

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 613 550**

51 Int. Cl.:

C09D 127/12 (2006.01)

C09D 163/00 (2006.01)

C09D 175/02 (2006.01)

C09D 175/04 (2006.01)

F03D 1/00 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **25.02.2009 PCT/US2009/035041**

87 Fecha y número de publicación internacional: **11.09.2009 WO2009111227**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **25.02.2009 E 09718043 (4)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **21.12.2016 EP 2247677**

54 Título: **Materiales compuestos que comprenden un sistema de revestimiento de múltiples capas**

30 Prioridad:

29.02.2008 US 32529 P

24.02.2009 US 391463

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

24.05.2017

73 Titular/es:

PPG INDUSTRIES OHIO, INC. (100.0%)

3800 West 143rd Street

Cleveland, Ohio 44111, US

72 Inventor/es:

CONNELLY, BRUCE A. y

VALENTA, JANE N.

74 Agente/Representante:

VALLEJO LÓPEZ, Juan Pedro

ES 2 613 550 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

Materiales compuestos que comprenden un sistema de revestimiento de múltiples capas

5 Campo de la invención

La presente invención se refiere a materiales compuestos que comprenden un sistema de revestimiento de múltiples capas.

10 Antecedentes de la invención

La energía eólica es la conversión de energía del viento en una forma útil, tal como electricidad, usando turbinas teóricas. A finales de 2007, la capacidad mundial de los generadores eólicos fue 94,1 gigavatios. Aunque en la actualidad el viento produce solo aproximadamente un 1 % del uso de electricidad a nivel mundial, supone aproximadamente un 19 % de la producción de electricidad en Dinamarca, un 9 % en España y Portugal, y un 6 % en Alemania y la República de Irlanda (datos de 2007). Globalmente, la generación de energía eólica aumentó más de cinco veces entre 2000 y 2007.

La energía eólica se produce en granjas eólicas a gran escala conectadas a redes eléctricas, así como en turbinas individuales para proporcionar electricidad a ubicaciones aisladas. Las turbinas eólicas tienen por lo general de 2 a 4 grandes aspas y se diseñan para durar aproximadamente de 20 a 25 años. El número óptimo de aspas para una turbina eólica depende del trabajo que realice la turbina. Las turbinas que generan electricidad necesitan operar a altas velocidades, pero no necesitan mucho par o fuerza de torsión. Estas máquinas tienen generalmente dos o tres aspas. Por el contrario, las bombas eólicas operan con más par de torsión pero no mucha velocidad y por lo tanto tienen numerosas aspas.

El documento de Patente WO 2005/092586 A1 se refiere a moldes para preparar aspas de turbina eólica y a un método para fabricar el asa de turbina eólica mediante un proceso en molde. El material que forma el revestimiento comprende material de base acrílica, policarbonato, fluoruro de polivinilideno y poliuretano.

Los documentos de Patente US 2006/0287463 A1 y WO 2003/078534 A1 se refieren a una composición de dos componentes que comprende un componente de polioli y un componente de poliisocianato para producir revestimientos de gel de poliuretano para materiales compuestos de resina epoxi y resina de éster de vinilo, por ejemplo aspas eólicas. El revestimiento de gel de poliuretano se aplica a los materiales mediante un proceso en molde. Los documentos de Patente US 2006/0287463 A1 y WO 2003/078534 A1 no dicen nada acerca de un revestimiento superior sobre el revestimiento de gel de poliuretano.

Ninguna de las referencias de la técnica anterior enseña a depositar una imprimación y a continuación aplicar un revestimiento superior.

Las aspas de turbina eólica, o "aspas eólicas" están expuestas constantemente a los elementos y se diseñan de forma ideal para resistir temperaturas extremas, la cizalladura del viento, precipitaciones, y/u otras amenazas medioambientales con fallos mínimos. A menudo se observa un fallo del revestimiento en el "borde de ataque". El "borde de ataque" del asa se entiende que se refiere a la parte del asa que corta el viento, mientras que el borde de salida es el borde opuesto. El borde de ataque puede ser liso o comprender protuberancias o "tubérculos" que ayudan a reducir el ruido, aumentar la estabilidad y/o permitir que el asa capture más energía. El borde de ataque se somete por lo general a factores medioambientales tales como sal, arena, suciedad y otras partículas que causan abrasión en seco, así como factores medioambientales tales como viento, lluvia, nieve y similares. Por lo tanto, se puede observar fallo de revestimiento y/o corrosión acelerados en el borde de ataque. Por lo tanto, a menudo se desea protección adicional en el borde de ataque.

Sería deseable proporcionar composiciones de revestimiento que protejan las aspas de turbina eólica y prolonguen la vida de servicio de las aspas. De forma ideal, estas composiciones de revestimiento se aplicarían a los sustratos de asa con una preparación mínima de la superficie del sustrato y proporcionarían resistencia a la erosión del borde de ataque.

Sumario de la invención

La presente invención se refiere a un material compuesto que comprende un sistema de revestimiento de múltiples capas aplicado al menos a una parte del mismo, que comprende:

- (1) una primera capa de revestimiento depositada a partir de una composición de imprimación; y
- (2) una composición de revestimiento superior aplicada sobre al menos una parte de la primera capa de revestimiento en la que el revestimiento superior se deposita a partir de

(2a) una composición formadora de película que comprende un polímero acrílico fluorado o

(2B) una composición formadora de película que comprende:

- (a) un componente funcional que comprende grupos hidroxilo y/o amino en la que el componente funcional se selecciona entre un polímero acrílico, un polímero de poliéster, un polímero de poliuretano, un polímero de poliurea y/o un polímero de poliéter; y
 (b) un agente de curado que comprende grupos funcionales isocianato y/o anhídrido;

y cuando el agente de curado comprende isocianato, la proporción de los grupos isocianato con respecto a los hidroxilo y/o amino es $> 1:1$ y en la que el material compuesto comprende un material de matriz y un material de refuerzo.

También están dentro del ámbito de la presente invención métodos para reparar aspas eólicas.

Descripción detallada de la invención

Menos en cualquier ejemplo operativo, o cuando se indique otra cosa, todos los números que expresan cantidades de ingredientes, condiciones de reacción, etc., usados en la memoria descriptiva y las reivindicaciones se entiende que están modificados en todos los casos con el término "aproximadamente". Por lo tanto, a menos que se indique lo contrario, los parámetros numéricos que se exponen en la siguiente memoria descriptiva y las reivindicaciones anexas son aproximaciones que pueden variar dependiendo de las propiedades deseadas que se obtienen mediante la presente invención. Cuando menos, cada parámetro numérico se debería interpretar al menos a la luz del número de cifras significativas informadas y aplicando técnicas de redondeo convencionales. Incluir y los términos similares significa que incluye pero no se limita a.

Pese a que los intervalos y parámetros numéricos que se exponen en el ámbito amplio de la invención son aproximaciones, los valores numéricos expuestos en los ejemplos específicos se informan de forma tan precisa como es posible. Sin embargo, cualquier valor numérico contiene inherentemente ciertos errores que resultan necesariamente de la desviación típica encontrada en sus respectivas mediciones de ensayo.

Además, se ha de entender que cualquier intervalo numérico indicado en el presente documento se pretende que incluya todos los subintervalos subsumidos en el mismo. Por ejemplo, un intervalo de "1 a 10" se pretende que incluya todos los subintervalos entre (e incluyendo) el valor mínimo indicado de 1 y el valor máximo indicado de 10, es decir, que tengan un valor mínimo mayor o igual que 1 y un valor máximo menor o igual que 10.

