

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 597 783**

51 Int. Cl.:

C09D 5/00

(2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **03.07.2014** E 14175573 (6)

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **07.09.2016** EP 2821446

54 Título: **Revestimientos de muy bajo brillo con alta resistencia al pulido**

30 Prioridad:

04.07.2013 IT MI20131125

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

23.01.2017

73 Titular/es:

**IVM CHEMICALS S.R.L. (100.0%)
Via Torquato Tasso, 10
20123 Milano, IT**

72 Inventor/es:

**VITALE, MARCELLO;
FOGLIANI, FRANCO y
SHAH, NILAM**

74 Agente/Representante:

DE ELZABURU MÁRQUEZ, Alberto

ES 2 597 783 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

Revestimientos de muy bajo brillo con alta resistencia al pulido.

La presente invención se refiere a revestimientos de muy bajo brillo con alta resistencia al pulido.

Estado de la técnica

5 Las pinturas, barnices y revestimientos constituyen la interfaz con el entorno de una gran parte de los artículos que nos rodean, y de la mayoría de las superficies de madera. Las pinturas, barnices o revestimientos se definen en el contexto de la presente invención como aquellos materiales que forman una capa continua alrededor, conectada a o que interpenetra un soporte de algún otro material, por ejemplo una pared, un artículo de metal, un objeto de plástico o, en efecto, una superficie de madera. Se preparan, transportan y almacenan como un líquido capaz de formar una
10 capa fina (1-300 g/metro cuadrado de superficie cubierta, más si se aplica en capas superpuestas) sobre el soporte cuando se aplican con diversos métodos, tales como mediante brocha, trapo, pulverizador, corriente, rodillo, revestimiento por cortina o esponja, también con la ayuda de carga electrostática, a presión o con corriente forzada de aire o gases inertes. Alternativamente, pueden prepararse, transportarse y almacenarse como un sólido de T_g o punto de fusión relativamente bajos, que es convertido en un líquido capaz de formar una capa fina sobre el sustrato en el momento de la aplicación mediante una temperatura aumentada adecuadamente. Tal capa fina se vuelve
15 sólida posteriormente mediante diversos mecanismos, evaporándose el disolvente o el agua, si está presente, o siendo expelidos de otro modo, y reaccionando las moléculas del aglutinante unas con otras para formar reticulaciones y/o entrelazándose unas alrededor de otras. La presente invención no se refiere a revestimientos formados por pulverización catódica, deposición química por vapor, deposición física por vapor u otros métodos de
20 alto vacío. Con esta excepción, las palabras "pintura", "barniz", "revestimiento", "composición de revestimiento" o "formulación de revestimiento" se emplean como sinónimos en el texto de la presente solicitud.

Los revestimientos para madera, en particular, pretenden principalmente proporcionar un beneficio estético: potencian la belleza de la madera en sí aumentando el contraste entre las regiones de densidad diferente (anfeuerung o potenciamiento del grano), hacen a su color uniforme o lo transforman completamente en el caso de pinturas
25 coloreadas o pigmentadas. Por lo tanto, al estimar la durabilidad de un revestimiento para madera, no es suficiente centrarse en su capacidad de proporcionar protección con respecto al daño físico y químico. Si bien una superficie de pintura es perfectamente correcta y continúa realizando su función protectora sobre el sustrato subyacente, su apariencia podría cambiar con el tiempo de una manera tal que disminuya el valor del objeto global. Por ejemplo, podría haber amarilleamiento debido a procesos fotoquímicos o térmicos, o pérdida de brillo que resulta de arañazos microscópicos. En el caso de productos mates, el aumento en brillo, o pulido, es igualmente desagradable, especialmente mientras ocurre de manera no uniforme como consecuencia de un estrés mecánico tal como
30 frotamiento o pulido.

Tal pulido no deseado se hace más difícil de evitar cuanto menor es el brillo (que se mide en unidades de brillo, habitualmente abreviado simplemente como brillo, según ISO 2813-1994). En efecto, para valores de brillo medidos a diferencia de ángulo de 60° menores que 20 e incluso más para valores de brillo menores que 10, es posible pulir barniz de madera común incluso simplemente frotando con la uña, de tal modo que el brillo no uniforme es
35 claramente visible desde todos los ángulos visuales. Se han intentado algunas estrategias para vencer este inconveniente, no consiguiendo ninguna de ellas un resultado completamente satisfactorio.

El brillo no es una medida de cuánta luz es reflejada desde una superficie, sino más bien de cómo es reflejada tal luz. En efecto, las superficies que reflejan la mayor parte de la luz incidente, por ejemplo superficies blancas, pueden ser de cualquier brillo, incluyendo altamente brillantes o altamente mates. Lo mismo es cierto para superficies que reflejan solamente pequeñas fracciones de la luz incidente, tales como superficies negras que absorben la mayor parte de la luz incidente, o superficies transparentes que transmiten la mayor parte de la luz incidente. Pueden ser de alto o bajo brillo, también, y también pueden serlo, por supuesto, superficies de reflectividad intermedia, tales como aquellas en las que la madera está revestida con un barniz transparente.
45

La luz puede ser reflejada especularmente, esto es, como en un espejo; en tal caso, la reflexión sigue las reglas de la óptica newtoniana, que dictan que el haz reflejado forma con la superficie reflectante un ángulo igual al formado por el haz incidente. O, la luz puede ser dispersada, esto es, reflejada según una distribución estadística de ángulos. Cuanto mayor es la fracción de luz reflejada total que es reflejada especularmente, más alto es el brillo. De manera inversa, una superficie con brillo muy bajo dispersa la mayor parte de la luz reflejada.
50

