4$ , así como los pigmentos de fase mixta azul de cobalto  $CoAlO_4$ , marrón de cinc hierro  $(Zn,Fe)FeO_4$ , marrón de cromo hierro  $(Fe,Cr)_2O_4$ , negro de ferromanganeso  $(Fe,Mn)(Fe,Mn)_2O_4$ , negro de espinela  $Cu(Cr,Fe)_2O_4$  y también grafito, así como  $TiO_2$  y  $ZrO_2$  como pigmentos blancos inorgánicos.

Para conseguir efectos especiales en la coloración, también se pueden emplear pigmentos brillantes inorgánicos (pigmentos de efecto metálico, pigmentos de brillo nacarado y pigmentos de interferencia), o pigmentos luminosos inorgánicos. Como pigmentos de efecto metálico son apropiados, por ejemplo, partículas en forma de plaquetas a partir de aleaciones de aluminio-cobre o cobre-cinc, como pigmentos de brillo nacarado, por ejemplo, oxiclورو de bismuto, como pigmentos de interferencia bronce metálico teñido al fuego, dióxido de titanio sobre mica, óxido de hierro sobre aluminio, sobre mica, sobre dióxido de silicio, o sobre óxido de aluminio, como pigmentos luminosos son apropiados pigmentos fluorescentes, como sulfuro de cinc dopado con plata, o pigmentos fluorescentes, como sulfuro de cinc dopado con cobre.

Como colorantes orgánicos se pueden emplear pigmentos de color orgánicos (por ejemplo pigmentos monoazoicos y pigmentos diazoicos, como Naphtol AS, dipirazolona), pigmentos policíclicos (por ejemplo magenta de quinacridona, rojo de perileno), pigmentos negros orgánicos (negro de anilina, negro de perileno), pigmentos de efecto orgánicos (plata de pez, pigmentos fluidocristalinos), o pigmentos luminosos orgánicos (amarillo fluorescente de azometina, amarillo fluorescente de benzoxanteno), así como pigmentos orgánicos de color y negros (por ejemplo colorantes catiónicos, aniónicos o no iónicos, como acridina, ftalocianina de cobre, azul de fenotiazina, marrón disazoico, amarillo de quinolina, colorantes de complejo metálico de cobalto, cromo o cobre de la serie azo-, azometina y ftalocianina, negro complejo de azocromo, negro de fenazina flexográfico, así como colorantes luminosos orgánicos (por ejemplo amarillo de tioxanteno, rojo de benzantrona, verde de perileno).

El tamaño medio de partícula de pigmentos se sitúa habitualmente en el intervalo de 1-25  $\mu m$  (preferentemente en 5-10  $\mu m$ ). D90 se debía situar por debajo de 40  $\mu m$  (preferentemente en 6-15  $\mu m$ ), D50 se debía situar por debajo de 25  $\mu m$  (preferentemente en 6-8  $\mu m$ ), y D10 se debía situar por debajo de 12  $\mu m$  (preferentemente en 2-5  $\mu m$ ). Los pigmentos en forma de plaqueta debían tener una longitud de canto máxima de 60-100  $\mu m$  (preferentemente 5-10  $\mu m$ ), para poder imprimir sin problema la pasta colorante con anchuras de tejido de tamizado 140-31 (correspondientemente a una anchura de malla de 36  $\mu m$ ) o 100-40 (correspondientemente a una anchura de malla de 57  $\mu m$ ). En el caso de pigmentos más gruesos se obtienen capas que dispersan la luz visible en medida demasiado elevada, de modo que el indicador lumínico ya no se puede identificar con suficiente claridad. Cuanto más finos son los pigmentos, tanto menos dispersa la luz visible el revestimiento con área de visualización, y tanto más clara (nítida) es la visualización. En el caso de los citados tamaños de grano se presenta habitualmente una dispersión de un 5-40 % (intervalo de longitudes de onda 400-750 nm) (véase el documento DE 10 2006 027 739 B4).

En el caso de empleo de pigmentos con tamaños de grano por debajo de 1  $\mu m$ , la dispersión se puede reducir a menos de un 6 % (0,1-6 %), en especial a un 4-5 %, mediante lo cual se posibilitan pantallas de visualización especialmente claras. La dispersión de las nanopartículas requiere normalmente un gasto adicional considerable, que no siempre se compensa por la ganancia de calidad de visualización. No obstante, el gasto para la

pigmentación con hollín se mantiene limitado debido a las preparaciones especiales disponibles, y proporciona revestimientos que apenas dispersan la luz, y posibilitan visualizaciones especialmente claras, que se aproximan a la calidad de visualización de revestimientos de metal noble.

5 Como se ha mencionado, también son apropiados colorantes, es decir, pinturas que son solubles en el sistema de agente aglutinante, por ejemplo colorantes de complejos metálicos orgánicos, como los colorantes de complejo metálico de cromo 1 : 2 Orasol® Braun 2GL, Orasol® schwarz CN y Orasol® schwarz RLI de BASF SE, o compuestos inorgánicos con iones colorantes, como cloruro de hierro, bronce de wolframio ( $\text{Na}_2\text{WO}_3$ ), azul de Berlín  $\text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ , si tiñen con suficiente intensidad, son suficientemente estables desde el punto de vista  
10 térmico para soportar las cargas que se presentan en el caso de reticulación del sistema de poliuretano y en el empleo posterior. Los colorantes no deben ser agentes oxidantes fuertes, puesto que el sistema de agente aglutinante se descompondría rápidamente por agentes oxidantes fuertes, como permanganatos o dicromatos, bajo acción de luz o temperatura. Con colorantes se pueden obtener capas de visualización con dispersión sorprendentemente reducida (0,01 – 1 %) y rugosidad ( $R_a = 0,001 - 0,02 \mu\text{m}$ , comparable con el sustrato no revestido).

15 No obstante, para una calidad de visualización, además de la baja rugosidad y la baja dispersión ya mencionadas, también es importante que la pintura tenga una textura uniforme, es decir, que se forme una película lisa en la que los pigmentos están distribuidos uniformemente, y que el revestimiento de visualización endurecido no contenga partículas gruesas, opacas a la luz, impurezas o similares, que son identificables a simple vista (por ejemplo aglomerados, polvo, pelusas, granos con un tamaño de más de  $200 \mu\text{m}$ , en especial 0,3-1,5 mm). Es decir, tales  
20 partículas o aglomeraciones de pigmentos, si llegan a la trayectoria de radiación de una lámpara, conducen a manchas oscuras con una extensión de 0,2-3 mm en la visualización, debido a lo cual se reduce considerablemente la calidad de visualización, a pesar de dispersión y rugosidad reducidas. Debido a este requisito, en la obtención de capas de visualización con excelente calidad de visualización, se debe prestar atención a la limpieza en la producción.

25 La fracción de pigmentos que es necesaria para la consecución de la transmisión deseada, de un 1 – 20 % (para longitudes de onda en el intervalo de la luz visible) en el revestimiento, depende en gran medida del grosor de capa del revestimiento, y según grosor de capa se sitúa en un 0,1-45 % (referido al revestimiento endurecido). La fracción de pigmentos corresponde a una fracción de poliuretano de un 55-99,9 % en peso. En el caso de grosores de capa más elevados son necesarias fracciones de pigmentos más reducidas que en el caso de grosores de capa menores.

30 El grosor del revestimiento de poliuretano se puede seleccionar entre 0,1-1000  $\mu\text{m}$ , preferentemente 5-20  $\mu\text{m}$ . En el caso de grosores de capa menores que 0,1  $\mu\text{m}$  tampoco se puede obtener un revestimiento suficientemente opaco con fracción de pigmentos máxima. Además, en el caso de más de un 45 % en peso de fracción de pigmentos, la resistencia a arañazos y la adherencia tampoco serían suficientes. Normalmente no son usuales grosores de capa por encima de 1000  $\mu\text{m}$  debido al alto consumo de material, que no trae consigo ninguna ventaja técnica adicional.  
35 No obstante, debido a la alta transparencia y flexibilidad, también de sistemas de poliuretano endurecidos, en casos especiales también son posibles grosores de capa en el intervalo de milímetros.

Como se ha mencionado, para la obtención de revestimientos con baja dispersión es especialmente apropiado hollín. En el caso de un grosor de capa de 8-12  $\mu\text{m}$  es necesario un 2-5 % en peso de hollín, en especial un  $3,6 \pm 0,2$  % de hollín (referido al revestimiento endurecido), para obtener la transmisión deseada de un 1- 20 % para luz  
40 visible. Son apropiados hollín de llama (tamaño de partícula primaria 10-210 nm), hollín de horno (tamaño de partícula primaria 5-70 nm), y en especial el horno de gas finamente dividido (tamaño de partícula primaria 2-30 nm). La dispersabilidad se puede facilitar si los hollines se tratan por vía oxidativa posteriormente, es decir, si su superficie se somete a ajuste marcadamente hidrófilo mediante calentamiento o tratamiento.

45 Sin embargo, la dispersión con el dispositivo de disolución no es suficiente normalmente. En el caso de dispersión insuficiente, en el revestimiento son identificables a simple vista muchas partículas reducidas, negras, es decir, aglomerados de hollín aún no descompuestos, constituidos por partículas primarias de hollín aglomeradas. Los aglomerados de hollín reducen considerablemente la claridad de la visualización, ya que inciden como puntos negros en las zonas iluminadas. Casi todos los aglomerados de hollín se pueden descomponer exponiéndose la pintura a fuerzas de cizallamiento más fuertes, por ejemplo con ayuda de mecanismos de tres cilindros, molinos de  
50 bolas de mecanismo agitador o extrusoras (amasadoras helicoidales). No obstante, estos procedimientos tienen el inconveniente de ser relativamente costosos, y la concentración de hollín en la pintura se modifica considerablemente, por ejemplo, ya que durante la elaboración se evapora disolvente, el hollín se pierde como polvo o se adhiere a las piezas de aparatos. No obstante, la concentración de hollín constante de manera reproducible en la pintura ( $\pm 1$  % en peso, en especial  $\pm 0,2$  % en peso, referido al revestimiento endurecido), además del grosor de  
55 capa constante de manera reproducible, es la condición más importante para la transmisión del revestimiento constante de manera reproducible.

Por lo tanto, es recomendable el empleo de pastas de hollín adquiribles comercialmente. En estas preparaciones de hollín, el hollín se presenta ya dispersado de manera óptima en compuestos orgánicos, de modo que en el revestimiento ya no se presentan aglomerados de hollín. El manejo de hollín es claramente más sencillo, ya que de los productos en forma de pasta solo se debe pesar aún la cantidad correspondiente. Preparados de hollín  
 5 adquiribles comercialmente son, por ejemplo, las pastas de hollín Tack AC 15/200 (12 % de fracción de hollín), BB 40/25 (38-42 % en peso de fracción de hollín) de Degussa AG, o la pasta de hollín ADDIPAST 750 DINP (20-30 % de fracción de hollín) de Brockhues GmbH.