Como se usa en la presente memoria descriptiva y en las reivindicaciones anexas, los artículos "un", "uno", "una", "el" y "la" incluyen las referencias en plural a menos que se limite de forma expresa e inequívoca a una referencia. Por ejemplo, aunque se haga referencia en el presente documento a "una" primera capa de revestimiento, "una" composición de imprimación, "un" revestimiento superior, "un" agente de curado y similares, se pueden usar uno o más de cada uno de estos componentes, y de cualquier otro componente.

Como se usa en la descripción y reivindicaciones siguientes, los siguientes términos tienen los significados indicados a continuación:

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

El término "cura", "curado" o los términos similares, como se usan con respecto a una composición curada o curable, por ejemplo, una "composición curada" de alguna descripción específica, significa que al menos una parte de los componentes polimerizables y/o reticulables que forman la composición curable está polimerizada y/o reticulada. Además, el curado de una composición polimerizable se refiere a someter dicha composición a condiciones de curado tales como, pero no limitadas a, curado térmico, que conducen a la reacción de los grupos funcionales reactivos de la composición, y que dan como resultado la polimerización y la formación de un polimerizado. Cuando una composición polimerizable se somete a condiciones de curado, después de la polimerización y después de que se produzca la reacción de la mayoría de los grupos terminales reactivos, la velocidad de reacción de los grupos terminales reactivos que quedan sin reaccionar se vuelve progresivamente más lenta. La composición polimerizable se puede someter a condiciones de curado hasta que esté al menos parcialmente curada. La expresión "al menos parcialmente curada" significa someter la composición polimerizable a condiciones de curado, en donde se produce la reacción de al menos una parte de los grupos reactivos, para formar un polimerizado.

Los términos "reactivo" y "funcional" se refieren a un compuesto o grupo capaz de experimentar una reacción química con sí mismo y/o otros grupos funcionales y/o compuestos espontáneamente o tras la aplicación de calor o en presencia de un catalizador o mediante cualquier otro medio conocido por los expertos en la materia.

"Polímero" indica un polímero que incluye homopolímeros y copolímeros, y oligómeros y el prefijo "poli" significa dos o más.

Las composiciones formadoras de película que se usan como la primera capa de revestimiento son composiciones de revestimiento de imprimación. Se ha de entender que una "imprimación" se refiere generalmente a un revestimiento aplicado como revestimiento de base o revestimiento preparativo; es decir, un revestimiento que está cubierto por una o más capas de revestimiento adicionales. A menudo, una capa de imprimación proporciona una
5 ventaja funcional a un sustrato. Por ejemplo, una imprimación puede servir para alisar o "rellenar" poros o fisuras en un sustrato, impartir resistencia a la corrosión a un sustrato, mejorar la adhesión al sustrato, aumentar la durabilidad de las capas de revestimiento posteriores, y/o impartir resistencia al desconchado a las capas de revestimiento posteriores. Algunos ejemplos de composiciones de revestimiento de imprimación adecuadas incluyen cualquiera conocida por ser útil como revestimiento de imprimación industrial. En ciertas otras realizaciones de la presente
10 invención, la composición formadora de película que se usa como la primera capa de revestimiento comprende un polímero funcional que contiene un grupo epóxido y/o hidroxilo. Por ejemplo, la composición formadora de película que se usa como la primera capa de revestimiento puede comprender uno o más polímeros epoxi funcionales, teniendo por lo general cada polímero grupos epóxido u oxirano. Como se usa en el presente documento, "polímeros epoxi funcionales" significa polímeros que comprenden la funcionalidad epoxi. Estos materiales a menudo se denominan di o poliepóxidos. Generalmente, el peso equivalente de epóxido del polímero epoxi funcional puede
15 variar de 70 a 4000, tal como de 140 a 600, según se mide mediante valoración con ácido perclórico y bromuro de amonio cuaternario usando violeta de metilo como indicador.

Los polímeros epoxi funcionales adecuados pueden ser saturados o insaturados, cíclicos o acíclicos, alifáticos,
20 alicíclicos, aromáticos o heterocíclicos. Los polímeros epoxi funcionales pueden tener grupos hidroxilo laterales o terminales, si se desea. Pueden contener sustituyentes tales como grupos halógeno, hidroxilo, y/o éter. Una clase útil de estos materiales incluye poliepóxidos que comprenden epoxi poliéteres obtenidos por reacción de epihalohidrina (tal como epiclorohidrina o epibromohidrina) con un alcohol di o polihídrico en presencia de un álcali. Los alcoholes polihídricos adecuados incluyen polifenoles tales como resorcinol; catecol; hidroquinona; bis(4-
25 hidroxifenil)-2,2-propano, es decir, bisfenol A; bis(4-hidroxifenil)-1,1-isobutano; 4,4-dihidroxibenzofenona; bis(4-hidroxifenil)-1,1-etano; bis(2-hidroxifenil)-metano y 1,5-hidroxinaftaleno.

Algunos poliepóxidos usados frecuentemente incluyen diglicidil éteres de Bisfenol A, tales como las resinas epoxi
30 EPON 828 o 1001, que están disponibles en el mercado en Shell Chemical Company. Otros poliepóxidos útiles incluyen poliglicidil éteres de alcoholes polihídricos, ésteres de poliglicidilo de ácidos policarboxílicos, poliepóxidos que derivan de la epoxidación de un compuesto alicíclico olefinicamente insaturado, poliepóxidos que contienen grupos oxialquileno en la molécula de epoxi, resinas epoxi novolac, y poliepóxidos que están parcialmente desfuncionalizados con ácidos carboxílicos, alcohol, agua, fenoles, mercaptanos u otros compuestos que contienen
35 hidrógeno activo para dar polímeros que contienen hidroxilo. Los expertos en la materia conocen bien estos poliepóxidos y se describen en el documento de Patente de Estados Unidos n.º 4.739.019 de la columna 2, línea 6 a la columna 3, línea 12.

En ciertas realizaciones de la presente invención, la composición formadora de película que se usa como la primera
40 capa de revestimiento comprende una poliurea y/o un poliuretano. Otros polímeros funcionales adecuados usados para formar poliurea y/o poliuretano incluyen cualquiera de los que se discuten posteriormente como adecuados para su uso como componentes funcionales en la composición de revestimiento superior.

La cantidad del polímero funcional en la composición formadora de película que se usa en la primera capa de
45 revestimiento puede variar dependiendo en parte de la aplicación destinada de la composición. En ciertas realizaciones, el polímero funcional está presente en una cantidad que varía de un 10 a un 90 por ciento en peso basado en el peso total de los sólidos de resina de la composición formadora de película, tal como de un 35 un 60 por ciento en peso, o de un 40 a un 50 por ciento en peso.