La dispersión reductora del brillo es debida a la interacción de la luz con rasgos de tamaño microscópico y nanoscópico de la superficie. Tales rasgos se obtienen habitualmente en la pintura por la presencia de partículas de tamaño apropiado, habitualmente entre unos pocos y unas pocas decenas de micrómetros. Tales materiales micrométricos, llamados agentes mateantes, deben poseer también otras propiedades para que sean útiles en la
55 pintura para madera. En primer lugar, no deben hundirse rápidamente en la pintura líquida, sedimentarse en los tanques o latas de almacenamiento de una manera tal que sea difícil de agitar homogéneamente, o posicionarse mayoritariamente demasiado lejos de la superficie frontal cuando la pintura se está secando y formando la película sólida final. Además, no deben absorber la luz o dispersarla una vez que tal luz ha entrado en la capa de

revestimiento. Si hicieran eso, el revestimiento ya no sería transparente. A fin de cumplir esta última condición, los agentes mateantes deben poseer un índice de refracción óptica idéntico o muy cercano al material formador de película, es decir, aquellos componentes de la pintura que forman la gran mayoría de la película sólida seca, que es mayoritariamente el aglutinante. Si tal condición es respetada, la dispersión ocurre solamente en la interfaz entre la película sólida seca y el aire, reduciendo el brillo. Por otra parte, habrá también dispersión en todas las muchas interfaces entre el aglutinante y el agente mateante, conduciendo a una apariencia blancuzca, no transparente, de la película global.

Los agentes mateantes buenos incluyen micropartículas de sílice (óxido de silicio), polímeros orgánicos o materiales cerámicos. También parece bien establecido que el poder mateante máximo, esto es, la mayor disminución en brillo por unidad de peso del material mateante, se obtiene cuando las partículas son de forma rugosa y presentan ángulos afilados, en lugar de ser lisas, regulares o esféricas. Los valores de brillo más bajos, menores que aproximadamente 20, pueden obtenerse solamente con superficies muy rugosas, en las que las partículas mateantes están presentes en la superficie en gran cantidad. En tales condiciones, la superficie en sí se hace muy frágil a nivel microscópico: si bien la red polimérica no es arañada o erosionada fácilmente, llega a ser mucho más fácil:

1. mover o retirar las partículas mateantes, o
2. presionarlas más por debajo de la superficie, o
3. romper sus bordes y puntos más externos

procesos todos que dan como resultado un área de superficie más plana de brillo más alto. Además, la superficie puede hacerse bastante porosa y estar sujeta a un manchado fácil por absorción y retención de líquidos o polvos.

Algunos productos obvian parcialmente este problema usando una red de aglutinante muy densa, que hace a los procesos 1) y 2) más difíciles, aunque no imposibles. Por ejemplo, la patente de EE.UU. 8.354.460 describe un esmalte para automóviles estrechamente tejido que incluye nano y micropartículas inorgánicas funcionalizadas adicionalmente y reticuladas a la red polimérica. Sin embargo, en el estado actual de la técnica, tales revestimientos presentan características que los hacen inadecuados para revestimientos para madera: en particular, una apariencia excesivamente "plástica", donde el aspecto de la madera natural se pierde, o bien una homogeneidad notablemente deficiente en la distribución del agente mateante, dando como resultado un brillo no uniforme del nuevo revestimiento. Otras características no deseadas son la falta de deslizamiento al tacto, dado que las moléculas móviles (aceites y siliconas) requeridas para este efecto no pueden pasar por la estrechamente tejida superficie, y una rugosidad táctil notable. Finalmente, la gran rigidez hace a tales revestimientos incapaces de seguir al sustrato de madera mientras se expande y encoge naturalmente en respuesta a cambios ambientales en temperatura y humedad, conduciendo a pérdida de adhesión, formación de grietas y otros defectos con el tiempo.

Otros productos siguen una estrategia completamente diferente, intentando solucionar el problema técnico dado, empleando como agentes mateantes algunas ceras que producen pérdida de brillo por microincompatibilidad con el aglutinante. En un caso tal, la superficie del revestimiento no tiene mucha resistencia mecánica, dado que está hecha de microrregiones independientes de aglutinante y cera, y a menudo las capas son muy finas. Estos revestimientos, que tienden a parecer casi no presentes en la madera (un aspecto muy "austero") son inicialmente resistentes al pulido, porque la suave superficie "se autocura" cuando es frotada, fragmentándose la cera en patrones aleatorios en relación al aglutinante. Sin embargo, tal resistencia es solamente temporal, dado que la cera se consume químicamente y mecánicamente con el tiempo. Después de que el contenido de cera se ha reducido suficientemente, puede observarse un aumento global y no uniforme en brillo, justo como si no hubiera estado presente cera.

La bibliografía de patentes reciente describe varias otras tecnologías posibles, todas con limitaciones en lo que se refiere a su aplicación al campo de los revestimientos para madera. La solicitud de patente internacional WO9906461 muestra un revestimiento en polvo mate para materiales plásticos, que usa poliisocianatos bloqueados, que requieren temperaturas por encima de 100°C para ser activados, temperaturas que no son compatibles con los sustratos de madera. El documento US2013030106 muestra un acabado transparente mate para automóviles caracterizado por combinar un agente mateante de sílice con talco. Sin embargo, el aumento reivindicado en resistencia mecánica es claramente insuficiente en el brillo más bajo alcanzable dentro de su intervalo de concentraciones de componentes, aproximadamente 20. La solicitud de patente internacional WO2011146123 muestra cómo obtener una composición curable por UV de brillo muy bajo (un resultado excelente en sí), pero no reivindica ninguna mejora en resistencia al pulido sobre el estado actual de la técnica. La solicitud de patente internacional WO2008127767 describe composiciones de revestimiento que consiguen brillo medio y un pequeño grado de resistencia al pulido mediante el uso de aglutinantes de fluoropolímeros en aplicaciones de capa fina. La patente de EE.UU. 7.439.299 presenta revestimientos con base acuosa de bajo brillo obtenidos usando como aglutinantes dispersiones de copolímeros de poliuretano específicos, pero no reivindica una resistencia al pulido mejorada sobre la técnica.