No obstante, en los preparados de hollín es desfavorable que la fracción orgánica posiblemente no es compatible con el sistema de poliuretano promovido (a partir de poliisocianato y poliesterpoliol). En el sistema de poliuretano  
 10 Desmodur® BL 3175 SN/Desmophen® 680 BA, por ejemplo en el caso de empleo de pasta de hollín Tack AC, se producen vetas. Otro inconveniente de los preparados de hollín consiste en que la fracción de hollín, debido a la obtención, puede estar sujeta a fluctuaciones de carga a carga – con las ya citadas consecuencias para la transmisión del revestimiento. Además es desfavorable que los preparados de hollín, como por ejemplo el preparado  
 15 de hollín Tack AC, pueden contener acetato de butilo u otros disolventes muy volátiles. No obstante, en la pintura se deben evitar disolventes muy volátiles si el revestimiento se debe efectuar con el procedimiento de serigrafía para que la concentración de pintura permanezca constante durante la elaboración (y no se modifique debido a disolvente que se evapora). Es decir, la modificación de la concentración de pintura durante la serigrafía ocasiona forzosamente modificaciones de la viscosidad, del grosor de capa, y con ello, en último término, también  
 20 modificaciones de la transmisión del revestimiento endurecido. En el caso de los otros dos preparados de hollín citados es desfavorable que se empleen plastificantes (ftalato de bencilbutilo, BBP; ftalato de diisononilo, DINP), que son peligrosos para el medio ambiente y también para la salud humana.

La mejor posibilidad de dispersar el hollín en concentración definitiva y de manera suficientemente fina en el sistema de poliuretano sin tener que aceptar los citados inconvenientes de las pastas de hollín, es el empleo de granulados  
 25 especiales en los que el hollín está dispersado en una matriz orgánica, sólida a 20°C. Tales preparaciones de hollín son adquiribles comercialmente, por ejemplo, bajo el nombre INXEL™ de Degussa AG o Surpass® de Sun Chemical Corporation. El hollín en estos granulados está fundido en forma de dispersión fina en una matriz de material sintético. La matriz de material sintético, eventualmente mediante adición de agentes humectantes, se puede disolver mediante dispersión con el dispositivo de disolución en disolventes de uso común, de modo que se puede  
 30 obtener una pasta de hollín o una dispersión de hollín líquida, que contiene las partículas de hollín libres y está adaptada a los requisitos especiales de la aplicación en cuestión (disolvente, concentración, viscosidad). Como matriz de material sintético para los granulados se emplean normalmente resinas aldehídicas (por ejemplo Laropal® A 81 de BASF, una resina de urea-aldehído), que son muy convenientemente compatibles con sistemas de poliuretano, y se pueden incorporar en los mismos si contienen hidrógeno ácido. La concentración de hollín en los  
 35 granulados es diferente según granulado, se sitúa en el intervalo de un 20-60 % en peso, en especial un 25 % en peso (INXEL™ Black A905) o un 55 % en peso (Surpass® black 647-GP47).

Como disolvente para el sistema de poliuretano pigmentado, para obtener una tinta de serigrafía son apropiados en especial disolventes apróticos, poco volátiles, con un índice de evaporación VD de 35 a más de 50, y un punto de ebullición de más de 120°C, en especial por encima de 200°C, como por ejemplo acetato de butilcarbitol (acetato de  
 40 butildiglicol), que tiene un índice de evaporación (VD) de más de 3000 ( $VD_{\text{diétiléter}} = 1$ ), y entra en ebullición en el intervalo de 235-250°C.

También son apropiados disolventes de volatilidad media, apróticos (VD = 10-35) con un punto de ebullición en el intervalo de 120-200°C, como por ejemplo acetato de (1-metoxi-2-propilo) (VD = 10-35), acetato de butilo (VD = 11) o xileno (VD = 17). Los disolventes poco volátiles o de volatilidad media, de punto de ebullición elevado, que también  
 45 se pueden emplear combinados entre sí, tienen por una parte la tarea de mantener la pintura líquida, es decir, elaborable en el tamiz. Por otra parte es importante que durante la elaboración la concentración de la pintura permanezca constante para poder conseguir grosores de capa reproducibles, y como resultado de los mismos una transmisión constante del revestimiento. Una concentración constante de la pintura durante el proceso de elaboración se puede conseguir solo con fracciones suficientes de disolventes de volatilidad media o poco volátiles en la pintura, ya que los disolventes muy volátiles (VD < 10) se evaporan ya durante la impresión de la pintura, y de  
 50 este modo se modificaría de modo inadmisiblemente la concentración de la pintura.

No obstante, los ensayos mostraron también que los disolventes poco volátiles (VD 1-10), como acetato de metilo (VD = 2,2) o metilisobutilcetona (VD = 7) pueden estar contenidos en ciertas cantidades (un 1- 10 % en peso, referido a la pintura), sin que mediante la evaporación del disolvente y el aumento de concentración vinculado a la  
 55 misma se presenten modificaciones de transmisión inadmisiblemente elevadas. En especial la fracción de disolventes muy volátiles no debe ser más elevada que la fracción de disolventes de volatilidad media y poco volátiles.

Se debían emplear disolventes apróticos ya que el componente de isocianato del agente aglutinante no reacciona con estos disolventes. En el caso de selección de disolventes próticos, como por ejemplo alcohol n-butílico (VD = 33), metoxipropanol (VD = 38), butilglicol (VD = 165), butildiglicol (VD > 1200), fenoxipropanol o terpineoles, el componente de isocianato reaccionaría también con el disolvente en el caso de endurecimiento térmico, mediante lo cual se modificarían normalmente las propiedades (estabilidad química, adherencia, entre otras) del revestimiento de modo no deseado. La reacción de un componente de isocianato con alcohol n-butílico conduciría, por ejemplo, a un poliuretano poco ramificado con resistencia a arañazos reducida. No obstante, en casos especiales también puede ser deseable la reacción con el disolvente. La reacción del componente de isocianato con un disolvente prótico se puede impedir también en casos especiales al emplearse un disolvente prótico que se evapora rápidamente de la película impresa en el caso de aumento de temperatura, de modo que al alcanzar la temperatura de desbloqueo en la película no está presente, o está presente apenas una cantidad despreciable de disolvente prótico.

Una tinta de serigrafía pigmentada con hollín, a base del sistema de poliuretano descrito, debía contener en suma un 10-45 % en peso de disolvente, en especial un 38-43 % en peso de disolvente. La viscosidad de la tinta se sitúa entonces en el intervalo de 500-3500 mPa.s, en especial 1000-3000 mPa.s, en el caso de una velocidad de cizallamiento de  $200 \text{ s}^{-1}$ , de modo que la tinta fluye de manera uniforme sin gotear, y se obtiene una película uniforme.

Si el sistema de poliuretano se dota de componentes diferentes a hollín, la fracción de disolvente puede ser claramente más elevada o más reducida, según finura de los pigmentos, grosor de capa deseado y método de revestimiento. La fracción de disolvente se debía determinar mediante ensayos en serie, y ajustar al método de revestimiento.

Si el sistema de poliuretano pigmentado es demasiado líquido para la aplicación por serigrafía y la fracción de disolvente no se puede reducir adicionalmente, se debe aumentar la viscosidad mediante adición de aditivos reológicos. En caso contrario, la tinta gotearía tras la inundación a través del tejido de tamizado, y la elaboración sería imposible, o al menos estaría dificultada en gran medida.

Aditivos reológicos apropiados son agentes espesantes y tixótrópos, que no deberían modificar, idealmente, el tono de color, la transmisión y la dispersión del revestimiento endurecido.

La concentración se puede conseguir, por ejemplo, mediante adición de resinas, como poliacrilatos sólidos o viscosos a  $20^\circ\text{C}$ , polisiloxanos, resinas acrílicas tixotropizadas, y resinas alquídicas tixotropizadas con isocianato o uretano. También son apropiadas ceras, como aceite de ricino hidrogenado o ceras de poliolefina. La viscosidad estructural deseada para los esmaltes de serigrafía se puede conseguir también con espesantes asociativos, como espesantes de acrilato asociativos, éteres de celulosa modificados en hidrofobia, eteruretanos modificados en hidrofobia („espesantes de poliuretano“), poliéteres modificados en hidrofobia, o ureas modificadas.

En el caso de los citados espesantes orgánicos o modificados orgánicamente, en cualquier caso se debe valorar la compatibilidad con el sistema y la tendencia al amarilleamiento en el caso de carga térmica. De este modo, los éteres de celulosa en determinados intervalos de concentración pueden tener también el efecto contrario, y reducir adicionalmente la viscosidad. Debido a su estabilidad térmica, relativamente reducida en el caso de reticulación térmica del sistema de poliuretano, el aceite de ricino hidrogenado puede conducir a una coloración marrón no deseada debida a productos de descomposición. El problema de amarilleamiento o coloración marrón del sistema de poliuretano en el caso de reticulación térmica no se presenta en el caso de agentes espesantes puramente orgánicos, ya que éstos poseen normalmente estabilidad térmica elevada.

Agentes espesantes inorgánicos o inorgánicos modificados orgánicamente apropiados son, por ejemplo, ácidos silícicos amorfos o – en el caso de disolventes polares, como acetato de metoxipropilo o acetato de butilcarbitol – en especial ácidos silícicos hidrófilos, pirógenos. Pero también son apropiados para el aumento de viscosidad ácido silícico modificado orgánicamente, hidrófobo, o silicatos orgánicos estratificados (bentonita, esmectita, attapulgita modificadas orgánicamente), así como jabones metálicos, por ejemplo estearatos y octoatos de cinc o aluminio.

En el caso de espesantes inorgánicos es desfavorable que éstos pueden aumentar la dispersión del revestimiento y reducir con ello la transparencia del revestimiento. No obstante, mediante la adición de ácidos silícicos pirógenos, la dispersión del revestimiento no aumenta en medida demasiado elevada de modo sorprendente, incluso en el caso de fracciones elevadas (un 10-15 % en peso en el revestimiento reticulado). La fracción de agentes espesantes inorgánicos (referida a la capa reticulada) se debía situar en el intervalo de un 0,1-25 % en peso, en especial en el intervalo de un 3-15 % en peso. En el caso de una fracción más elevada que un 25 % de agente espesante, también se pueden reducir claramente otras propiedades de capa (estabilidad térmica y mecánica) (la fracción en % en peso se refiere al revestimiento endurecido).

Para optimizar la imagen de impresión, en especial para contrarrestar la formación de cráteres y células de Benard, y asegurar una buena humectación, así como formación de una película lisa, uniforme, a la tinta de impresión se debían añadir además antiespumantes, agentes humectantes o de nivelado (por ejemplo un 0,1-2 % de polisiloxano con una viscosidad de 5000-50000 mPa.s). La formación de una película uniforme, lisa, es de significado decisivo para la calidad de visualización, ya que la luz se desvía por capas no planas con partículas de pigmento distribuidas irregularmente, y la lámpara no sería identificablemente con claridad a pesar de pigmentos ultrafinos.