También se pueden usar en la primera capa de revestimiento uno o más agentes de curado que tengan grupos
50 funcionales reactivos con la funcionalidad del polímero funcional, a menos que el polímero funcional pueda reaccionar consigo mismo, en cuyo caso los agentes de curado adicionales se pueden usar o no. Algunos agentes de curado útiles para polímeros poliepóxido funcionales incluyen, por ejemplo, aminas polifuncionales alifáticas, cicloalifáticas, y aromáticas tales como etilendiamina, dietilentriamina, trietilentetraamina, tetraetilenpentaamina, 1,4-diaminobutano; 1,3-diaminobutano, hexametildiamina, 3-(N-isopropilamino)propilamina, diaminociclohexano, y
55 polioxiopropilenaminas disponibles en el mercado con la denominación comercial JEFFAMINA; metafenilendiamina; p,p'-metilendianilina, y 1,4-aminonaftaleno; poliurea; poliamidas tales como las que derivan de poliácidos, ácidos grasos, ácidos grasos dimerizados o ácidos grasos poliméricos y poliaminas alifáticas, por ejemplo, los materiales disponibles en el mercado en Henkel con las denominaciones comerciales VERSAMIDE 220 o 125; imidazoles; dicianodiamida; y complejos de trifluoruro de boro tales como complejo de trifluoruro de boro y monoetilamina,
60 complejo de trifluoruro de boro y dietilamina; complejo de trifluoruro de boro y trietilamina; complejo de trifluoruro de boro y piridina; complejo de trifluoruro de boro y bencildimetilamina; complejo de trifluoruro de boro y bencilamina, eterato de trifluoruro de boro y los que se desvelan en el documento de Patente de Estados Unidos n.º 4.739.019, en la columna 5, líneas 24-62. Algunos agentes de curado útiles para polímeros funcionales que contienen grupos hidroxilo incluyen los poliisocianatos y polianhídridos que se discuten posteriormente como adecuados para su uso
65 en la composición de revestimiento superior.

El agente de curado, si se usa, puede estar presente en las composiciones formadoras de película de la primera capa de revestimiento en una cantidad que varía de un 10 a un 90 por ciento en peso, tal como de un 40 a un 65 por ciento en peso, o de un 50 a un 60 por ciento en peso, basado en el peso total de los sólidos de resina de la composición.

5 La composición formadora de película que se usa en la primera capa de revestimiento puede comprender además una carga. Algunos ejemplos de cargas incluyen minerales finamente divididos tales como sulfato de bario, sílice, incluyendo sílice ahumada y/o sílice coloidal, alúmina, alúmina coloidal, dióxido de titanio, dióxido de circonio, dióxido de circonio coloidal, arcilla, mica, dolomita, talco, carbonato de magnesio, carbonato de calcio, sulfato de calcio, silicato de calcio, y/o metasilicato de calcio. Aunque sin pretender quedar unidos a teoría alguna, se cree que las cargas, en combinación con las resinas de la composición de ciertas realizaciones de la presente invención, permiten propiedades reológicas útiles tales como alta viscosidad a baja cizalladura. La combinación de cargas y resinas en la primera capa de revestimiento también puede permitir rellenar y/o subsanar los defectos superficiales de un sustrato, haciendo la superficie del sustrato más lisa de lo que sería posible con otras composiciones de revestimiento. De esta forma, en ciertas realizaciones la capa de "imprimación" sirve para rellenar huecos en el sustrato de material compuesto, presentando de ese modo una superficie más lisa a la que se aplica la capa superficial. La capacidad de la primera capa de revestimiento de alisar los defectos superficiales del sustrato disminuye básicamente la necesidad de la preparación superficial del sustrato tal como mediante lijado y/o el uso de masilla de relleno antes de la aplicación de la primera capa de revestimiento, lo que puede consumir tiempo, ser laborioso, y presentar etapas de fabricación caras, aunque se puede usar la masilla u otro pretratamiento cuando sea necesario. Esta ventaja es particularmente útil en el revestimiento de partes de sustrato grandes o sustratos con rugosidad superficial considerable, tales como los materiales compuestos que se usan en la fabricación de aspas eólicas.

25 La composición formadora de película que se usa como la primera capa de revestimiento puede incluir diversos ingredientes opcionales y/o aditivos que dependen en cierta medida de la aplicación particular de la composición, tales como uno o más catalizadores de curado, dióxido de titanio, negro de humo, grafito u otros colorantes, refuerzos, materiales tixotrópicos, aceleradores, tensioactivos, plastificantes, diluyentes, estabilizantes, inhibidores de corrosión, diluyentes, y/o antioxidantes.

30 La composición formadora de película que se usa como la primera capa de revestimiento puede incluir un colorante. Como se usa en el presente documento, el término "colorante" significa cualquier sustancia que imparte color y/u otra opacidad y/u otro efecto visual a la composición. El colorante se puede añadir al revestimiento en cualquier forma adecuada, tal como partículas discretas, dispersiones, soluciones y/o copos. En los revestimientos de la presente invención se puede usar un colorante individual o una mezcla de dos o más colorantes.

35 Algunos ejemplos de colorantes incluyen pigmentos, colorantes y tintes, tales como los que se usan en la industria de la pintura y/o se enumeran en la Asociación de Fabricantes de Colores Secos (DCMA), así como composiciones de efecto especial. Un colorante puede incluir, por ejemplo, un polvo sólido finamente dividido que es insoluble pero humedecible en las condiciones de uso. Un colorante puede ser orgánico o inorgánico y puede estar aglomerado o no aglomerado. Los colorantes se pueden incorporar a los revestimientos mediante molienda o mezcla simple. Los colorantes se pueden incorporar por molienda al revestimiento mediante el uso de un vehículo de molienda, tal como un vehículo de molienda acrílico, el uso del cual será familiar para el experto en la materia.

45 Algunos ejemplos de pigmentos y/o composiciones de pigmento incluyen, pero no se limitan a, pigmento crudo de carbazol dioxazina, azoico, monoazoico, disazoico, naftol AS, de tipo sal (lacas), benzimidazolona, de condensación, complejo metálico, isoindolinona, isoindolina y ftalocianina policíclica, quinacridona, perileno, perinona, dicetopirrolpirrol, tioíndigo, antraquinona, indantrona, antrapirimidina, flavantrona, pirantrona, antantrona, dioxazina, triarilcarbonio, pigmentos de quinoftalona, rojo de dicetopirrolpirrol ("rojo de DPPBO"), dióxido de titanio, negro de humo y mezclas de los mismos. El término "pigmento" y la expresión "carga coloreada" se pueden usar de forma intercambiable.

50 Algunos ejemplos de colorantes incluyen, pero no se limitan a, los que se basan en disolvente y/o agua tales como colorantes ácidos, colorantes azoicos, colorantes básicos, colorantes directos, colorantes dispersos, colorantes reactivos, colorantes de disolvente, colorantes de azufre, colorantes de mordiente, por ejemplo, vanadato de bismuto, antraquinona, perileno, aluminio, quinacridona, tiazol, tiazina, azoico, indigoide, nitro, nitroso, oxazina, ftalocianina, quinolina, estilbena, y trifenilmetano.

60 Algunos ejemplos de tintes incluyen, pero no se limitan a, pigmentos dispersos en vehículos basados en agua o miscibles en agua tales como AQUA-CHEM 896 disponible en el mercado en Degussa, Inc., CHARISMA COLORANTS y MAXITONER INDUSTRIAL COLORANTS disponibles en el mercado en la división Accurate Dispersions de Eastman Chemical, Inc.