Unos valores de brillo muy bajos, en combinación con el mejor rendimiento de resistencia mecánica, se obtienen

5 actualmente de manera muy conveniente usando sistemas de pintura que comprenden un componente volátil, que asegura una disminución de volumen al pasar de pintura líquida a pintura seca, un aglutinante reticulable, y un mecanismo de reticulación química, en presencia de agentes mateantes eficaces. Para revestimientos para madera, en particular, se obtienen acabados de muy bajo brillo usando las llamadas pinturas de poliuretano (descritas originalmente, en un sentido general, en las patentes de Bayer de los años 50, tales como la patente británica GB737385 y la patente de EE.UU. 2.897.166), esto es, polioles reticulados con poliisocianato, habitualmente polioles de poliéster, poliuretano o poliacrílico. Por ejemplo, el documento US2012107618 describe una formulación tal que incluye polioles de uretano, pero está limitada a valores de brillo por encima de 20, medidos a una diferencia de ángulo de 60°. La patente de EE.UU. 6.878.771 enseña formulaciones pigmentadas de poliuretano de bajo brillo curables por humedad que incluyen catalizadores de aminas terciarias, un tipo de composición que se sabe que es difícil de controlar en aplicaciones industriales.

10 Otro ejemplo de una estrategia tal para una aplicación donde la rigidez del revestimiento o la estética final no son un problema se describe en el documento JP2003025492 para un revestimiento de protección para el acero, aplicado sobre la superficie del acero cuando se produce tal acero. En tal documento, el objetivo principal es formar un revestimiento que tiene una permeabilidad al agua (líquida o vapor) muy baja, y que posee también la capacidad de unirse a sitios del metal donde está empezando la oxidación, evitando así la formación de enlaces óxido-hidróxido conectados que son determinantes para la extensión de la corrosión. Para conseguir este objetivo dual, se encontró que era eficaz la formación de una red orgánica/inorgánica híbrida, que incluye, por ejemplo, sílice nanométrica (tal como sílice pirogénica de tipo Aerosil) o coloidal y un componente orgánico con grupos enlazantes silano, siloxano, amina o tiol, que interpenetra en el aglutinante polimérico normal. Tal red puede formarse eficazmente sólo gracias a un curado a alta temperatura, algo inevitable para la aplicación de un revestimiento para acero caliente, pero imposible de replicar en revestimientos para madera.

15 De la misma manera, la solicitud de patente internacional WO2013130083 muestra una composición usada como un revestimiento protector para rodillos de transferencia de carga ELP, que comprende un poliol de policarbonato alifático y un poliisocianato aromático, o un poliisocianato en el que el poliisocianato aromático es al menos 50% del poliisocianato total (página 4, líneas 23-27 de WO'083), y agentes mateantes de sílice, además de otros componentes tales como agentes conductores. En tal composición, la relación NCO/OH no es mayor que 1,5 (página 5, línea 33 de WO'083) y el revestimiento se cura a una temperatura más alta que 70°C durante al menos 30 horas, de nuevo se describe un procedimiento sumamente impráctico para revestimientos para madera. Tal composición muestra ciertamente una gran resistencia al rayado y la capacidad de contener estrechamente grandes cantidades de otros aditivos, mientras que al mismo tiempo ser impermeable a la contaminación del tóner que podría ser hecho pasar por encima desde el rodillo de impresión. Sin embargo, es también extremadamente rígido y no tiene resistencia al pulido, lo cual está bien para la aplicación pretendida, que es puramente funcional, sin ninguna necesidad estética.

20 Además, el documento US2005/271881 muestra composiciones de bajo brillo que incluyen cualquier prepolímero de poliuretano terminado en NCO curado con aminas de diversos pesos moleculares como revestimientos resistentes a la abrasión. Aunque la resistencia a la abrasión obtenida parece significativa, no está presente ninguna descripción acerca de la resistencia al rayado o al pulido, siendo el objetivo del documento un revestimiento que protege el sustrato de la formación de marcas. Todos los ejemplos incluyen prepolímeros de poliuretano basados solamente en TDI. El sistema global es proclive a ser microscópicamente rígido, a la vez que muestra incluso una estirabilidad en masa significativa.

25 También se describen prepolímeros de poliuretano parcialmente curados con aminas en la patente europea EP 1489120, como parte de un revestimiento curable por radiación con propiedades de tacto suave.

30 Se añaden isocianatos a polioles de poliéster acrílico insaturado y diversos otros polímeros reactivos en una etapa, para formar prepolímeros de poliuretano terminados en NCO, después se hacen reaccionar con aminas para hacerse más grandes y más ramificados. Después el revestimiento se cura con radiación UV. La relación poliisocianatos aromáticos/alifáticos nunca se menciona.

35 Este revestimiento asegura un grado de resistencia química, siempre un problema para productos de tacto suave, sin embargo nada se dice acerca del brillo y la resistencia al rayado o al pulido del revestimiento.