5 La tinta de poliuretano acabada se puede filtrar a presión para eliminar pelusa, polvo u otras partículas introducidas a partir de las materias primas o en el proceso de obtención, eventualmente aglomerados (de hollín) aún presentes de manera aislada.

10 El revestimiento de áreas de visualización de materiales transparentes, por ejemplo placas de material sintético, vidrio o vitrocerámica, en especial de áreas de visualización en superficies de cocción o paneles de control, se puede efectuar mediante pulverizado, inmersión, colada, extensión, serigrafía, impresión por tampón u otros procedimientos de estampado. El revestimiento se puede efectuar también en una o varias capas, a modo de ejemplo para generar diferencias de color, graduaciones de color u otros efectos de color, así como diferencias de transmisión. Los componentes que no se cargan térmicamente por encima de 150°C en el empleo (por ejemplo placas de control, lunas de automóviles o armaduras), pueden estar también revestidos en toda su superficie. En el caso de una estructura laminar de varias capas, constituida por esmaltes de poliuretano de la composición descrita, teñidos de igual o diferente manera, pueden permanecer sin revestir zonas aisladas, mediante lo cual se pueden generar diversas zonas de color o diversas zonas transparentes, incluyendo zonas opacas con una transmisión por debajo de un 1 %.

Componentes que no se cargan térmicamente en el empleo por encima de 150°C, y que se cargan mecánicamente solo con moderación (como por ejemplo guarniciones de automóviles, placas de control de neveras, lavadoras o lavavajillas), se pueden revestir también en el lado que está orientado al usuario. Con el sistema de poliuretano descrito se pueden generar revestimientos con resistencia a arañazos elevada.

25 El procedimiento de serigrafía ofrece la ventaja de que, a través del grosor de tejido, se puede definir exactamente el grosor del revestimiento de visualización, de modo que en el proceso de acabado se pueden generar grosores de capa constantes con exactitud elevada, también a través de superficies anchas, planas. Este aspecto, como ya se ha mencionado en el caso de capas de visualización, es de especial significado puesto que de este modo la transmisión para la luz de los elementos luminicos es ajustable de manera definida, y permanece constante a través del área de visualización total.

30 Grosos de tejido apropiados son 54-64, 100-40 y 140-31. En el caso de aplicaciones que requieren una nitidez de cantos elevada, se pueden emplear tejidos finos (por ejemplo tejidos 100-40 con una anchura de malla de 57 µm, o tejidos 140-31 con una anchura de malla de 36 µm). Con estos tejidos se obtienen normalmente grosores de capa en el intervalo de 1-10 µm. Tejido relativamente grueso, por ejemplo tejido 54-64 (con una anchura de malla de 115 µm), tiene la ventaja de que también se pueden emplear partículas de pigmento relativamente grandes (por ejemplo pigmentos de efecto, pigmentos de brillo nacarado en forma de plaquetas con longitudes de canto de hasta 100 µm, etc), sin que en la impresión se añadan las mallas de tejido. Si se emplean pigmentos con conductividad eléctrica (por ejemplo hollín en la cantidad ya citada anteriormente), con tejidos 54-64 (o tejidos más gruesos) se pueden obtener capas de visualización suficientemente gruesas, y con ello suficientemente opacas, que, debido a las excelentes propiedades aislantes del sistema de agente aglutinante de poliuretano no presentan conductividad eléctrica, de modo que por debajo del revestimiento de visualización se pueden emplear conmutadores de contacto capacitivos. En el caso de grosores de tejido más finos, que proporcionan capas más finas, para obtener un revestimiento suficientemente opaco serían necesarias fracciones de pigmento más elevadas, mediante lo cual la conductividad del revestimiento para la aplicación de conmutadores de contacto capacitivos puede aumentar de manera inadmisiblemente.

45 Con el procedimiento de serigrafía, para la aplicación selectiva de la tinta en zonas no revestidas de una placa revestida, lisa por ambos lados, opaca en las demás zonas, tampoco es necesaria una tecnología de enmascarado costosa (como por ejemplo en el caso de procedimientos de precipitación por pulverización o en fase gaseosa). Incluso si el revestimiento (opaco) de la zona que rodea al área de visualización es muy grueso (hasta 60 µm), de modo que la capa de visualización se debe imprimir en una concavidad, a pesar de las etapas a superar no se presentan problemas en el revestimiento del área de visualización descubierta.

50 En especial si la capa de visualización se imprime aproximadamente 1-5 mm solapando sobre el revestimiento en el área restante, no se presentan puntos no humectados en los bordes, es decir, en los cantos, donde termina el revestimiento de la zona circundante.

La impresión solapante de la capa de visualización sobre el revestimiento de la zona circundante es ventajosa. Debido a tolerancias de acabado presentes, la exactitud con la que se efectúa la orientación de patrones para la impresión de la capa de visualización respecto a todas las demás capas ya impresas (incluyendo decoración del lado superior) es habitualmente 0,3-1,0 mm. Por lo tanto, sin solapamiento con el revestimiento de lado inferior circundante, debido a las tolerancias de acabado, mediante el desplazamiento de patrones pueden permanecer sin revestir zonas de la ventana de visualización. No obstante, si está previsto un solapamiento suficientemente grande de la capa de visualización con el revestimiento circundante, se puede asegurar que el área de visualización total se llene completamente por la capa de visualización.

Una condición importante en esta composición es que la capa de display se adhiera suficientemente al revestimiento circundante. En el caso de capas de visualización a base del sistema de poliuretano descrito se mostró que se consigue una buena unión con capas de silicato alcalino, en especial de los sistemas citados en los documentos DE 103 55 160 B4 y DE 10 2005 018 246 A1, con revestimientos de metal noble, en especial de los sistemas citados en los documentos DE 10 2005 046 570 B4 y DE 10 2008 020 895 B4, con sistemas sometidos a bombardeo iónico en fase gaseosa (DE 10 2007 030 503 B4), con revestimientos porosos a base de vidrio (EP 1 435 759 A2) o revestimientos de silicona reticulados (DE 10 2008 058 318 B3). Por el contrario, se producen problemas de humectación y adherencia si la capa circundante contiene como filmógeno de modo predominante (más de un 50 % en peso, referido a la capa endurecida) siliconas no reticuladas (polisiloxanos), o es fuertemente hidrófoba. No obstante, en este caso, el sistema de poliuretano se puede modificar correspondientemente mediante adición de resinas de silicona (por ejemplo resinas de metil- o fenilsilicona), u otras resinas.

El endurecimiento térmico del sistema de poliuretano aplicado se efectúa mediante calentamiento a 100°C-250°C, en especial mediante calentamiento a 160-200°C, durante un tiempo de 1-60 min, en especial de 30-45 min. Mediante el calentamiento se evapora por una parte el disolvente de la tinta, por otra parte se desbloquea el componente de isocianato, de modo que se desarrolla la reacción de reticulación con el componente con H ácido (por ejemplo poliesterpoliol), y se forma una película sólida. Normalmente no se aplican temperaturas superiores a 200°C, ya que el poliuretano formado comienza a descomponerse a partir de 200°C. La descomposición ocasiona una ligera coloración marrón del revestimiento, que generalmente no es deseada. No obstante, en casos especiales también se puede reticular a temperaturas más elevadas que 250°C y en tiempo extremadamente corto (1-5 min). Mediante la breve carga de temperatura se mantiene entonces limitada la coloración marrón.

La temperatura de reacción necesaria depende muy esencialmente, entre otras cosas, del agente de bloqueo con el que está bloqueado el componente de isocianato. De este modo, en el caso de isocianatos que están bloqueados con butanonoxima son suficientes 140-180°C para poner en marcha la reticulación, mientras que en el caso de isocianatos que están bloqueados con  $\epsilon$ -caprolactama son necesarios 160-240°C. El tiempo necesario para una reticulación suficiente depende de la selección del componente de isocianato y del compuesto con H ácido (poliesterpoliol). Este se puede acortar sensiblemente (a pocos minutos) mediante catalizadores, por ejemplo mediante aminas terciarias, pero en especial mediante catalizadores que contienen metales, por ejemplo sales de Zn, Co, Fe, Sn(IV), Sb y Sn(II). Son catalizadores especialmente apropiados alcoxilatos de estaño (IV), como por ejemplo dilaurato de dibutylestano y titanato de tetra-(2-etilhexilo), nafenato de cinc o cobalto. El catalizador o la mezcla de catalizadores se añaden en una cantidad de un 0,05-1 % en peso (referido a la pasta colorante).

Debido a la baja temperatura de reticulación del sistema de poliuretano, como substratos son apropiados no solo vitrocerámicas transparentes, sino también vidrios transparentes (por ejemplo vidrio de borosilicato, vidrio sódico-cálcico, vidrio de alumosilicato, vidrio de silicato alcalinotérrico), que puede estar laminado o aplicado de manera flotante, y templado previamente por vía térmica o química (como se describe, por ejemplo, en el documento EP 1 414 762 B1), o materiales sintéticos transparentes.

Los substratos no revestidos pueden estar también ligeramente tonalizados (por ejemplo marrón, rojo, o también azul), pero deben seguir siendo suficientemente transparentes para indicadores lumínicos ( $1 \% \leq T_{\text{vis}} \leq 100 \%$ ), es decir, no deben ser opacos a la luz.

Los substratos no deben ser necesariamente placas planas, sino que también pueden estar curvados o abombados, o conformados de otro modo.

Para superficies de cocción se emplean preferentemente vitrocerámicas de tipo  $\text{Li}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ , en especial vitrocerámica transparente, no teñida, con una dilatación térmica de  $-10 \cdot 10^{-7} \text{ K}^{-1}$  a  $+30 \cdot 10^{-7} \text{ K}^{-1}$  en el intervalo de temperaturas 30-500°C, cuya composición conocida se indica, entre otras, en la siguiente tabla 3.

Tabla 3: composición de substratos de cerámica de vidrio apropiados

## ES 2 555 280 T3

Oxido elemental	Composición de vitrocerámica [% en peso]		
SiO <sub>2</sub>	66 - 70	50 - 80	55 - 69
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	> 19,8 - 23	12 - 30	19 - 25
Li <sub>2</sub> O	3 - 4	1 - 6	3 - 4,5
MgO	0 - 1,5	0 - 5	0 - 2,0
ZnO	1 - 2,2	0 - 5	0 - 2,5
BaO	0 - 2,5	0 - 8	0 - 2,5
Na <sub>2</sub> O	0 - 1	0 - 5	0 - 1,5
K <sub>2</sub> O	0 - 0,6	0 - 5	0 - 1,5
TiO <sub>2</sub>	2 - 3	0 - 8	1 - 3
ZrO <sub>2</sub>	0,5 - 2	0 - 7	1 - 2,5
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0 - 1	0 - 7	-
Sb <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	-	0 - 4	-
As <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	-	0 - 2	-
CaO	0 - 0,5	0	0 - 1,5
SrO	0 - 1	0	0 - 1,5
Nd <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	-	-	0,004 - 0,4
B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	-	-	0 - 1
SnO <sub>2</sub>	-	-	0-0,4
Fuente	EP 1 170 264 B1, reivindicaciones 14-18	JP 2004-193050 A2	EP 1 837 314 B1

Las vitrocerámicas contienen al menos uno de los siguientes agentes de afinado: As<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, SnO<sub>2</sub>, CeO<sub>2</sub>, compuestos de sulfato o cloruro.