65 Como se ha indicado anteriormente, el colorante puede estar en forma de una dispersión que incluye, pero no se limita a, una dispersión de nanopartículas. La dispersión de nanopartículas puede incluir uno o más colorantes y/o partículas colorantes de nanopartículas altamente dispersos que producen un color visible y/u opacidad y/o efecto

visual deseados. Las dispersiones de nanopartículas pueden incluir colorantes tales como pigmentos o colorantes que tienen un tamaño de partícula de menos de 150 nm, tal como menos de 70 nm, o menos de 30 nm. Las nanopartículas se pueden producir mediante molienda de pigmentos orgánicos o inorgánicos habituales con medios de molienda que tengan un tamaño de partícula de menos de 0,5 mm. Algunos ejemplos de dispersiones de nanopartículas y de métodos para prepararlas se identifican en el documento de Patente de Estados Unidos n.º 6.875.800 B2. Las dispersiones de nanopartículas también se pueden producir por cristalización, precipitación, condensación en fase gaseosa, y desgaste químico (es decir, disolución parcial). Con el fin de minimizar la reaglomeración de nanopartículas en el revestimiento, se puede usar una dispersión de nanopartículas revestidas con resina. Como se usa en el presente documento, una "dispersión de nanopartículas revestidas con resina" se refiere a una fase continua en la que se dispersan "micropartículas de material compuesto" discretas que comprenden una nanopartícula y una resina que reviste nanopartícula. Algunos ejemplos de dispersiones de nanopartículas revestidas con resina y de métodos para prepararlas se identifican en el documento de Publicación de Solicitud de Patente de Estados Unidos n.º 2005/0287348 A1, y el documento de Solicitud Provisional de Estados Unidos n.º 60/482.167 presentado el 24 de junio de 2003.

Algunos ejemplos de composiciones de efecto especial que se pueden usar en el revestimiento de la presente invención incluyen pigmentos y/o composiciones que producen uno o más efectos de apariencia tales como reflectancia, perlescencia, brillo metálico, fosforescencia, fluorescencia, fotocromismo, fotosensibilidad, termocrómico, goniocromismo y/o cambio de color. Algunas composiciones de efecto especial adicionales pueden proporcionar otras propiedades perceptibles, tales como reflectividad, opacidad o textura. En una realización limitante, las composiciones de efecto especial pueden producir un cambio de color, de un modo tal que el color del revestimiento cambia cuando el revestimiento se ve desde diferentes ángulos. Algunos ejemplos de composiciones de efecto de color se identifican en el documento de Patente de Estados Unidos n.º 6.894.086. Las composiciones de efecto de color adicionales pueden incluir mica revestida transparente y/o mica sintética, sílice revestido, alúmina revestida, un pigmento de cristal líquido transparente, un revestimiento de cristal líquido, y/o cualquier composición en la que la interferencia sea resultado de una diferencia del índice de refracción dentro el material y no debido a la diferencia del índice de refracción entre la superficie del material y el aire.

En ciertas realizaciones no limitantes, se puede usar en el revestimiento de la presente invención una composición fotosensible y/o una composición fotocromática, que altera reversiblemente su color cuando se expone a una o más fuentes de luz. Las composiciones fotocromáticas y/o fotosensibles se pueden activar por exposición a radiación de una longitud de onda especificada. Cuando la composición se vuelve excitada, la estructura molecular cambia y la estructura alterada exhibe un nuevo color que es diferente del color original de la composición. Cuando la exposición a la radiación se retira, la composición fotocromática y/o fotosensible puede volver a un estado de reposo, en el que vuelve el color original de la composición. En una realización limitante, la composición fotocromática y/o fotosensible puede ser incolora en un estado excitado y exhibir color en un estado excitado. El cambio de color completo puede aparecer de milisegundos a varios minutos, tal como de 20 segundos a 60 segundos. Algunos ejemplos de composiciones fotocromáticas y/o fotosensibles incluyen colorantes fotocromáticos.

En una realización no limitante, la composición fotosensible y/o la composición fotocromática se pueden asociar a y/o unir al menos parcialmente a, tal como mediante enlace covalente, un polímero y/o materiales poliméricos de un componente polimerizable. A diferencia de algunos revestimientos en donde la composición fotosensible puede migrar fuera del revestimiento y cristalizar en el sustrato, la composición fotosensible y/o la composición fotocromática asociada a y/o unida al menos parcialmente a un polímero y/o un componente polimerizable de acuerdo con una realización no limitante de la presente invención, tiene una migración mínima fuera del revestimiento. Algunos ejemplos de composiciones fotosensibles y/o composiciones fotocromáticas y métodos para prepararlas se identifican en el documento de Publicación de Solicitud de Patente de Estados Unidos n.º 2006/0014099 A1.

En general, el colorante puede estar presente en la composición formadora de película en cualquier cantidad suficiente para impartir la propiedad y efecto visual y/o de color deseados. El colorante puede comprender de un 1 a un 65 por ciento en peso de las presentes composiciones, tal como de un 3 a un 40 por ciento en peso o de un 5 a un 35 por ciento en peso, basándose el porcentaje en peso en el peso total de las composiciones.

El sistema de revestimiento de múltiples capas de la presente invención comprende además una composición de revestimiento superior aplicada sobre al menos una parte de la primera capa de revestimiento. En ciertas realizaciones el revestimiento superior se deposita desde una composición formadora de película que comprende un componente funcional que contiene grupos hidroxilo y/o amina (tal como una poliamina o un polioli polimérico) y un agente de curado que tiene grupos funcionales isocianato y/o anhídrido.

El componente funcional de la composición de revestimiento superior comprende un polímero acrílico, un polímero de poliéster, un polímero de poliuretano, un polímero de poliurea y/o un polímero de poliéter. A menudo se usa un polímero acrílico y/o un polímero de poliéster.

Algunos polímeros acrílicos adecuados incluyen copolímeros de uno o más ésteres de alquilo de ácido acrílico y ácido metacrílico, opcionalmente junto con uno o más monómeros etilénicamente insaturados polimerizables distintos. Los ésteres de alquilo de ácido acrílico o ácido metacrílico útiles incluyen ésteres de alquilo alifáticos que

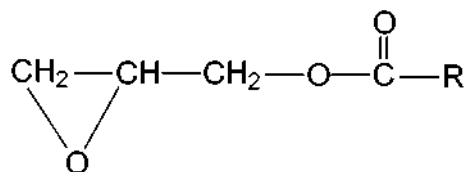
contienen de 1 a 30, tal como de 4 a 18 átomos de carbono en el grupo alquilo. Algunos ejemplos no limitantes incluyen metacrilato de metilo, metacrilato de etilo, metacrilato de butilo, acrilato de etilo, acrilato de butilo, y acrilato de 2-etilhexilo. Algunos monómeros etilénicamente insaturados copolimerizables distintos incluyen compuestos aromáticos de vinilo tales como estireno y vinil tolueno; nitrilos tales como acrilonitrilos y metacrilonitrilo; haluros de vinilo y vinilideno tales como cloruro de vinilo y fluoruro de vinilideno y ésteres de vinilo tales como acetato de vinilo.

El copolímero acrílico puede incluir grupos funcionales hidroxilo, que a menudo se incorporan al polímero por inclusión de uno o más monómeros hidroxilo funcionales en los reactivos usados para producir el copolímero. Algunos monómeros hidroxilo funcionales útiles incluyen acrilatos y metacrilatos de hidroxialquilo, que tienen por lo general de 2 a 4 átomos de carbono en el grupo hidroxialquilo, tales como acrilato de hidroxietilo, acrilato de hidroxipropilo, acrilato de 4-hidroxibutilo, aductos hidroxilo funcionales de caprolactona y acrilatos de hidroxietilo, y los correspondientes metacrilatos, así como los monómeros beta-hidroxiéster funcionales que se describen posteriormente.

Se pueden preparar monómeros beta-hidroxiéster funcionales, por ejemplo, a partir de monómeros epoxi funcionales etilénicamente insaturados y ácidos carboxílicos que tienen de 13 a 20 átomos de carbono, o a partir de monómeros ácido funcionales etilénicamente insaturados y compuestos epoxi que contienen al menos 5 átomos de carbono que no son polimerizables con el monómero ácido funcional etilénicamente insaturado.