40 La presente invención presenta una gran mejora en el rendimiento alcanzable en tales sistemas en lo que se refiere a la resistencia al pulido, solucionando todos los problemas descritos anteriormente.

45 Un primer objetivo de la presente invención es el de identificar formulaciones de pintura capaces de proporcionar superficies con muy bajo brillo altamente resistentes al pulido.

50 Un objetivo adicional es el de identificar formulaciones de pintura capaces de proporcionar superficies con un aspecto muy atractivo y una sensación agradable al tacto, y sin afectar indebidamente a ninguna otra característica de la pintura tal como estabilidad en lata, viscosidad, velocidad de secado, elasticidad, tenacidad, resistencia química, etcétera.

Descripción detallada de la invención

La presente invención se refiere a una composición de revestimiento para un sustrato que comprende un material celulósico o madera, que comprende

- 5 a. un aglutinante de poliéster polioli alifático y lineal sustancialmente saturado con %OH comprendido dentro de 0,5 y 3,
- b. uno o más agentes mateantes de micropartículas de sílice, que tienen un diámetro equivalente medio que varía entre 1 y 20 micrómetros;
- 10 c. una mezcla de poliisocianatos aromáticos y alifáticos y/o poliisocianatos mixtos compuestos de unidades aromáticas y alifáticas, usándose tales poliisocianatos aromáticos y alifáticos y/o unidades en una relación numérica de sus grupos isocianato reactivos respectivos comprendida entre 1:5 y 4:5, lo más preferiblemente entre 3:10 y 6:10, siendo el número total de grupos isocianato reactivos igual a entre 1,8 y 4 veces el número de grupos hidroxilo en la composición de revestimiento, lo más preferiblemente entre 2 y 3,5 veces.

Esto es, siendo el número total de grupos isocianato reactivos igual a entre 1,8 y 4 veces la relación estequiométrica para la reacción isocianato-hidroxilo.

- 15 Sorprendentemente, la composición de revestimiento según la presente invención soluciona el problema técnico indicado anteriormente mediante la combinación de aglutinantes y reticuladores específicos en un intervalo relativamente estrecho de relaciones sumamente inusuales, en presencia de un agente mateante de micropartículas de sílice. Cuando tales componentes se combinan en relaciones fuera de tal intervalo, los revestimientos produjeron fallo en el cumplimiento del requisito de rendimiento esperado en uno o más aspectos, y son inadecuados para aplicaciones industriales, en particular como se practica en la industria de los revestimientos para madera.
- 20

La presente invención se refiere también al uso de dicha composición de revestimiento como un revestimiento aplicado a un sustrato que comprende un material celulósico o madera, y el método de preparación de un revestimiento basado en dichas composiciones de revestimiento, que comprende:

- i) la composición de revestimiento se aplica a un sustrato; y
- 25 ii) la composición de revestimiento forma una película o coalesce para formar una película sustancialmente continua, y se reticula por reacción de los grupos isocianato con los grupos hidroxilo.

- Un objeto adicional de la presente invención es un kit que comprende dichas composiciones de revestimiento, en donde los componentes a), b) y otros posibles componentes diferentes de c) constituyen un primer elemento A del kit, mientras que el componente c) constituye un segundo elemento B del kit, siendo mezclados los dos elementos A y B justo en el momento de usar la composición de revestimiento.
- 30

- El componente a) de la composición de revestimiento según la presente invención consiste en poliéster polioles que son sustancialmente alifáticos, esto es, los componentes aromáticos comprenden menos que 2% en peso del poliéster; tales poliéster polioles están también sustancialmente saturados, esto es, sus átomos de C componentes están unidos sustancialmente todos por enlaces simples: menos que 0,1% de los enlaces C-C son enlaces C-C dobles o triples reactivos. Son sustancialmente lineales, esto es, sus monómeros componentes son sustancialmente todos monovalentes o divalentes, y se unen sustancialmente todos de cabeza a cola para formar una cadena simple, sin ramificación. Menos que 1% de los monómeros componentes son trivalentes o de funcionalidad más alta. Además, tienen %OH, definido como el peso de grupos OH en 100 g de polímero, comprendido entre 0,5 y 3, lo más preferiblemente entre 1 y 2. Posibles monómeros componentes incluyen, por ejemplo, diácidos lineales o cíclicos con un número de átomos de carbono comprendido entre 1 y 18, lo más preferiblemente entre 2 y 10, glicoles lineales o cíclicos con un número de átomos de carbono entre 1 y 18, lo más preferiblemente entre 2 y 12, y glicoléteres con un número de grupos éter entre 1 y 10, lo más preferiblemente entre 1 y 5, y una longitud de las cadenas de carbono de oxígeno a oxígeno entre C1 y C12, lo más preferiblemente entre C2 y C6. Los monómeros componentes pueden llevar otros grupos reactivos tales como carboxilo, aminas, acrilos, etcétera.
- 35
- 40

- 45 Son monómeros particularmente preferidos diácidos lineales con un número de átomos de carbono comprendido entre 6 y 8 y un glicoléter con un grupo éter.