- 5 En un primer ejemplo de ejecución se parte de una placa vitrocerámica (1) lisa por ambos lados, incolora, que presenta aproximadamente 60 cm de anchura, 80 cm de longitud y 4 mm de grosor, con la composición según la EP

1 837 314 B1 (tabla 3), que se revistió y ceramizó en el lado superior con pintura decorativa cerámica (6) según el documento DE 197 21 737 C1 en una matriz de puntos, que se dejó descubierta en el área de visualización (3).

5 Como se muestra en la figura 1, a continuación se aplicó en el lado inferior de la placa vitrocerámica ceramizada (1) una primera capa de color (2) colorante y opaca constituida por una tinta sol-gel, mediante serigrafía pero bajo escotadura del área de visualización.

10 El revestimiento colorante (2) se secó a 100°C 1 hora, y se secó al horno a 350°C 8 horas. A continuación se imprimió otra tinta sol-gel (4) como segunda capa de color (capa cubriente) sobre la primera capa de color (2), y se secó a 150°C 30 min para conseguir propiedades como una alta resistencias a arañazos, así como estanquidad frente a agua y aceite. Del documento DE 103 55 160 B4 se pueden extraer detalles sobre el revestimiento del lado inferior de superficies de cocción vitrocerámicas con capas sol-gel colorantes, opacas.

15 En el área de visualización acotada (3) se aplicó solo la tinta de poliuretano con la composición (A), tabla 4, mediante serigrafía (tejidos de tamizado 54-64), solapando la capa de visualización (5) obtenida aproximadamente 1 mm con el revestimiento circundante. En lugar de la tinta con composición (A), también se pueden aplicar las demás composiciones ejemplares (B) a (I). Las composiciones (A) a (D) se diferencian solo en la selección de componentes de poliuretano. En el caso de las composiciones (E) y (F), se varió la proporción estequiométrica de endurecedor a aglutinante. Esta asciende a 1,3 : 1 en la composición (E), y a 1,6 : 1 en la composición (F). La composición (G) contiene pigmentos más gruesos en lugar de hollín finamente dividido, como se emplean actualmente en capas de visualización de superficies de cocción, que se encuentran en el mercado. Las composiciones (H) e (I) no contienen pigmento, sino un colorante de complejo metálico orgánico de valor elevado, que se disolvió en el sistema de poliuretano. Las tintas de poliuretano se reticularon 45 min a 160°C, 200°C o 240°C (véase la tabla 6).

20 La pasta de hollín empleada en las tintas de poliuretano de composición (A) a (F) se obtuvo homogeneizándose 177 g de acetato de butilcarbitol, 37 g de agente dispersante Schwego Wett 6246 (polímeros en combinación con fosfatos) y 164 g de Surpass® black 7 (Sun Chemical Corporation, 55 % en peso de hollín en un 45 % en peso de Laropal® A 81) con el dispositivo de disolución 20 min a una velocidad de rotación de 13,1-15,7 m/s. La velocidad de rotación debía ascender al menos a 12 m/s, para que el hollín se dispersara de manera suficientemente fina.

Tabla 4a: composición de las tintas de imprenta

Componente de color	Composición en % en peso								
	A	B	C	D	E	F	G	H	I
Desmodur BL 3175 SN (al 75% en Solvent-naphta 100)	37,79	23,09	34,32	-	42,56	46,21	32,52	38,94	-
Desmodur BL 3272 MPA (al 72% en acetato de metoxipropilo)	-	-	-	40,11	-	-	-	-	42,21
Desmophen 651 (al 65 % en acetato de metoxipropilo)	35,75	-	-	33,43	30,98	27,33	30,78	36,84	27,07
Desmophen 670 (al 60 % en acetato de butilcarbitol)	-	-	44,83	-	-	-	-	-	-
Desmophen 680 (al 70 % en acetato de butilo)	-	50,45	-	-	-	-	-	-	-
Pasta de hollín (contiene 3,92 g de acetato de butilcarbitol)	8,38	8,38	8,38	8,38	8,38	8,38	-	-	-
Pigmento de brillo nacarado Iriodin® 111 Rutil Feinsatin (mica revestida de TiO <sub>2</sub> /SnO <sub>2</sub> , Merck	-	-	-	-	-	-	10,30	-	-

ES 2 555 280 T3

Componente de color	Composición en % en peso								
	A	B	C	D	E	F	G	H	I
KGaA)									
Pigmento de brillo nacarado Iriodin <sup>®</sup> 305 Solar Gold (mica revestida de óxido de Ti/Fe/Si/Sn, Merck KGaA)	-	-	-	-	-	-	0,90	-	-
Graphit Timrex <sup>®</sup> SFG15 (D90 = 15 - 20 µm)	-	-	-	-	-	-	3,50	-	-
Colorante complejo de cromo ORASOL <sup>®</sup> Black RLI (BASF SE)	-	-	-	-	-	-	-	2,22	2,22
Acetato de butilcarbitol	16,08	16,08	10,47	16,08	16,08	16,08	20,00	20,00	20,00
Espesante Byk-410 (urea modificada)	1,50	1,50	1,50	1,50	1,50	1,50	1,50	1,50	-
Espesante ácido silícico pirógeno HDK-N20 (Wacker)	-	-	-	-	-	-	-	-	8,00
Antiespumante Byk-054 (disolución de polímero, exenta de silicona)	0,50	0,50	0,50	0,50	0,50	0,50	0,50	0,50	0,50

Tabla 4b: composición de las capas endurecidas

Componente de capa	Composición en % en peso								
	A	B	C	D	E	F	G	H	I
Poliuretano	93,4	93,6	93,5	93,3	93,5	93,5	75,2	96,0	82,5
Laropal <sup>®</sup> A 81	3,0	2,8	2,9	3,0	2,9	2,9	-	-	-
Hollín	3,6	3,6	3,6	3,7	3,6	3,6	-	-	-
Iriodin <sup>®</sup> 111	-	-	-	-	-	-	17,4	-	-
Iriodin <sup>®</sup> 305	-	-	-	-	-	-	1,5	-	-
Timrex <sup>®</sup> SFG15	-	-	-	-	-	-	5,9	-	-
ORASOL <sup>®</sup> Black RLI	-	-	-	-	-	-	-	4,0	3,8
HDK-N20	-	-	-	-	-	-	-	-	13,7

Tabla 5: estabilidad de color de las capas de visualización

Propiedad		Carga térmica								
		A			D			H		
		nula	12 h 150 °C	45 min 200 °C	nula	12 h 150 °C	45 min 200 °C	nula	12 h 150 °C	45 min 200 °C
Valores de color (cerámica blanca)	L*	26,54	26,73	26,47	26,51	26,88	26,24	24,72	24,87	25,03
	a*	0,03	0,07	-0,05	0,09	0,09	0,11	1,39	1,40	1,47
	b*	-0,28	-0,13	0,09	-0,60	-0,46	-0,58	-1,60	-1,67	-1,87
Diferencia de color	$\Delta E$	-	0,2	0,4	-	0,4	0,3	-	0,2	0,4

5 En otra forma de ejecución se puede invertir también el orden en el que se aplican la capa display (5) y la capa cubriente (4): la capa de visualización (5) se aplica entonces tras el secado al horno de la capa colorante (2) en el área de visualización, y la capa cubriente (4), con escotadura en el área de visualización, se aplica sobre la capa de visualización (5) desecada, como se muestra en la figura 2. En esta variante es importante que la capa cubriente (4) no requiere temperatura de secado o cochura más elevada que 250°C, ya que la capa de visualización a base de poliuretano se descompone perceptiblemente (bajo formación de humo) a temperaturas más elevadas que 250°C.

10 En la figura 3 se representa un perfeccionamiento de esta forma de ejecución, en el que la capa cubriente (4) se extiende hasta el área de visualización (3) y únicamente permanecen descubiertas pequeñas zonas aisladas, por ejemplo inmediatamente por encima de las lámparas (7). La ventaja de esta forma de ejecución consiste en que, incluso en el caso de iluminación extremadamente fuerte del campo de cocción (por ejemplo a través de luces halógenas de campanas de extracción modernas) en el área de visualización (3) no se puede ver en la placa de cocción, ya que la capa cubriente (4) reduce la transmisión – con excepción de determinadas zonas (por ejemplo directamente a través de LEDs) – a menos de un 2 %.

15 Aplicándose la capa de visualización en un (segundo o tercer) paso de impresión separado en la zona acotada prevista, el tono de color de la capa de visualización se puede seleccionar independientemente de la capa colorante que la rodea.

20 En este ejemplo, el grosor de capa de la capa sol-gel colorante y la capa cubriente sol-gel asciende en suma a  $35,4 \pm 3,0 \mu\text{m}$ . El grosor de capa de la capa de visualización con composición (A) asciende a  $10,3 \pm 0,1 \mu\text{m}$ . Los grosores de capa de las demás composiciones (B) a (I) se sitúan en el mismo orden de magnitud, ya que se imprimieron todas las composiciones ejemplares con tejidos de tamizado 54-64, y la fracción de producto sólido de las composiciones (A) a (I) es comparable (54-60 % en peso). Las capas de visualización se pudieron imprimir sin problema, es decir, sin zonas no impresas en los cantos, en la zona escotada.

25 La transmisión en la zona de luz visible,  $T_{\text{vis}}$ , se sitúa en un 8,2 % para la capa de visualización según composición (A). La transmisión de las demás capas pigmentadas con hollín se sitúa en el mismo orden de magnitud (7,3-10,6 %), ya que el contenido en hollín predeterminado en las variantes (A)-(F) pigmentadas con hollín se mantiene constante en un 3,6 %, y las tintas se imprimieron con el mismo tejido de tamizado (54-64). Las diferencias de transmisión entre las capas de visualización obtenidas se basan en fluctuaciones en la obtención de color y en la impresión del revestimiento. Partiendo de las diferencias de transmisión, relativamente reducidas, se puede concluir en suma sobre una reproducibilidad elevada en el proceso de acabado. La figura 4 muestra la curva de transmisión de vitrocerámica no revestida, y revestida en el área de visualización con composición (A). La transmisión  $T_{\text{vis}}$  se calculó a partir del gradiente de transmisión según DIN EN 410 para tipo de luz normalizada D65, observador a 2°. Es llamativo que la transmisión de la vitrocerámica provista de revestimiento (A) sea casi constante en el intervalo de longitudes de onda total de luz visible (400-750 nm). La modificación asciende apenas a un 3,1 %. Es válida una comparación para las demás composiciones pigmentarias de hollín (B) a (F). Por lo tanto, las capas de poliuretano

pigmentadas con hollín se diferencian de todos los demás revestimientos de visualización conocidos hasta la fecha por su transparencia, casi no modificada, a través del intervalo de longitudes de onda total de luz visible.