Algunos monómeros epoxi funcionales etilénicamente insaturados que se usan para preparar los monómeros beta-hidroxiéster funcionales incluyen, pero no se limitan a, acrilato de glicidilo, metacrilato de glicidilo, alil glicidil éter, metalil glicidil éter, aductos 1:1 (molar) de monoisocianatos etilénicamente insaturados con monoepóxidos hidroxilo funcionales tales como glicidol, y ésteres de glicidilo de ácidos policarboxílicos polimerizables tales como ácido maleico. Son particularmente adecuados acrilato de glicidilo y metacrilato de glicidilo. Algunos ejemplos de ácidos carboxílicos incluyen, pero no se limitan a, ácidos monocarboxílicos insaturados tales como ácido isoesteárico y ácidos carboxílicos insaturados aromáticos.

Algunos monómeros ácido funcional etilénicamente insaturados que se usan para preparar los monómeros de beta-hidroxiéster funcionales incluyen ácidos monocarboxílicos tales como ácido acrílico, ácido metacrílico, ácido crotónico; ácidos dicarboxílicos tales como ácido itacónico, ácido maleico y ácido fumárico; y monoésteres de ácidos dicarboxílicos tales como maleato de monobutilo e itaconato de monobutilo. El monómero ácido funcional etilénicamente insaturado y el compuesto epoxi se hacen reaccionar por lo general en una proporción equivalente de 1:1. El compuesto epoxi no contiene insaturación etilénica que pudiera participar en polimerización iniciada por radicales libres con el monómero ácido funcional insaturado. Algunos compuestos epoxi útiles incluyen óxido de 1,2-penteno, óxido de estireno y ésteres o éteres de glicidilo, tales como los que contienen de 8 a 30 átomos de carbono, tales como butil glicidil éter, octil glicidil éter, fenil glicidil éter y para-(terc-butil)fenil glicidil éter. Algunos ésteres de glicidilo incluyen los de estructura:

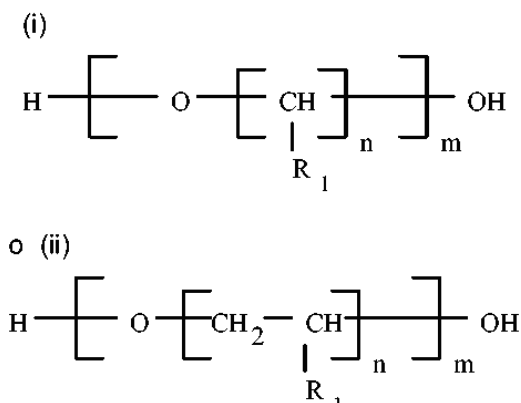


donde R es un radical hidrocarburo que contiene de 4 a 26 átomos de carbono. R puede ser un grupo hidrocarburo ramificado que tiene de 8 a 10 átomos de carbono, tal como neopentanoato, neoheptanoato o neodecanoato. Algunos ésteres de glicidilo adecuados de ácidos carboxílicos incluyen VERSATIC ACID 911 y CARDURA E, cada uno de los cuales está disponible en el mercado en Shell Chemical Co.

Se puede usar un polímero de poliéster en la composición de revestimiento superior. Tales polímeros se pueden preparar de una forma conocida por condensación de un alcohol polihídrico y un ácido policarboxílicos. Algunos alcoholes polihídricos adecuados incluyen, pero no se limitan a, etilenglicol, propilenglicol, butilenglicol, 1,6-hexilenglicol, neopentilglicol, dietilenglicol, glicerol, trimetilolpropano, y pentaeritritol. Algunos ácidos policarboxílicos adecuados incluyen, pero no se limitan a, ácido succínico, ácido adípico, ácido azelaico, ácido sebácico, ácido maleico, ácido fumárico, ácido ftálico, ácido tetrahidroftálico, ácido hexahidroftálico, y ácido trimelítico. Además de los ácidos policarboxílicos mencionados anteriormente, se pueden usar equivalentes funcionales de los ácidos tales como anhídridos cuando estos existan o ésteres de alquilo inferior de los ácidos tales como ésteres de metilo.

También se pueden usar poliuretanos en la composición de revestimiento superior. Entre los poliuretanos que se pueden usar se encuentran polioles poliméricos, que se preparan generalmente por reacción de un poliéster poliol y/o poliol acrílico tales como los que se describen en el presente documento con un poliisocianato de un modo tal que la proporción equivalente de OH/NCO sea mayor de 1:1 de modo que estén presentes grupos hidroxilo libres en el producto. El poliisocianato orgánico que se usa para preparar el poliuretano poliol puede ser un poliisocianato alifático o aromático o una mezcla de los dos. Los diisocianatos son más adecuados, aunque se pueden usar

- poliisocianatos superiores en lugar de o en combinación con los diisocianatos. Algunos ejemplos de diisocianatos aromáticos adecuados son diisocianato de 4,4'-difenilmetano y diisocianato de tolueno. Algunos ejemplos de diisocianatos alifáticos son diisocianatos alifáticos de cadena lineal tales como diisocianato de 1,6-hexametileno. Además, se pueden emplear diisocianatos cicloalifáticos. Algunos ejemplos incluyen diisocianato de isoforona y 4,4'-metilen-bis-(isocianato de ciclohexilo). Algunos ejemplos de poliisocianatos superiores son triisocianato de 1,2,4-benceno e isocianato de polimetileno polifenilo. En cuanto a los poliésteres, los poliuretanos se pueden preparar con grupos ácido carboxílico sin reaccionar, que tras neutralización con bases tales como aminas permiten la dispersión en medio acuoso.
- 10 Algunos ejemplos de poliéter polioles son polialquileno éter polioles, que incluyen donde tienen la siguiente fórmula estructural:



- 15 donde el sustituyente R₁ es hidrógeno o alquilo inferior que contiene de 1 a 5 átomos de carbono incluyendo sustituyentes mixtos, y n es por lo general de 2 a 6 y m es de 8 a 100 o mayor. Se incluyen poli(oxitetrametileno) glicoles, poli(oxitetraetileno) glicoles, poli(oxi-1,2-propileno) glicoles, y poli(oxi-1,2-butileno) glicoles.

- 20 También son útiles poliéter polioles formados a partir de oxialquilación de diversos polioles, por ejemplo, dioles tales como etilenglicol, 1,6-hexadienol, Bisfenol A y similares, u otros polioles superiores tales como trimetilolpropano, pentaeritritol, y similares. Se pueden utilizar polioles de funcionalidad superior como se indica, por ejemplo, por oxialquilación de compuestos tales como sacarosa o sorbitol. Un método de oxialquilación utilizado habitualmente es la reacción de un poliol con un óxido de alquileo, por ejemplo, óxido de propileno o etileno, en presencia de un catalizador ácido o básico. Algunos poliéteres particulares incluyen donde se comercializan con los nombres
- 25 comerciales TERATHANE y TERACOL, disponibles en E. I. Du Pont de Nemours and Company, Inc., y POLYMEG, disponibles en Q O Chemicals, Inc., filial de Great Lakes Chemical Corp.

- 30 Cuando el componente funcional contiene grupos funcionales amina, pueden ser monoaminas, diaminas, triaminas o mezclas de las mismas. Las aminas también puede ser aromáticas o alifáticas (por ejemplo, cicloalifáticas). En una realización, el componente de amina comprende aminas alifáticas que proporcionan una mayor durabilidad. La amina se proporciona por lo general en forma de un líquido que tiene una viscosidad relativamente baja (por ejemplo, menos de aproximadamente 100 MPa·s a 25 °C). En una realización particular, el componente de amina se basa en mezclas de aminas primarias y secundarias. Por ejemplo, si se emplea una mezcla de aminas primarias y secundarias, la amina primaria puede estar presente en una cantidad de un 20 a un 80 por ciento en peso o de un
- 35 20 a un 50 por ciento en peso, siendo el resto aminas secundarias.