- El poliéster polioli de la invención puede constituir convenientemente entre 50% y 95%, y lo más convenientemente entre 70% y 90% en peso del peso seco total de la composición de revestimiento, excluyendo de tal total el peso del agente mateante de sílice y el peso de los poliisocianatos. La fracción restante puede comprender, por ejemplo, otros aglutinantes o polímeros, que pueden ser polioles capaces de reaccionar con isocianato, no reactivos, o que poseen otra capacidad de reticulación tal como por reacción con agua, oxígeno o agentes de reticulación distintos a poliisocianatos, o por reticulación catiónica o radicalica fotoiniciada. Tales otros aglutinantes o polímeros pueden ser por su naturaleza química acrilatos, metacrilatos, vinilos, uretanos, ureas, alquidos, ésteres, éteres, siliconas, fosfatos, aminoácidos o amidas, compuestos fluorados, bajo la apariencia de moléculas o polímeros de cualquier peso molecular, copolímeros que combinan cualquiera de los anteriores o una mezcla de cualquiera de los
- 50
- 55

anteriores, entre otros.

5 El componente b) de la composición de revestimiento según la presente invención consiste en uno o más agentes mateantes de micropartículas de sílice que pueden estar hechos, por ejemplo, de sílice térmica, pirogénica, de sol-gel o precipitada. Las partículas pueden ser porosas o no porosas, con una superficie no tratada o funcionalizada o
 10 revestida con cualquier número de materiales, tales como ceras, hidrocarburos, poliolefinas, siliconas, silanos o siloxanos, como se conoce en la técnica. Las partículas pueden ser de forma regular o irregular, y su diámetro equivalente medio varía entre 1 y 20 micrómetros. Su pH puede estar entre 4 y 10. Pueden usarse combinaciones de más que un agente mateante. Los agentes mateantes pueden constituir convenientemente entre 0,5% y 20% del peso seco de la composición de revestimiento, y lo más convenientemente entre 2% y 20%. El brillo superficial
 15 medido a una diferencia de ángulo de 60° varía entre 0 y 40, preferiblemente entre 0 y 20. La selección de los agentes mateantes específicos para usar en cada formulación particular es controlada, como se conoce en la técnica, por el brillo que se tiene como objetivo, la interacción con otros componentes de la formulación y el grosor de revestimiento, tanto húmedo como después del secado.

15 El componente c) en la composición de revestimiento según la presente invención consiste en poliisocianatos aromáticos que pueden prepararse, entre otros monómeros, a partir de diisocianato de tolueno (TDI), a partir de diisocianato de difenilmetileno (MDI) o combinaciones de los mismos. Los poliisocianatos mixtos pueden estar compuestos de fragmentos aromáticos y alifáticos elegidos, entre otros, de los enumerados anteriormente. Todos ellos pueden ser dímeros, trímeros, tetrámeros, pentámeros o de dimensionalidad superior, incluso poliméricos, y pueden incluir componentes con grupos isocianato bloqueados.

20 En estos tipos de composiciones de revestimiento, los poliisocianatos y polioles se combinan habitualmente sólo en el momento de la aplicación, dado que reaccionan rápidamente y una composición completa que comprenda todos los constituyentes no podría ser almacenada convenientemente, con la única excepción de aquellas realizaciones que usen poliisocianatos bloqueados. Por lo tanto, en la mayoría de las realizaciones, los componentes de la
 25 composición de revestimiento según la presente invención, excluyendo los poliisocianatos, forman una parte A mientras que los poliisocianatos están incluidos en una parte B junto con, eventualmente, otros componentes que no reaccionan con isocianatos. Cualquiera o ambas de la parte A y la parte B, y por lo tanto la composición de revestimiento global, puede incluir adicionalmente uno o más de los disolventes orgánicos aromáticos o alifáticos, agua, coalescentes, pigmentos, colorantes, cargas orgánicas o inorgánicas, dispersantes, agentes activos en superficies, agentes mateantes orgánicos o inorgánicos, modificadores de la reología, catalizadores, estabilizantes,
 30 siliconas, ceras, partículas de polímeros, absorbentes de UV y cualquier otro aditivo empleado en la técnica. La adición de siliconas que confieren buenas propiedades de deslizamiento a la superficie, y especialmente de siliconas reactivas que son capaces de reticularse a uno o más de los aglutinantes del revestimiento y/o a los poliisocianatos, es particularmente ventajosa.

35 Las composiciones de revestimiento de la invención pueden estar basadas en disolvente o basadas en agua. En el primer caso, los disolventes posibles incluyen benceno, tolueno, xileno y cualquier otro disolvente aromático, acetato de etilo, acetato de propilo, acetato de butilo, acetato de isobutilo y cualquier otro acetato, acetona, metilacetona y cualquier otra cetona, etanol, propanol, isopropanol y cualquier otro alcohol, cualquier glicoléter y cualquier otro disolvente usado en la técnica. En el caso basado en agua, los poliéster polioles de la invención se preparan muy convenientemente como, o se transforman en, una emulsión en agua. La emulsión puede conseguirse por medio de
 40 grupos emulsionantes que pueden ser parte de la cadena de poliéster polioli o compuestos independientes (iones, sales, moléculas o polímeros) o una combinación de los mismos.

45 Los ejemplos de grupos emulsionantes incluyen poliéteres y poliéteres modificados, ácidos grasos y sus sales, fosfolípidos, sulfatos o fosfatos de alquilo, etcétera. Pueden comunicarse modificaciones adicionales al poliéster emulsionado, por ejemplo por uretanización, como se conoce en la técnica. Las composiciones con base acuosa pueden incluir adicionalmente cualquier codisolvente o coalescente conocido en la técnica.