A modo de ejemplo, la transmisión del revestimiento de metal noble dado a conocer en el documento DE 10 2006 027 739 B4 asciende a un 2,8 % para luz violeta (400 nm), y un 13,5 % para luz roja oscura (750 nm). Por lo tanto, la diferencia de transmisión entre ambos tipos de luz asciende a un 10,7 %, y por consiguiente es más del triple que la diferencia de transmisión en capas de poliuretano pigmentadas con hollín. Otras capas de metal noble que se encuentran en el mercado presentan diferencias de transmisión aún mayores. También capas de visualización sobre base sol-gel (por ejemplo según el documento DE 10 2009 010 952) presentan diferencias de transmisión relativamente grandes entre luz violeta y roja oscura, de un 11 %, e incluso hasta un 20 %.

Por lo tanto, las capas de visualización de poliuretano pigmentadas con hollín son ampliamente más apropiadas para visualizaciones de varios colores que los revestimientos de visualización que se encuentran en el mercado, ya que las capas de poliuretano pigmentadas con hollín en el espectro visible total son uniformemente transparentes, sin comparación hasta la fecha, y por lo tanto pueden iluminar a través con la misma claridad, por ejemplo, LEDs u otras lámparas azules, verdes, amarillas, blancas, rojas. Este efecto es deseable porque el mercado exige momentáneamente superficies de cocción con áreas de visualización que sean, del mismo modo, suficientemente transparentes tanto para luz roja, como también para luz azul.

La dispersión de la capa de visualización con composición (A), que se determinó con el mismo procedimiento que en el documento DE 10 2006 027 739 B4, se sitúa en el intervalo de luz visible a 3,7-5,1 %. Por lo tanto, la dispersión de la capa pigmentada con hollín es mayor que en el caso de las capas de metal noble según el documento DE 10 2006 027 739 B4, pero claramente menor que en las capas de visualización de silicona y sol-gel que se encuentran en el mercado (véase el documento DE 10 2009 010 952, y ejemplos comparativos en el documento DE 10 2006 027 739 B4).

La figura 5 muestra el gradiente de dispersión de la vitrocerámica, que está revestida con capas de visualización de la composición (A), (C), (D), (F) a (H), en el intervalo de longitudes de onda relevante de 400-750 nm. Por motivos de simplicidad no se representaron las curvas de dispersión de las composiciones (B), (E) e (I); las curvas de dispersión de las composiciones (B) y (E) transcurren entre las curvas (D) y (F), la curva de dispersión de la composición (I) transcurre casi en superposición con la curva (H). La dispersión de la luz visible a través de la vitrocerámica no revestida es despreciablemente reducida, entre otras cosas porque la rugosidad de la vitrocerámica no revestida, transparente, asciende solo a  $R_a = 0,004 \pm 0,001 \mu\text{m}$ . La rugosidad de las capas de poliuretano pigmentadas con hollín (A) a (F) se sitúa en el intervalo 0,01-0,02  $\mu\text{m}$ . La rugosidad reducida de la vitrocerámica y de las capas (A) a (F), así como (H) e (I), es la condición para una dispersión reducida y la alta calidad de visualización vinculada a la misma, que se aproxima a la de capas de metal noble. En la figura 5 se representa también la dispersión de la capa de poliuretano con composición (G), que contiene pigmentos relativamente gruesos. El revestimiento (G), con  $R_a = 0,43 \pm 0,08 \mu\text{m}$ , es claramente más rugoso, y dispersa la luz en gran medida. La calidad de visualización es correspondientemente moderada. La pigmentación del revestimiento (G) corresponde a la pigmentación del ejemplo de ejecución (B) en el documento DE 10 2009 010 952 (proporción de fracción de iridín respecto a fracción de grafito = 3,2 : 1). Por lo tanto, ambas capas tienen un tono de color comparable, una transmisión y dispersión comparable. No obstante, en contrapartida al ejemplo de ejecución (B) en el documento DE 10 2009 010 952, con el que se consigue una resistencia a arañazos de 200 g, el revestimiento de poliuretano (G) es claramente más resistente a arañazos (la resistencia a arañazos se sitúa en 800 g).

La dispersión de las variantes (H) e (I) es extremadamente reducida, ya que para la coloración se empleó un colorante orgánico soluble. Ya que en la composición (H) no están presentes partículas de producto sólido, y el esmalte corre uniformemente, la rugosidad del revestimiento (H) endurecido se sitúa en el mismo orden de magnitud que la rugosidad de la superficie vitrocerámica no revestida. La calidad de visualización de los revestimientos (H) e (I) es excelente (visualizaciones muy claras de LEDs azules, verdes, blancos o rojos), y no es inferior en nada a la calidad de capas de metal noble.

La rugosidad se determinó según DIN EN ISO 4288 con un perfilómetro de corte manual. La desviación standard se calculó a partir de tres medidas representativas (tramo de medida aislado  $\lambda_c = 0,08 \text{ mm}$ , tramo de medida  $\lambda_n = 0,40 \text{ mm}$ , en total 0,48 mm de longitud de barrido total [tramo de medida incluyendo cabeza y cola de respectivamente  $\frac{1}{2} \lambda_c$ ]; en el ejemplo de ejecución (G)  $\lambda_c$  asciende a 0,08 mm,  $\lambda_n$  asciende a 4,0 mm, y la longitud de barrido total asciende a 4,8 mm).

La superficie de cocción revestida acabada se incorporó a una placa de cocción, y bajo condiciones relevantes para la práctica (con iluminación bajo campana de extracción de uso común) se verificó si el indicador lumínico conectado (indicador de 7 segmentos de un campo de mando de control táctil de E.G.O.) es suficientemente reconocible. Ya que los elementos lumínicos de indicadores habituales actualmente son reconocibles claramente desde una

5 distancia de 60-80 cm (es decir, iluminan con suficiente nitidez y claridad a través de la vitrocerámica revestida), la transmisión de las capas de visualización (A) a (I) es suficiente. Con el indicador lumínico desconectado se verificó bajo las mismas condiciones de iluminación si a través de las capas de visualización se puede reconocer el campo de mando de control táctil. Ya que el campo de mando en estado desconectado no era reconocible, las capas de visualización limitan bastante la visión en la placa de cocción.

Ya que las capas de visualización no contienen metales nobles, éstas son claramente más económicas que revestimientos a base de preparados de metal noble.

10 La resistencia a arañazos de los revestimientos (A) a (I) asciende al menos a 300 g y se extiende hasta 1000 g. Por consiguiente, la resistencia a arañazos de las capas de poliuretano es un múltiplo más elevada que en capas de visualización convencionales con resinas de silicona como filmógeno, que no soportan ni siquiera una carga de 100 g. La resistencia a arañazos de las capas de poliuretano es aproximadamente dos a tres veces más elevada que en el caso de capas display de base sol-gel (DE 10 2009 010 952), y se sitúa en el mismo orden de magnitud que la resistencia a arañazos de capas de metal noble (DE 10 2006 027 739 B4).

15 La medida de la resistencia a arañazos se llevó a cabo colocándose la aguja de metal duro cargada con el respectivo metal (100 g, 200 g, ..., 800 g, 900 g, 1000 g) (radio de aguja: 0,5 mm) verticalmente sobre el revestimiento y conduciéndose sobre el revestimiento aproximadamente a lo largo de 30 cm con una velocidad de 20-30 cm/s. La valoración se efectuó visualmente por el usuario a través de la vitrocerámica. El ensayo se considera aprobado con la carga seleccionada si desde una distancia de 60-80 cm no se reconoce ningún daño en fondo blanco y a la luz diurna D65.

20 La resistencia a arañazos de las capas de poliuretano es dependiente de la temperatura de reticulado y del tiempo de reticulado. En los sistemas de poliuretano presentados, a partir de 140°C (45 min) se obtienen capas secas, fijas al uso, cuya resistencia a arañazos se sitúa en el intervalo de 100 a 200 g. solo a partir de 160°C (45 min) se obtienen resistencias a arañazos claramente más elevadas, de 300 g y superiores. En el caso de los sistemas (A) y (C), un aumento de la temperatura no condujo a un aumento adicional de la resistencia a arañazos, mientras que la resistencia a arañazos del sistema (B) y del sistema bloqueado con  $\epsilon$ -caprolactama (D) se pudo aumentar a 600 g mediante aumento de la temperatura a 200°C (45 min). El aumento subsiguiente de temperatura de reticulación a hasta 240°C no originó un aumento adicional de la resistencia a arañazos. No obstante, con las variantes (E) y (F) se pudieron realizar resistencias a arañazos extremadamente elevadas, de 800 g a más de 1000 g, mediante reticulación a 240°C. La causa de la elevada resistencia a arañazos de estas variantes radica en la alta densidad de reticulación, que se puede alcanzar debido al exceso de endurecedor. También es llamativa la alta resistencia a arañazos de la variante (G), que se basa presumiblemente en las partículas de mica contenidas. Como era de esperar, la variante (H), que se basa en una composición de agente aglutinante comparable a la de la variante (A), tiene una resistencia a arañazos comparable a la de la variante (A).

35 La adherencia de las capas de poliuretano (A) a (I) endurecidas es suficiente. Se verificó la misma con el denominado „ensayo TESA“, extendiéndose sobre el revestimiento endurecido y retirándose después bruscamente una banda de película adhesiva transparente (Tesafilm tipo 104, Beiersdorf AG). Ya que los revestimientos no se pueden desprender de la vitrocerámica con la banda adhesiva, éstos son suficientemente adhesivos.

40 No obstante, en el caso de carga con agua (24 horas) se mostró que la adherencia en algunos sistema se reduce drásticamente. Los revestimientos (A) a (D) se desprenden del substrato vitrocerámico mediante el „ensayo TESA“ tras el tratamiento con agua. No obstante, ya que las capas de visualización no están expuestas en la práctica a una humedad tan fuerte, la adherencia se considera suficiente. En el caso de humedad elevada, por ejemplo, la electrónica en la placa de cocción se dañarían, componentes que contienen hierro (bastidor, etc) se corroerían, y los conmutadores de contacto capacitivo por debajo del área de visualización ya no funcionarían debido a la conductividad eléctrica del agua. El tratamiento con agua se puede emplear para desprender de nuevo del substrato capas de visualización defectuosas, endurecidas, con el fin de efectuar de nuevo el revestimiento del área de visualización.