- 40 En ciertas realizaciones, el componente amino funcional incluye al menos una amina secundaria presente en una cantidad de un 20 a un 80 por ciento en peso o de un 50 a un 80 por ciento en peso. Algunas aminas secundarias adecuadas pueden incluir poliaminas alifáticas modificadas con acrilato o metacrilato monofuncional. Algunos ejemplos de poliaminas alifáticas adecuadas incluyen, sin limitación, etilamina, las propilaminas isómeras, butilaminas, pentilaminas, hexilaminas, ciclohexilamina, etilendiamina, 1,2-diaminopropano, 1,4-diaminobutano, 1,3-diaminopentano, 1,6-diaminohexano, 2-metil-1,5-pentanodiamina, 2,5-diamino-2,5-dimetilhexano, 2,2,4- y/o 2,4,4-trimetil-1,6-diaminohexano, 1,11-diaminoundecano, 1,12-diaminododecano, 1,3- y/o 1,4-ciclohexanodiamina, 1-amino-3,3,5-trimetil-5-aminometil-ciclohexano, 2,4- y/o 2,6-hexahidrotoluilendiamina, 2,4'- y/o 4,4'-diaminodiclohexil metano y 3,3'-dialquil-4,4'-diamino-diclohexil metanos (tales como 3,3'-dimetil-4,4'-diamino-diclohexil metano y 3,3'-diethyl-4,4'-diamino-diclohexil metano), 2,4- y/o 2,6-diaminotolueno y 2,4'- y/o 4,4'-diaminodifenil metano, o mezclas de las mismas.

- 50 En ciertas realizaciones de la presente invención, la amina secundaria incluye una amina alifática, tal como una diamina cicloalifática. Tales aminas están disponibles en el mercado en Huntsman Corporation (Houston, TX) con la denominación de JEFFLINK tal como JEFFLINK 754. Alternativamente, la amina se puede proporcionar como una

resina amino funcional. Tal resina amino funcional puede ser una resina amino funcional de viscosidad relativamente baja adecuada para su uso en la formación de revestimientos de poliurea con alto contenido de sólidos. Aunque puede ser adecuada cualquiera de diversas diferentes resinas amino funcionales, en realizaciones particulares de la invención, la resina amino funcional comprende un éster de un ácido orgánico, por ejemplo, una resina reactiva amino funcional basada en éster aspártico que sea compatible con isocianatos; por ejemplo, que esté exenta de disolvente, y/o tenga una proporción molar de la funcionalidad amino con respecto al éster de no más de 1:1 de modo que no quede ningún exceso de amina primaria después de la reacción. Un ejemplo de tales ésteres poliaspárticos es el derivado de maleato de dietilo y 1,5-diamino-2-metilpentano, disponible en el mercado en Bayer Corporation de Pittsburgh, PA, con el nombre comercial DESMOPHEN NH1220. También se pueden emplear compuestos adecuados que contengan grupos aspartato. Además, las poliaminas secundarias pueden incluir ésteres poliaspárticos, que pueden incluir derivados de compuestos tales como ácido maleico, ésteres de ácido fumárico, poliaminas alifáticas y similares.

El componente amino funcional también puede incluir aminas primarias de alto peso molecular, tales como polioxialquilenaminas. Las polioxialquilenaminas pueden contener dos o más grupos amina primaria unidos a una cadena principal derivada, por ejemplo, de óxido de propileno, óxido de etileno, o una mezcla de los mismos. Algunos ejemplos de tales aminas incluyen las disponibles con la denominación JEFFAMINA de Huntsman Corporation. Tales aminas tienen por lo general un peso molecular que varía de 200 a 7500, tal como, sin limitación, JEFFAMINA D-230, D-400, D-2000, T-403 y T-5000.

En ciertas realizaciones de la presente invención, el revestimiento superior se deposita a partir de una composición formadora de película que comprende un polímero acrílico fluorado. Algunos ejemplos no limitantes de fluoropolímeros adecuados incluyen copolímeros alternantes de fluoroetileno-alkil vinil éter (tales como los que se describen en el documento de Patente de Estados Unidos n.º 4.345.057) disponibles en Asahi Glass Company con el nombre LUMIFLON; ésteres poliméricos fluoroalifáticos disponibles en el mercado en 3M de St. Paul, Minnesota con el nombre FLUORAD; y resinas de (met)acrilato hidroxilo funcionales perfluoradas.

La composición de revestimiento superior comprende además un agente de curado que tiene grupos funcionales isocianato y/o anhídrido.

Los anhídridos pueden incluir cualquiera de los conocidos por ser útiles en la técnica como agentes de curado, por ejemplo, anhídrido maleico, anhídrido ftálico, anhídrido tetrahidroftálico, anhídrido hexahidroftálico, anhídrido metilhexahidroftálico, anhídrido clorédico, y similares. También se pueden usar mezclas de anhídridos.

Cuando el agente de curado comprende isocianato, puede ser un poliisocianato, y se puede seleccionar entre uno o más poliisocianatos tales como diisocianatos y triisocianatos incluyendo biurets e isocianuratos. Los diisocianatos incluyen diisocianato de tolueno, 4,4'-metileno-bis(isocianato de ciclohexilo), diisocianato de isoforona, una mezcla isomérica de diisocianato de 2,2,4- y 2,4,4-trimetil hexametileno, diisocianato de 1,6-hexametileno, diisocianato de tetrametil xilileno y/o diisocianato de 4,4'-difenilmetileno. También se puede usar los biurets de cualquier diisocianato adecuado incluyendo diisocianato de 1,4-tetrametileno y diisocianato de 1,6-hexametileno. Además, se pueden emplear los biurets de diisocianatos cicloalifáticos tales como diisocianato de isoforona y 4,4'-metileno-bis-(isocianato de ciclohexilo). Algunos ejemplos de diisocianatos de aralquilo adecuados a partir de los que se pueden preparar los biurets son diisocianato de meta-xilileno y diisocianato de $\alpha,\alpha,\alpha',\alpha'$ -tetrametilmeta-xilileno.

También se pueden usar isocianatos trifuncionales como agente de curado, por ejemplo, trímeros de diisocianato de isoforona, triisocianato nonano, triisocianato de trifenilmetano, triisocianato de 1,3,5-benceno, triisocianato de 2,4,6-tolueno, un aducto de trimetilol y diisocianato de tetrametil xileno comercializado con el nombre CYTHANE 3160 por CYTEC Industries, y DESMODUR N 3300, que es el isocianurato de diisocianato de hexametileno, disponible en Bayer Corporation. Algunos poliisocianatos usados específicamente son isocianatos cíclicos, particularmente, isocianuratos de diisocianatos tales como diisocianato de hexametileno y diisocianato de isoforona.

El poliisocianato también puede ser uno de los desvelados anteriormente, prolongada la cadena con una o más poliaminas y/o polioles usando materiales y técnicas adecuados conocidos por los expertos en la materia.