50 Las composiciones de revestimiento de la invención se preparan, transportan y almacenan como un líquido de baja viscosidad capaz de formar una capa fina (5-200 g/metro cuadrado de superficie cubierta, más si se aplica en capas superpuestas) sobre el soporte cuando se aplica con diversos métodos, tal como por brocha, trapo, pulverizador, corriente, rodillo, revestimiento por cortina o esponja, también con la ayuda de carga electrostática, a presión o con corriente forzada de aire o gases inertes. En particular, la composición de revestimiento de la invención puede aplicarse sobre sustratos desnudos, teñidos o revestidos previamente, en una única capa o en varias capas. Las capas subyacentes eventuales pueden ser de cualquier tecnología de revestimiento conocida en la técnica, tal como basada en agua, basada en disolvente, de 100% (sin disolvente), líquida, a partir de sólidos o a partir de vapores.

55 El secado del revestimiento aplicado se lleva a cabo, como es habitual para los revestimientos para madera, a temperaturas más bajas que 70°C, a menudo a temperatura ambiente.

Una gran ventaja de los revestimientos de la presente invención es que muestran superior resistencia al pulido incluso a brillo extremadamente bajo, acoplada con gran resistencia al rayado, sin comprometer las calidades visuales o táctiles del acabado o las características que hacen a la formulación de revestimiento adecuada para la aplicación industrial.

Ejemplos

Según la práctica habitual en la técnica, todas las composiciones de revestimiento en los ejemplos están constituidas de un primer componente (parte A) que contiene aglutinantes, disolventes (incluyendo agua), agentes mateantes, otros sólidos, agentes activos en superficie o modificadores de la reología, agentes emulsionantes (en formulaciones con base acuosa), catalizadores, etcétera, de un segundo componente (parte B), que comprende agentes de reticulación que pueden estar diluidos también con disolventes, y, eventualmente, de un tercer componente que consiste en una mezcla diluyente (parte C) usada para ajustar la viscosidad para que se adapte al modo de aplicación sobre el sustrato. En las tablas, las concentraciones de componentes se dan siempre como partes en peso. Se usaron los siguientes aglutinantes en los ejemplos.

10 Tabla I - características de los aglutinantes de los ejemplos

	%OH	MW medio	naturaleza
Poliéster polioliol típico	4,5	5.000	Ramificado, con algunos componentes aromáticos
Poliéster polioliol de la invención	1,6	1.900	Lineal, con sustancialmente sólo componentes saturados alifáticos

De manera más precisa, el poliéster polioliol típico empleado aquí está compuesto de seis partes de anhídrido ftálico, cuatro partes de trimetilolpropano, tres partes de ácidos grasos de aceite de coco y una parte de propilglicol, en peso. En contraste, el poliéster polioliol de la invención está compuesto de ácido adípico y dietilenglicol en proporciones de 1,35:1 en peso.

15 Ejemplo Inventivo 1 - Un primer componente basado en disolvente, 1A, que contenía un poliéster polioliol lineal de bajo número de hidroxilo según la presente invención definido en la Tabla 1, se preparó como se reporta en la Tabla II.

Tabla II - formulación del primer componente basado en disolvente 1A

Poliéster polioliol de la invención	25
Metiletilcetona	18
Acetato de isobutilo	18
Acetato de butilo	25
Acetato de metoxipropilo	7,3
Agente formador de película*	3
Agente mateante de sílice**	2,5
Silicona reactiva	1
Agente reológico	0,1
Dilaurato de dibutilestaño	0,1

20 * resina de poliuretano lineal, no reactiva, basada en MDI

** el agente mateante de sílice es una sílice pirogénica tratada con D50 = 9,5 micrómetros

Se preparó también un segundo componente 1B, comprendido de reticuladores de poliisocianato diluido según la formulación reportada en la Tabla III.

Tabla III - formulación del segundo componente basado en disolvente 1B

Poliisocianato mixto de TDI-HDI 3:2	30
Isocianurato basado en HDI	33
Acetato de butilo	32

Acetato de etilo	5
------------------	---

Finalmente, se preparó una mezcla diluyente 1C según la formulación de la Tabla IV.

Tabla IV - diluyente basado en disolvente 1C

Metilisobutilcetona	55
Acetato de metoxipropanol	35
Acetato de isobutilo	10

- 5 Se combinaron 100 partes de 1A con 20 partes de 1B y 30 partes de 1C, obteniendo de este modo la Composición de Ejemplo 1. El contenido total de grupos isocianato reactivos fue 2,5 veces la relación estequiométrica con los grupos hidroxilo reactivos. La relación de grupos isocianato aromáticos a alifáticos fue 2:5.

Ejemplo Comparativo 2 - Se preparó un segundo componente 2B, comprendido de reticuladores de poliisocianato diluidos, según la formulación reportada en la tabla V.

- 10 Tabla V - formulación del segundo componente basado en disolvente 2B

Isocianurato basado en HDI	57
Acetato de butilo	37
Acetato de etilo	6

Se combinaron 100 partes de 1A con 20 partes de 2B y 30 partes de 1C, obteniendo de este modo la Composición de Ejemplo 2. La relación de grupos isocianato reactivos a grupos hidroxilo reactivos en la Composición de Ejemplo 2 fue 2,5, igual a la de la Composición de Ejemplo 1. La relación de grupos isocianato aromáticos a alifáticos fue 0:1, esto es, solamente estuvieron presentes isocianatos alifáticos.

- 15 Ejemplo Comparativo 3 - Se preparó un segundo componente 3B, comprendido de reticuladores de poliisocianato diluidos, según la formulación reportada en la tabla VI.

Tabla VI - formulación del segundo componente basado en disolvente 3B

Poliisocianato TDI-HDI mixto 3:2	47
Acetato de butilo	46
Acetato de etilo	7

- 20 Se combinaron 100 partes de 1A con 30 partes de 2B y 20 partes de 1C, obteniendo de este modo la Composición de Ejemplo 3. La relación de grupos isocianato reactivos a grupos hidroxilo reactivos en la Composición de Ejemplo 3 fue 2,5, igual a la de las Composiciones de Ejemplo 1 y 2. La relación de grupos isocianato aromáticos a alifáticos fue igual a la del poliisocianato TDI-HDI mixto, esto es, 3:2.