50 La resistencia frente a agua se puede mejorar reticulándose a temperatura más elevada. A modo de ejemplo, la variante (C) aprueba el „ensayo TESA“ tras 24 horas de carga con agua si el revestimiento se reticula a 200°C (45 min). La variante (A) aprueba el „ensayo TESA“ tras carga con agua si el revestimiento se reticula a 240°C (45 min). Por el contrario, las composiciones (G) y (H), ya a la temperatura de reticulación habitual (160°C), tienen una adherencia suficiente también tras carga con agua. Este resultado indica que la adherencia de las variantes (A) a (F) se reduce debido al Laropal® A 81 contenido, o bien mediante la ausencia de Laropal® A 81 (u otras resinas no resistentes a humedad) se pueden obtener revestimientos con adherencia acrecentada.

Sorprendentemente, la resistencia al impacto de la vitrocerámica no se reduce debido a las capas de poliuretano, convenientemente adhesivas. Evidentemente, a pesar de su dureza, las capas son suficientemente elásticas para compensar diferencias de tensión debidas a diferente dilatación térmica. La resistencia al impacto se determinó mediante ensayo de caída de bola con una bola de acero (200 g, 36 mm de diámetro).

5 Aunque las capas de visualización (A) a (F) contienen un pigmento con conductividad eléctrica (3,6 % en peso de hollín, referido a la capa endurecida), los revestimientos son apropiados para conmutadores de contacto capacitivos. El control se efectuó con ayuda de un campo de mando de control táctil de E.G.O. A través del conmutador de contacto capacitivo de la unidad se pudieron conectar sin problema las zonas de cocción cuando las capas de visualización con las composiciones (A) a (F) estaban dispuestas por encima del conmutador de contacto (8) (fig. 1).  
10 La resistencia de superficie eléctrica de los revestimientos se sitúa a temperatura ambiente (20°C) en más de 350 GΩ/cuadrado (30 GΩ/cuadrado a 100°C, 1 GΩ/cuadrado a 150°C). Para la función sin averías de conmutadores de contacto capacitivos se considera suficiente una resistencia de superficie en el intervalo de megaohmios. También las capas display (G), (H) e (I) son apropiadas para conmutadores de contacto capacitivos.

15 La resistencia por superficie de un revestimiento de display se puede determinar de manera relativamente sencilla con un ohmiómetro, al aplicarse ambos electrodos del aparato de medida lo más cerca posible entre sí (con aproximadamente 0,5 – 1 mm de distancia) sobre el revestimiento. La resistencia indicada por el aparato de medida corresponde aproximadamente a la resistencia de superficie del revestimiento.

20 Las capas display de la composición (A) a (F), así como la variante (G), pigmentadas con hollín, no son apropiadas para conmutadores de contacto infrarrojos, ya que la transmisión en el intervalo infrarrojo próximo (a 940 nm) se sitúa en un 25 % o por debajo (véase la figura 4 y el documento DE 10 2009 010 952). Debido a la alta transmisión para luz de longitud de onda 940 nm (88 %), las composiciones (H) e (I) son extraordinariamente apropiadas para conmutadores de contacto infrarrojos. En este punto, las variantes (H) e (I) superan las capas de metal noble presentadas en el documento DE 10 2006 027 739 B4, que son apropiadas exclusivamente para conmutadores de contacto capacitivos, pero no para conmutadores de contacto IR.

25 La estabilidad del tono de color de las capas de visualización (A), (D) y (H) se analizó de manera representativa para todas las demás recetas mediante comparaciones de los valores de color que se obtuvieron antes y después de carga térmica (12 horas 150°C o 45 min 200°C).

30 Los valores de color de los revestimientos con la composición (A), (D) y (H) – antes y después de carga térmica – se indican en la tabla 5. Estos se midieron con un fotómetro espectral (Mercury 2000, firma Datacolor; tipo de luz D65; ángulo de observación: 10°) a la vista del usuario, es decir, a través del sustrato, colocándose bajo la capa display la porcelana blanca que se emplea también para el calibrado del aparato de medida. Esta medida es necesaria, ya que las capas display transparentes se tuvieron que medir para comparación de lugar del color en el diagrama cromático contra un fondo igual de modo reproducible. La indicación de los valores de color se efectúa según el sistema CIELAB (DIN 5033, parte 3 „índices de medida de color“). Según DIN 6174, la diferencia de color ΔE asciende como máximo a 0,2 hasta 0,4. La diferencia de color determinada es muy reducida, se sitúa en el intervalo de exactitud de medida (0,1-0,2), o apenas por encima. En el control con ojo de visión normal, después de 12 horas a 150°C no se pudo identificar una diferencia de color, después de 45 min a 200°C se pudo identificar una pequeña diferencia de color, apenas perceptible. Por lo tanto, los sistemas de poliuretano son suficientemente estables frente a la carga térmica esperada.  
35

40 En la tabla 6 se reúnen las propiedades de los revestimientos de visualización discutidos

Tabla 6: propiedades de capas de visualización sobre vitrocerámica

Propiedad	Composición								
	A	B	C	D	E	F	G	H	I
Grosor de capa en [µm] (54-64)	10,3±0,1	9,9±0,1	10,3±0,1	10,7±0,7	10,6±0,2	9,6±0,2	10,5±0,1	10,1±0,1	10,6±0,3
Transmisión τ <sub>vis</sub>	8,2 %	8,3 %	10,6 %	7,3%	7,6 %	9,7 %	11,2 %	3,0 %	3,2 %

ES 2 555 280 T3

Propiedad	Composición								
	A	B	C	D	E	F	G	H	I
Transmisión a 400 nm	5,9 %	6,4 %	8,0 %	5,9 %	5,9 %	7,6 %	5,1 %	3,2 %	3,5 %
Transmisión a 750 nm	9,0 %	8,9 %	11,4 %	7,9 %	8,3 %	10,3 %	18,7 %	80,6 %	81,2 %
Diferencia de transmisión $\Delta T_{400nm-750nm}$	3,1 %	2,5 %	3,4 %	2,0 %	2,4 %	2,7 %	13,6 %	77,4 %	77,7 %
Transmisión a 940 nm	10,0 %	9,9 %	12,6 %	8,8 %	9,3 %	11,4 %	25,8 %	88,3 %	87,7 %
Aptitud para sensores táctiles IR	no	si	si						
Aptitud para sensores capacitivos	si								
Resistencia a arañazos de (temperatura reticulación)	400 g (160 °C)	600 g (200 °C)	300 g (160 °C)	600 g (200 °C)	800 g (240 °C)	> 1000 g (240 °C)	800 g (160 °C)	500 g (160 °C)	400 g (200 °C)
Adherencia	o.k.								
Rugosidad de la capa [ $\mu\text{m}$ ]	0,012 $\pm$ 0,001	0,011 $\pm$ 0,001	0,017 $\pm$ 0,001	0,017 $\pm$ 0,001	0,010 $\pm$ 0,001	0,012 $\pm$ 0,001	0,428 $\pm$ 0,078	0,002 $\pm$ 0,001	0,016 $\pm$ 0,002
Vista en placa de cocción suficientemente reducida	si								
Suficientemente transparente para indicadores lumínicos	si								
Viscosidad a 200 s <sup>-1</sup> (mPa s)	1330	810	500	1050	1040	940	1210	1210	2900
Dispersión a 400 nm	3,7 %	4,1 %	4,4 %	3,8 %	4,0 %	4,9 %	4,6 %	0,01 %	0,05 %

Propiedad	Composición								
	A	B	C	D	E	F	G	H	I
Dispersión a 750 nm	5,1 %	4,6 %	5,7 %	4,3 %	4,8 %	6,0 %	15,8 %	0,79 %	0,83 %

- 5 En otra forma de ejecución, también se pueden emplear como capas de visualización para superficies de cocción capas de poliuretano que están provistas de capas de metal noble colorante por el lado inferior. Son conocidas superficies de cocción con capas de metal noble como revestimiento del lado inferior, por ejemplo, por los documentos DE 10 2005 046 570 B4 y DE 10 2008 020 895 B4. En el área de visualización están acotadas las capas de metal noble opacas. El revestimiento del área de visualización con los sistemas de poliuretano presentados proporciona una capa de visualización que – como ya se ha descrito – es suficientemente transparente a la luz de los elementos lumínicos, y simultáneamente impide de modo eficaz la visión en el interior de la placa de cocción.
- 10 El revestimiento de poliuretano (5) se puede aplicar solapando sobre la capa de metal de noble secada al horno (2), y endurecer por vía térmica según la figura 6. Si se emplea un sistema de poliuretano que está pigmentado con hollín o teñido con colorantes orgánicos, mediante tal revestimiento de poliuretano se puede reemplazar, por ejemplo, la capa display de metal noble citada en el documento DE 10 2006 027 739 B2, sin que se tengan que aceptar pérdidas respecto a la calidad de visualización (dispersión, transmisión en la zona espectral visible).
- 15 No obstante, el revestimiento de poliuretano (5) también se puede aplicar adicionalmente al área de visualización a lo largo de la capa de metal noble total (fig. 7). Sin embargo, las zonas que están más calientes que 250°C en el funcionamiento de la superficie de cocción, se debían escotar para evitar la formación de productos de descomposición en el funcionamiento. La capa de poliuretano, además de la función como capa display, tiene también la función de una capa protectora, ya que puede proteger la capa de metal noble (2) frente a arañazos o frente a la penetración de grasas o siliconas (por ejemplo procedentes de pegamentos). Esta forma de ejecución, en la que la capa de poliuretano no se aplica solo en el área de visualización, sino casi a lo largo de la superficie de cocción total, tiene la ventaja de que no se tiene que aplicar una capa protectora adicional.
- 20
- 25 Mediante la capa de poliuretano se pueden proteger no solo capas de metal noble frente a arañazos o frente a la penetración de grasas o siliconas, sino también capas sol-gel, capas sometidas a bombardeo iónico en fase gaseosa o basadas en vidrio. En casos especiales, el color de la capa de poliuretano está adaptado al color de la capa colorante, de modo que mediante la capa de poliuretano se pueden recubrir puntos defectuosos en la capa colorante.
- 30 En otras formas de ejecución análogas a la fig. 1, la fig. 2 y la fig. 3, para la protección de la capa de metal noble (2) se puede emplear también otra tinta (4), por ejemplo un sistema de resina alquídica modificado con silicón, que, eventualmente, está adaptado en color al sistema de metal noble, para recubrir puntos defectuosos, como por ejemplo orificios en la capa de metal noble. Como ya se ha mencionado, en las variantes según la fig. 2 o la fig. 3, la capa cubriente (4) debía ser endurecible a temperaturas hasta 250°C, ya que a temperaturas más elevadas comienza la descomposición del sistema de poliuretano. Con una capa protectora (4) gris se pueden recubrir, a modo de ejemplo, orificios en un revestimiento de metal noble plateado, con una capa protectora negra se pueden recubrir orificios en una capa de metal noble negra. Se mostró que el sistema de poliuretano es suficientemente compatible con sistemas de resina alquídica, de modo que en los puntos donde solapan las capas no se presentan problemas de adherencia.
- 35
- 40 En el caso de paneles de mando, paneles decorativos, lentes ópticas, cristales de horno, cristales de chimenea, u otros componente, que no se calientan a más de 200°C, por ejemplo también superficies de cocción con control de temperatura sofisticado, resultan otras posibilidades de combinación para el sistema de poliuretano presentado.
- 45 La primera capa de color sobre el substrato puede estar constituida también por poliuretano. Mediante impresión trasera con una o varias capas de tinta de poliuretano se pueden generar de este modo áreas de visualización y zonas opacas (transmisión por debajo de un 1 %). Es posible tanto la realización según la fig. 7, como también la realización inversa según la fig. 8, estando acotadas en al menos una zona, y encontrándose en el mismo lado de substrato la primera capa de color (2) o la segunda capa de color (5), o ambas capas de color.