Cuando el agente de curado tiene grupos funcionales isocianato y el revestimiento superior tiene grupos hidroxilo o amina, la cantidad de isocianato usado está en el exceso relativo con respecto a los grupos hidroxilo y/o amina en la composición de revestimiento superior. La proporción equivalente de grupos isocianato en el agente de curado con respecto a los grupos hidroxilo/amina es mayor de 1 a 1 (es decir, $> 1:1$). De ese modo, el isocianato está en exceso estequiométrico. En realizaciones particularmente adecuadas, cuando el componente funcional (a) del revestimiento superior (2) comprende grupos hidroxilo, la proporción NCO:OH puede ser de 1,1 a 2,0:1, tal como de 1,1 a 1,7:1, o de 1,3 a 1,7:1, o de 1,5 a 1,7:1. En otras realizaciones particularmente adecuadas, cuando el componente funcional (a) del revestimiento superior (2) comprende grupos amina, la proporción NCO:NH puede ser de 1,03 a 1,10:1, tal como de 1,05 a 1,08:1. También se pueden usar mayores niveles de isocianato en todas estas proporciones.

Cuando el componente funcional (a) de la composición de revestimiento superior (2) es una poliamina, la proporción en volumen del agente de curado isocianato funcional con respecto al componente amino funcional en un dispositivo

de mezcla por incidencia puede ser por lo general 1:1. Esta proporción en volumen 1:1 se selecciona para asegurar la mezcla apropiada en un dispositivo de mezcla por incidencia convencional. Un ejemplo de un dispositivo de mezcla disponible en el mercado es una mezcladora GUSMER VR-H-3000 equipada con una pistola de pulverización modelo GX-7 de GUSMER. En ese dispositivo, se suministran corrientes presurizadas de los componentes separados (componente funcional y agente de curado) a partir de dos cámaras separadas de la mezcladora y se hacen impactar o incidir entre sí a alta velocidad para efectuar una mezcla íntima de los dos componentes para formar una composición de poliurea, que se reviste sobre el sustrato deseado a través de la pistola de pulverización. Durante la mezcla, los componentes se atomizan y se hace incidir entre sí a alta presión. El control superior de la reacción de la poliurea se consigue cuando se equilibran las fuerzas de las corrientes de componentes. Las fuerzas de mezcla experimentadas por las corrientes de componentes se determinan mediante el volumen de cada corriente que entra en la cámara de mezcla por unidad de tiempo y la presión a la que se suministran las corrientes de componentes. Una proporción en volumen 1:1 de los componentes por unidad de tiempo sirve para igualar estas fuerzas.

La proporción de equivalentes de grupos isocianato con respecto grupos amina se puede seleccionar para controlar la velocidad de curado de la composición de revestimiento de poliurea, afectando de ese modo a la adhesión. Se ha descubierto que las composiciones de poliurea de dos componentes producidas en una proporción en volumen 1:1 presentan ventajas particularmente en el curado y la adhesión cuando la proporción de los equivalentes de los grupos isocianato con respecto a los grupos amina (también conocida como índice de reacción) es mayor que uno, tal como las proporciones descritas anteriormente. El componente isocianato funcional y el componente amino funcional se puede seleccionar entre cualquiera de los isocianatos (incluyendo poliisocianatos) y aminas enumerados anteriormente para proporcionar un índice de reacción que sea mayor que uno, mientras se mantiene una proporción en volumen 1:1 y un rendimiento aceptable del revestimiento resultante.

Al igual que la composición formadora de película usada como la primera capa de revestimiento, la composición de revestimiento superior puede incluir diversos ingredientes opcionales y/o aditivos tales como catalizadores de curado, colorantes, refuerzos, materiales tixotrópicos, aceleradores, tensioactivos, plastificantes, diluyentes, estabilizantes, inhibidores de la corrosión, diluyentes, fotoestabilizadores de amina impedida, absorbentes de luz UV, y antioxidantes.

En ciertas realizaciones de la presente invención, el sistema de revestimiento de múltiples capas comprende además una segunda composición de revestimiento superior aplicada sobre al menos una parte de la composición de revestimiento superior. En ciertas realizaciones, el segundo revestimiento superior se puede depositar a partir de una composición formadora de película que comprende un componente funcional que contiene grupos hidroxilo y/o amina como anteriormente, y un agente de curado que tiene grupos funcionales isocianato y/o anhídrido como anteriormente. El segundo revestimiento superior puede ser igual o diferente que el revestimiento superior. En realizaciones particularmente adecuadas, el segundo revestimiento superior comprende un polímero acrílico fluorado. En ciertas otras realizaciones particularmente adecuadas, el segundo revestimiento superior comprende un revestimiento de poliurea o poliurea/poliuretano, tal como los disponibles en el mercado en PPG Industries.

Las composiciones que se usan en el sistema de revestimiento de múltiples capas de la presente invención son por lo general líquidas, y pueden basarse en disolvente o agua. Las composiciones líquidas que son adecuadas para su uso en la presente invención incluyen sistemas de resina líquidos que tienen un 100 por ciento de sólidos, resinas líquidas que se disuelven o dispersan en un medio líquido, y resinas de materiales formados por partículas sólidas que se dispersan en un medio líquido. Los medios líquidos pueden ser de base acuosa o basados en disolvente orgánico.

Las composiciones curables que se usan en el sistema de revestimiento de múltiples capas de la presente invención se pueden preparar mediante diversas formas, incluyendo en forma de una composición en un solo envase con un agente de curado latente, curable a temperaturas elevadas incluyendo las que se conocen convencionalmente como temperaturas de "baja cocción". Alternativamente, las composiciones curables que se usan en el sistema de revestimiento de múltiples capas de la presente invención se pueden preparar en forma de una composición en dos envases, por lo general curable a temperatura ambiente o en condiciones de baja cocción. Las composiciones curables en dos envases se preparan por lo general combinando los ingredientes de cada envase inmediatamente antes de su uso, como se ha descrito anteriormente con respecto a las composiciones de poliamina. Se puede preparar con anterioridad al uso una composición en un envase y almacenarse.

Como se ha indicado anteriormente, el sistema de revestimiento de múltiples capas se aplica al menos a una parte de un material compuesto. Se ha de entender que un "material compuesto" se refiere a materiales de ingeniería preparados a partir de dos o más materiales diferentes. Por lo general, los dos o más materiales tienen propiedades físicas y/o químicas diferentes, en ocasiones considerablemente diferentes. El material compuesto tiene un material de matriz y un material de refuerzo; la matriz rodea y soporta el refuerzo. Los materiales compuestos de la presente invención comprenden por lo general un material polimérico como matriz y una fibra como refuerzo. La fibra puede comprender, por ejemplo, fibras de vidrio (por ejemplo, fibra de vidrio), fibras de carbono, fibras de aramida, fibras de Kevlar, fibras preparadas a partir de materiales naturales, y fibras preparadas a partir de nanopartículas. Algunos materiales poliméricos adecuados pueden ser termoplásticos o termoestables e incluyen, por ejemplo, poliéster y