- 25 Ejemplo Comparativo 4 - Se combinaron 100 partes de 1A con 10 partes de 1B y 30 partes de 1C, obteniendo de este modo la Composición de Ejemplo 4. El contenido de grupos isocianato reactivos total fue 1,25 veces la relación estequiométrica con los grupos hidroxilo reactivos. La relación de grupos isocianato aromáticos a alifáticos fue 2:5 como en la Composición de Ejemplo 1.

Ejemplo Comparativo 5 - Se preparó un primer componente basado en disolvente, 5A, que contenía un poliéster polioliol típico, de alto número de hidroxilo, reportado en la Tabla VII

- 30 Tabla VII - formulación del primer componente basado en disolvente 5A

Poliéster polioliol típico	25
Metiletilcetona	18

Acetato de isobutilo	18
Acetato de butilo	25
Acetato de metoxipropilo	7,3
Agente de formación de película*	3
Agente mateante de sílice**	2,5
Silicona reactiva	1
Agente reológico	0,1
Dilaurato de dibutilestaño	0,1

* resina de poliuretano lineal, no reactiva, basada en MDI

** el agente mateante de sílice es una sílice pirogénica tratada con D50 = 9,5 micrómetros

Por lo tanto, 5A es idéntico a 1A excepto por el poliéster polioliol empleado.

- 5 Se combinaron 100 partes de 5A con 20 partes de 1B y 30 partes de 1C, obteniendo de este modo la Composición de Ejemplo 5. El contenido total de grupos isocianato reactivos fue 1,2 veces la relación estequiométrica con los grupos hidroxilo reactivos. La relación de grupos isocianato aromáticos a alifáticos fue 2:5 como en las Composiciones de Ejemplo 1 y 4.

- 10 Ejemplo Inventivo 6 - Se combinaron 100 partes de 1A con 28 partes de 1B y 30 partes de 1C, obteniendo de este modo la Composición de Ejemplo 6. El contenido total de grupos isocianato reactivos fue 3,5 veces la relación estequiométrica con los grupos hidroxilo reactivos. La relación de grupos isocianato aromáticos a alifáticos fue 2:5 como en las Composiciones de Ejemplo 1, 4 y 5.

Ejemplo Inventivo 7 - Se preparó también un segundo componente 7B, comprendido de reticuladores de poliisocianato diluidos según la formulación reportada en la Tabla VIII.

- 15 Tabla VIII - formulación del segundo componente basado en disolvente 7B

Poliisocianato TDI-Hdi mixto 3:2	40
Isocianurato basado en HDI	24
Acetato de butilo	31
Acetato de etilo	5

- 20 Se combinaron 100 partes en peso de 1A con 20 partes de 7B y 30 partes de 1C, obteniendo de este modo la Composición de Ejemplo 7. El contenido total de grupos isocianato reactivos fue 2,5 veces la relación estequiométrica con los grupos hidroxilo reactivos, igual a la de las Composiciones de Ejemplo 1, 2 y 3. La relación de grupos isocianato aromáticos a alifáticos fue 3:5.

Ensayo de las Composiciones de Ejemplo basadas en disolvente:

- 25 Se usó una alícuota de cada Composición de Ejemplo de 1 a 7 para pintar por pulverización varios paneles de madera estándar, sobre una capa inferior de poliéster, depositando 120 g/m² de la pintura húmeda. Las muestras así obtenidas se ensayaron a temperatura ambiente (TA) y humedad ambiente para medir el tiempo requerido para alcanzar un estado exento de polvo y duro por secado según los estándares establecidos en ASTM D 1640. El brillo, medido a una diferencia de ángulo de 60° después de al menos 24 horas, osciló entre 3 y 5.

- 30 Después de dejar un mínimo de 15 días a T=25°C y HR=50% a fin de asegurar un secado, formación de película y reticulación completos, las muestras también se sometieron a ensayos para resistencia al rayado en superficie, según UNI 9428-1989, y para resistencia a líquidos fríos, específicamente a vino tinto, según EN 12720-2009. Finalmente, dado que no existe un método estándar (para el conocimiento de los autores de la invención) para ensayar la resistencia al pulido de superficies de madera revestidas, se configuró un método que adaptaba el método de marcado antiguo UNI 9395-1989. Los autores de la invención usaron la herramienta para ese método, esto es, el Medidor de Dureza Elcometer 3092 Sclerometer, un bolígrafo de bola cargado por muelle movido mientras es mantenido perpendicularmente a la superficie, pero midieron la fuerza mínima (en Newtons, N)

requerida para producir cualquier signo visible sobre la superficie, en lugar de una marca o indentación. Los resultados de todos los ensayos se recogen a continuación en la Tabla IX.