En en caso de paneles de mando o decorativos, u otros componentes en los que el lado orientado al usuario no se somete a esfuerzo mecánico excesivo, las capas de poliuretano (2) y (5) se pueden aplicar también sobre lados opuestos. Según la fig. 9, de este modo se pueden generar igualmente áreas de visualización y zonas opacas. Según transparencia deseada, en un lado se pueden disponer también varias capas de tinta superpuestas, del mismo color o diferentes. Las capas de poliuretano se pueden combinar también con otros revestimientos (esmaltes, capas de resina epoxídica, de poliamida, entre otras) mediante sobreimpresión y escotadura.

**Llista de signos de referencia**

- |    |   |                              |
|----|---|------------------------------|
|    | 1 | Substrato                    |
|    | 2 | Capa colorante               |
| 10 | 3 | Área de visualización        |
|    | 4 | Capa cubriente               |
|    | 5 | Capa de visualización        |
|    | 6 | Decoración del lado superior |
|    | 7 | Lámpara                      |
| 15 | 8 | Conmutador de contacto       |

## REIVINDICACIONES

- 5 1.- Cuerpo moldeado liso, transparente, de vidrio o vitrocerámica constituido por sustrato y revestimiento transparente a partir de un sistema de poliuretano teñido, caracterizado por que el revestimiento de poliuretano contiene un poliisocianato reticulado térmicamente con un compuesto con H ácido, y el cuerpo moldeado revestido tiene una transmisión  $T_{vis}$  para la luz visible en el intervalo de 1-20, y porque la rugosidad  $R_a$  del sustrato y/o del revestimiento se sitúa por debajo de 0,5  $\mu\text{m}$ .
- 10 2.- Cuerpo moldeado según la reivindicación 1, caracterizado por que el material de partida para el revestimiento de poliuretano está constituido por un poliisocianato bloqueado y un compuesto con H ácido, siendo el poliisocianato bloqueado un poliisocianato alifático, aromático, cicloalifático o aralifático, y siendo el poliisocianato bloqueado preferentemente un poliisocianato alifático a base de diisocianato de hexametileno.
- 3.- Cuerpo moldeado según la reivindicación 2, caracterizado por que el poliisocianato bloqueado tiene un peso molecular de 800 a 10000 g/mol, en especial de 1000 a 1100 g/mol.
- 4.- Cuerpo moldeado según las reivindicaciones 2 y 3, caracterizado por que el poliisocianato bloqueado presenta 2 a 50, en especial 2 a 6 grupos isocianato bloqueados por molécula.
- 15 5.- Cuerpo moldeado según las reivindicaciones 1 a 4, caracterizado por que el compuesto con H ácido es un poliol, preferentemente un poliesterpoliol y/o un polieterpoliol, preferentemente ramificado, y/o una amina, una poliamina, un producto de transesterificación de aceite de ricino, aceite de linaza o aceite de soja con trioles, una resina alquídica, epoxídica, de silicona, fenol o poliacrilato, un polímero vinílico y/o un éster de celulosa, teniendo el poliesterpoliol ramificado un peso molecular medio de 1000 a 2000 g/mol, y una fracción de grupos hidroxilo de 3 y
- 20 más grupos hidroxilo por molécula.
- 6.- Cuerpo moldeado según las reivindicaciones 1 a 5, caracterizado por que el material de partida para el revestimiento de poliuretano contiene el poliisocianato bloqueado y el compuesto con H ácido en la proporción de equivalentes 1:1 a 2:1, preferentemente 1,1:1 a 1,6:1.
- 25 7.- Cuerpo moldeado según las reivindicaciones 1 a 6, caracterizado por que el revestimiento de poliuretano presenta una fracción de poliuretano en el intervalo entre un 55 y un 99,9 % en peso.
- 8.- Cuerpo moldeado según las reivindicaciones 1 a 7, caracterizado por que el revestimiento de poliuretano contiene pigmentos de color y/o pigmentos blancos y/o pigmentos negros, orgánicos y/o inorgánicos, presentando los pigmentos un diámetro medio de partícula de 1-25  $\mu\text{m}$ , preferentemente 5-10  $\mu\text{m}$ , y presentando el revestimiento preferentemente pigmentos monoazoicos, pigmentos diazoicos, pigmentos policíclicos, pigmentos de óxido de hierro, pigmentos de óxido de cromo, pigmentos de fase mixta oxídicos con estructura de rutilo o espinela, hollín, grafito,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{ZrO}_2$ , carbonatos o sulfuros.
- 30 9.- Cuerpo moldeado según las reivindicaciones 1 a 8, caracterizado por que el revestimiento de poliuretano presenta pigmentos fluidocristalinos y/o pigmentos brillantes y/o pigmentos fluorescentes orgánicos y/o inorgánicos, estando configurados los pigmentos brillantes como pigmentos en forma de plaquetas revestidos y/o no revestidos, y presentando los mismos preferentemente una longitud de canto máxima de 100  $\mu\text{m}$ , preferentemente de 10  $\mu\text{m}$ .
- 35 10.- Cuerpo moldeado según las reivindicaciones 1 a 9, caracterizado por que el revestimiento de poliuretano presenta al menos un colorante orgánico y/o inorgánico, siendo el colorante orgánico y/o inorgánico un colorante de color y/o negro y/o un colorante fluorescente, y siendo el mismo soluble en el material de partida para el revestimiento de poliuretano, y siendo el colorante orgánico acridina, ftalocianina de cobre, azul de fenotiazina, marrón disazoico, amarillo de quinolina, un colorante complejo metálico de cobalto, cromo o cobre, de la serie azo, azometina o ftalocianina, negro complejo de azocromo, negro de fenacina flexográfico, amarillo de tioxanteno, rojo de benzantrona, verde de perileno, y preferentemente un colorante complejo metálico de cromo.
- 40 11.- Cuerpo moldeado según las reivindicaciones 1 a 10, caracterizado por que el revestimiento de poliuretano presenta una fracción de colorante en el intervalo entre un 0,1 y un 45 % en peso.
- 45 12.- Cuerpo moldeado según las reivindicaciones 1 a 11, caracterizado por que el revestimiento de poliuretano presenta un grosor de capa en el intervalo de 0,1 a 1000  $\mu\text{m}$ , preferentemente 5 a 20  $\mu\text{m}$ .
- 13.- Cuerpo moldeado según las reivindicaciones 1 a 12, caracterizado por que el material de partida para el revestimiento de poliuretano presenta disolventes y/o agentes espesantes y/o agentes tixótrópos y/o antiespumantes

- 5 y/o agentes humectantes y/o agentes eluyentes y/o catalizadores, siendo el disolvente aprótico y de volatilidad media (VD = 10 a 35) o poco volátil (VD > 35), siendo el agente espesante un poliacrilato sólido o viscoso a 20°C, un polisiloxano, una resina acrílica tixotropizada, una resina alquídica tixotropizada con isocianato o uretano, una cera, un espesante asociativo, en especial un espesante de acrilato asociativo, un éter de celulosa modificado por vía hidrófoba, eteruretano, poliéter o una urea modificada, o un ácido silícico amorfo, preferentemente un ácido silícico hidrófilo, pirógeno, un silicato orgánico estratificado, o un jabon metálico, y siendo el catalizador una amina terciaria y/o un una sal metálica, preferentemente una sal de cinc, cobalto, hierro, estaño (IV), estaño (II) o antimonio, como alcoxilato de estaño (IV), dilaurato de dibutilestaño, titanato de tetra-(2-etilhexilo), naftenato de cinc o cobalto.
- 10 14.- Cuerpo moldeado según las reivindicaciones 1 a 13, caracterizado por que el revestimiento de poliuretano presenta una fracción de espesante en el intervalo entre un 0,1 y un 25 % en peso.
- 15 15.- Cuerpo moldeado según las reivindicaciones 1 a 14, caracterizado por que el revestimiento de poliuretano cubre al menos un revestimiento envolvente parcialmente o en toda la superficie, o se cubre al menos parcialmente por al menos un revestimiento circundante, siendo el revestimiento envolvente un revestimiento de metal noble, sol-gel, resina alquídica, silicona, resina epoxídica o poliamida, un revestimiento basado en vidrio o un revestimiento de poliuretano.
- 20 16.- Cuerpo moldeado según las reivindicaciones 1 a 15, caracterizado por que está configurado como placa, como superficie de cocción, panel de mando, lente óptica, cristal de chimenea, cristal de horno, área de visualización, armadura o luna de automóvil, siendo aplicado el revestimiento de poliuretano por un lado o por ambos lados, o estando escotado parcialmente en al menos un lado el revestimiento de poliuretano de ambas caras.