Tabla IX: resultados de los ensayos llevados a cabo sobre las Composiciones de Ejemplo pintadas por pulverización sobre paneles de madera

	Tiempo exento de polvo (min)	Tiempo de endurecimiento por secado (h)	Resistencia al rayado (N)	Resistencia al vino tinto	Resistencia al pulido (N)
Ejemplo inventivo 1	45	2	1,5	4	10
Ejemplo comparativo 2	120	24	1,5	1	10
Ejemplo comparativo 3	30	1,5	0,4	4	0,8
Ejemplo comparativo 4	35	1,5	0,2	1	0,5
Ejemplo comparativo 5	30	1	0,5	5	0,1
Ejemplo inventivo 6	55	2,5	1,6	4	8
Ejemplo inventivo 7	40	1,75	1,2	5	6

5

Los Ejemplos Inventivos 1, 6 y 7 rinden excepcionalmente en resistencia al pulido y resistencia al rayado, a la vez que mantienen tiempos de secado suficientemente rápidos para ser industrialmente aplicables. En contraste, el Ejemplo Comparativo 2, que tiene una relación de grupos isocianato aromáticos a alifáticos fuera del intervalo inventivo, aunque muestran una resistencia al rayado y al pulido igualmente sobresaliente, se seca demasiado lentamente para las aplicaciones industriales modernas. Además, presenta una resistencia demasiado pequeña a algunos líquidos fríos (tales como vino tinto, como se muestra) para que sean aceptados para el uso en la mayoría de los objetos. Los Ejemplos comparativos 3, 4 y 5, que presentan una relación de isocianatos aromáticos a alifáticos o una relación de grupos isocianato reactivos y grupos hidroxilo reactivos fuera de los intervalos inventivos, o que usan un poliéster poliol que no corresponde a los parámetros inventivos, todos fracasan en mejorar el estado de la técnica en resistencia al pulido y al rayado.

10

15

REIVINDICACIONES

1. Una composición de revestimiento para un sustrato que comprende un material celulósico o madera, que comprende:
- 5 a) un aglutinante de poliéster polioli alifático y lineal sustancialmente saturado con %OH comprendido dentro de 0,5 y 3,
- b) uno o más agentes mateantes de micropartículas de sílice, que tienen un diámetro equivalente medio que varía entre 1 y 20 micrómetros;
- 10 c) una mezcla de poliisocianatos aromáticos y alifáticos y/o poliisocianatos mixtos compuestos de unidades aromáticas y alifáticas, usándose tales poliisocianatos aromáticos y alifáticos y/o unidades en una relación numérica de sus grupos isocianato reactivos respectivos comprendida entre 1:5 y 4:5, lo más preferiblemente entre 3:10 y 6:10,
- siendo el número total de grupos isocianato reactivos igual a entre 1,8 y 4 veces el número de grupos hidroxilo en la composición de revestimiento, lo más preferiblemente entre 2 y 3,5 veces.
- 15 2. Una composición de revestimiento según la reivindicación 1, en donde el poliéster polioli está presente en una cantidad que oscila de 50% a 95%, preferiblemente de 70% a 90% en peso, con respecto al peso seco total de la composición de revestimiento, excluyendo de tal peso seco total el peso del agente mateante de sílice y el peso de los poliisocianatos.
- 20 3. Una composición de revestimiento según cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en donde el poliéster polioli está formado por diácidos lineales que tienen un número de átomos de carbono que oscila de 6 a 8 y de un glicoléter que tiene un grupo éter.
4. Una composición de revestimiento según cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en donde el componente b) es uno o más agentes mateantes de sílice seleccionados de sílice térmica, pirogénica, de sol-gel o precipitada, en una cantidad que oscila de 0,5% a 20% en peso del peso seco total del revestimiento.
- 25 5. Una composición de revestimiento según cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en donde los poliisocianatos están constituidos por o incluyen oligómeros que comprenden monómeros de isocianato tanto aromáticos como alifáticos.
- 30 6. Una composición de revestimiento según cualquiera de las reivindicaciones precedentes, que incluye adicionalmente componentes volátiles tales como disolventes orgánicos, codisolventes, coalescentes o agua, estando presentes tales componentes volátiles en una cantidad que oscila de 5% a 90% del peso total de la composición de revestimiento.
7. Una composición de revestimiento según la reivindicación 6, en donde el agua está presente en una cantidad que oscila de 10% a 80% del peso total de la composición de revestimiento.
- 35 8. Una composición de revestimiento según cualquiera de las reivindicaciones precedentes, que incluye adicionalmente uno o más de otros aglutinantes o polímeros reticuladores o no reticuladores, pigmentos, colorantes, cargas orgánicas o inorgánicas, dispersantes, agentes activos en superficie, agentes mateantes orgánicos o inorgánicos, modificadores de la reología, catalizadores, estabilizadores, siliconas, ceras, partículas de polímeros, absorbentes de UV y otros aditivos posibles.
- 40 9. Una composición de revestimiento según cualquiera de las reivindicaciones precedentes, que incluye adicionalmente al menos un agente modulador de la tensión superficial, preferiblemente al menos un agente modulador de la tensión superficial de silicona, más preferiblemente al menos un agente modulador de la tensión superficial de silicona que pueda reticularse con otros componentes de la composición de revestimiento.
10. Uso de una composición de revestimiento según cualquiera de las reivindicaciones precedentes, como revestimiento aplicado a un sustrato que comprende un material celulósico o madera.
- 45 11. Un método de preparación de un revestimiento basado en las composiciones de revestimiento según las reivindicaciones 1 a 9, que comprende:
- i) la composición de revestimiento se aplica a un sustrato; y
- ii) la composición de revestimiento forma una película o coalesce para formar una película sustancialmente continua, y se reticula por reacción de los grupos isocianato con los grupos hidroxilo.
- 50 12. Kit que comprende las composiciones de revestimiento según cualquiera de las reivindicaciones de 1 a 9, en donde los componentes a), b) y otros posibles componentes diferentes de c) constituyen un primer elemento A del kit, mientras que el componente c) constituye un segundo elemento B del kit, siendo mezclados los dos elementos A

y B justo en el momento de usar la composición de revestimiento.