Fig. 1

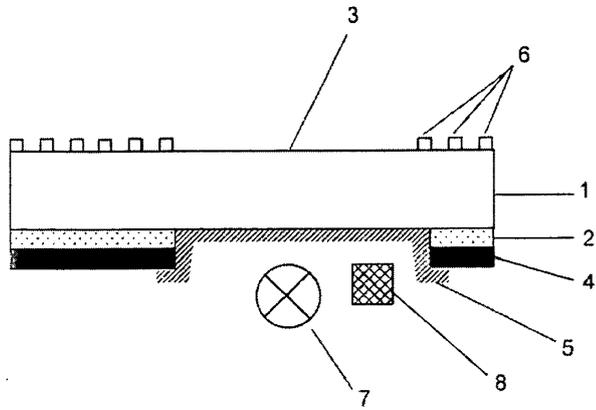


Fig. 2

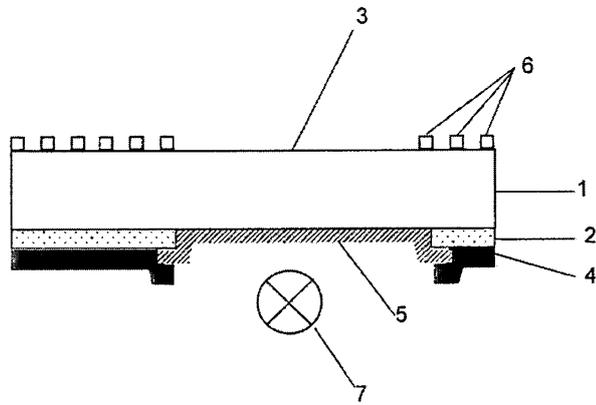


Fig. 3

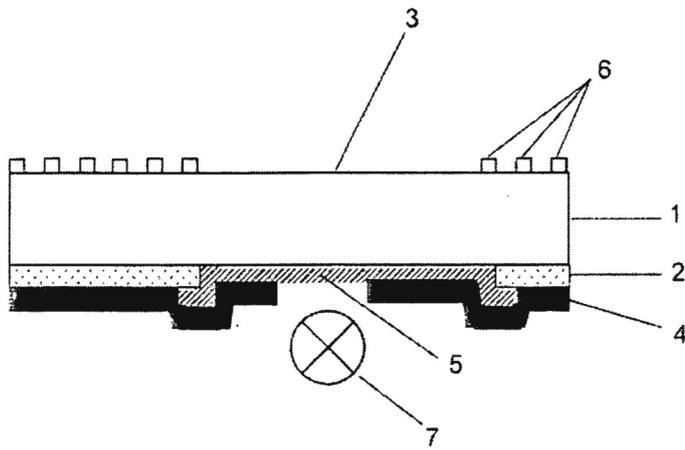


Fig.4

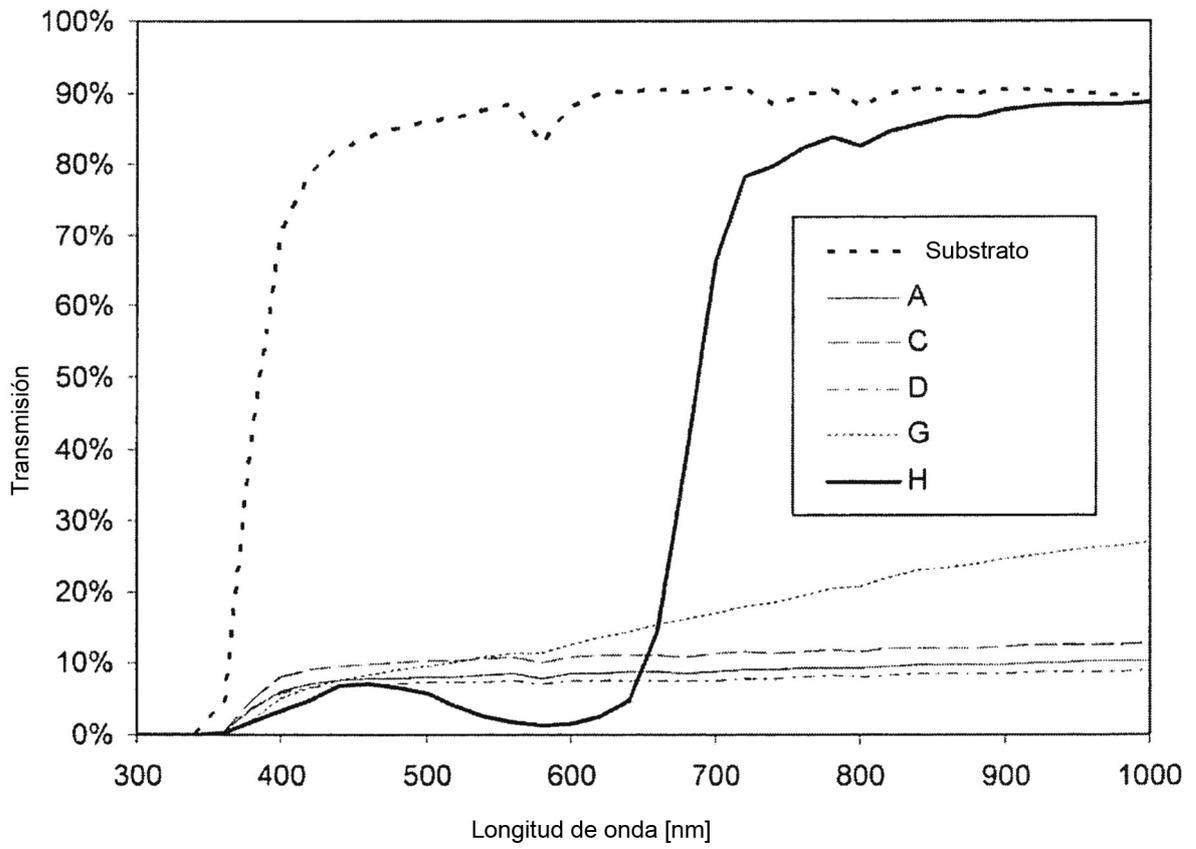


Fig.5

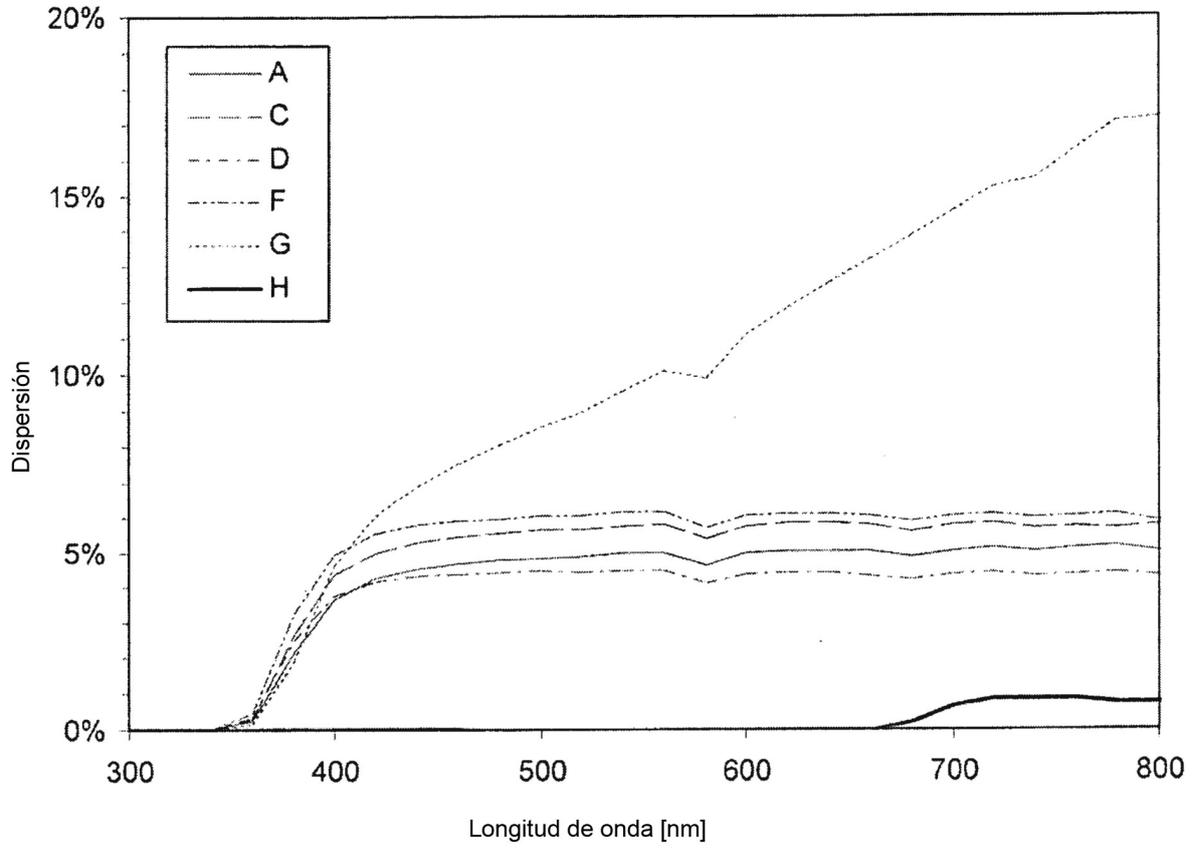


Fig. 6

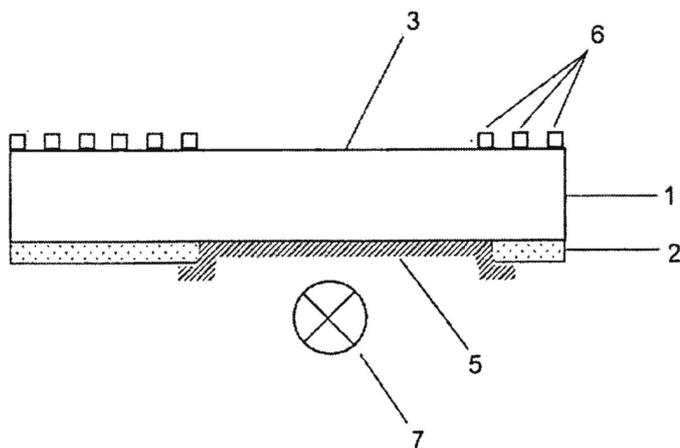


Fig. 7

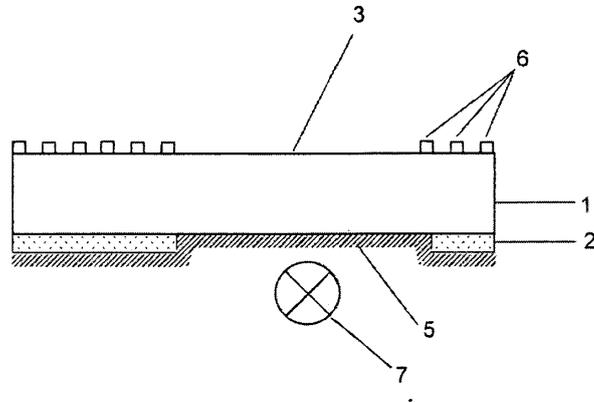


Fig. 8

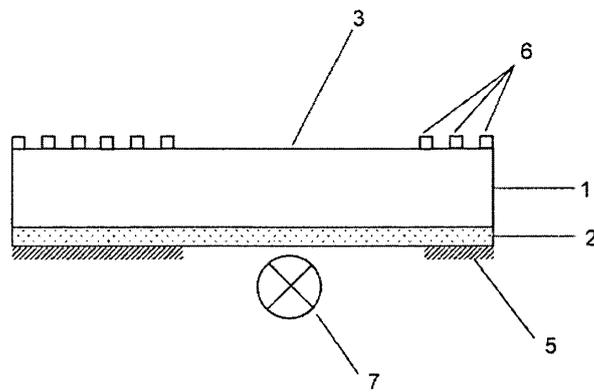


Fig. 9