- epoxi. Por lo general, al menos una de las fibras se revestirá con o se embeberá en, al menos en parte, el material polimérico. Un ejemplo particular incluye materiales compuestos reforzados con fibra, tales como materiales compuestos reforzados con fibra de vidrio, que son particularmente adecuados para la construcción de aspas eólicas. Los polímeros reforzados con fibra tales como plásticos, también están dentro del ámbito de los "materiales compuestos" en la forma en que se usa la expresión en el presente documento. Un sustrato de material compuesto de acuerdo con la presente invención puede tener una superficie continua, dos o más superficies tales como dos superficies opuestas, o cualquier otra configuración. En una realización particular, el sustrato es un material compuesto en forma de un aspa eólica.
- 10 Antes de depositar cualquier composición de revestimiento sobre la superficie del material compuesto, puede ser deseable retirar la materia extraña de la superficie mediante limpieza exhaustiva y, si fuera pertinente, desengrasado de la superficie. Tal limpieza tiene lugar por lo general después de la conformación del sustrato (por moldeado, por ejemplo) en la forma de uso final. La superficie del sustrato se puede limpiar mediante medios físicos o químicos, o ambos, tal como abrasión mecánica de la superficie o limpieza/desengrasado con agentes de limpieza alcalinos o ácidos disponibles en el mercado que conocen bien los expertos en la materia, tales como metasilicato sódico e hidróxido sódico. Un ejemplo no limitante de un agente de limpieza es CHEMKLEEN 163, un limpiador de base alcalina disponible en el mercado en PPG Industries, Inc. También se podrían usar otros limpiadores, tales como los adecuados para limpiar materiales compuestos de fibra de vidrio o materiales plásticos.
- 15 Después de la etapa de limpieza, el sustrato se puede aclarar con agua desionizada o una solución acuosa de agentes de aclarado con el fin de retirar cualquier residuo. El sustrato se puede secar al aire, por ejemplo, mediante el uso de un cuchillo de aire, mediante retirada por evaporación rápida del agua con una breve exposición del sustrato a una temperatura elevada o haciendo pasar el sustrato entre rodillos de escurrido. Con el fin de optimizar la disposición (suavidad) superficial, se puede aplicar masilla para rellenar los defectos superficiales. Cualquier composición de masilla conocida por ser útil en los campos de la preparación o reparación de sustratos aeroespaciales o de automoción y revestimiento son adecuados para su uso. La masilla se aplica por lo general a mano con una espátula y se lija para conseguir una superficie aceptablemente lisa. También se pueden usar un cuchillo de aire para retirar el residuo del lijado.
- 20 Las composiciones se pueden aplicar al material compuesto mediante uno o más de diversos métodos que incluyen pulverización, laminado, revestimiento por cortina, baño/inmersión, cepillado, revestimiento por flujo, pero se aplican de la forma más habitual mediante pulverización. Se pueden usar las técnicas y equipos de pulverización habituales para pulverización con aire y pulverización electrostática y métodos manuales o automáticos. La primera capa de revestimiento tiene por lo general un espesor de película seca de 2-25 mils (51-635 μm), a menudo 5-25 mils (127-635 μm).
- 25 Después de la formación de una película de la primera capa de revestimiento sobre el sustrato, la primera capa de revestimiento se puede curar o alternativamente proporcionar una etapa de secado en la que el disolvente se retira de la película de revestimiento por calentamiento o un período de secado con aire antes de la aplicación del revestimiento superior. Las condiciones de secado pueden depender, por ejemplo, de la composición de revestimiento particular, y de la temperatura y humedad ambientes.
- 30 El revestimiento superior se puede aplicar a la primera capa de revestimiento usando cualquiera de los métodos descritos anteriormente y dejar que se cure. El revestimiento superior se puede aplicar a la primera capa de revestimiento en húmedo sobre húmedo, o la primera capa de revestimiento se puede secar y/o curar antes de la aplicación del revestimiento superior. El espesor de película del revestimiento superior puede ser, por ejemplo, 25,4 - 635 μm (1,0 - 25 mils), tal como 101,6 - 381 μm (4 - 15 mils).
- 35 En ciertas realizaciones de la presente invención, se puede aplicar un "revestimiento de enlace" entre la primera capa de revestimiento y el revestimiento superior. Se ha de entender que un revestimiento de enlace se refiere a una capa de revestimiento entre dos capas de revestimiento distintas, tal como una capa superior y una capa inferior, que facilita la retirada de la capa superior. Por ejemplo, en la reparación de las capas de revestimiento de un sustrato, puede ser deseable retirar un revestimiento superior antiguo, tal como uno que ha envejecido y pueda haberse dañado por fuerzas medioambientales u otras fuerzas externas; el revestimiento superior antiguo se puede reemplazar por un nuevo revestimiento superior. Sin embargo, en tales procesos a menudo es deseable retener la capa inferior, tal como una capa de imprimación, capa de masilla, y similar. La retirada de tal capa podría conducir al daño del sustrato, o el reemplazo de la capa podría ser innecesario y/o demasiado laborioso. El uso de una capa de enlace facilita tal reparación permitiendo una retirada relativamente fácil de la capa superior sin afectar a la capa inferior. Algunos ejemplos de capas de enlace adecuadas incluyen cualquiera conocida por ser útil como capa de enlace industrial, particularmente las de la industria aeroespacial.
- 40 En ciertas realizaciones de la presente invención, el material compuesto que comprende la capa de revestimiento y una capa superior comprende además una segunda composición de revestimiento superior aplicada sobre al menos una parte de la composición de revestimiento superior que se ha descrito anteriormente. En una realización particular, cuando el material compuesto está en forma de un aspa eólica, la segunda composición de revestimiento superior se puede aplicar al borde de ataque del aspa eólica. El segundo revestimiento superior se puede aplicar

usando cualquiera de los métodos de aplicación desvelados anteriormente. Se ha de entender que la aplicación de cualquiera de los revestimientos que se describen en el presente documento es distinta de la cinta o las aplicaciones comercializadas para este fin. Los presentes métodos pueden ofrecer ventajas en aplicación y/o durabilidad en comparación con la cinta/aplicaciones.

5 En ciertas otras realizaciones de la presente invención, se ha aplicado al material compuesto un revestimiento de gel. Los revestimientos de gel pueden comprender, por ejemplo, resina epoxi, resinas de poliéster o cualquier otro material adecuado. Los revestimientos de gel a menudo se aplican al material compuesto, tal como materiales compuestos reforzados con fibra, para proporcionar una mayor calidad de acabado a la superficie del material compuesto. El material compuesto que tiene una capa de revestimiento de gel se puede revestir además de acuerdo con la presente invención por aplicación de cualquier combinación de los revestimientos que se describen en el presente documento. Se usa una primera capa de revestimiento depositada a partir de una primera composición. Se puede aplicar cualquiera de los revestimientos superiores y/o segundos revestimientos superiores que se describen en el presente documento. Tal aplicación puede ser a la totalidad o a parte del material compuesto, o una combinación de los mismos.

10 Las composiciones que se describen en el presente documento se pueden curar mediante cualquier medio apropiado, tal como permitiéndolas reposar a temperatura ambiente, o una combinación de curado a temperatura ambiente y cocción, tal como solo cocción. Las composiciones se pueden curar a temperatura ambiente por lo general durante un período que varía de 24 horas a 36 horas. Si se utilizan temperatura ambiente y cocción en combinación, la composición se deja reposar por lo general durante un período de 10 minutos a 24 horas seguido de cocción a una temperatura de hasta 140 °F (60 °C), durante un período de tiempo que varía de 20 minutos a 1 hora. Alternativamente, también es adecuado el curado por exposición a radiación infrarroja (IR) durante un período de tiempo suficiente para efectuar el curado de los grupos funcionales.

25 Después de la aplicación del sistema de revestimiento de múltiples capas de la presente invención a un sustrato de material compuesto y tras el curado, el sustrato revestido a menudo demuestra un brillo a 60° de menos de 50. Además, el sustrato revestido demuestra una calificación de resistencia a la erosión de la lluvia de al menos 1, tal como al menos 3, al menos 5 o mayor que 5, según se determina mediante el método de ENSAYO DE RESISTENCIA A LA EROSIÓN DE LA LLUVIA que se describe posteriormente los ejemplos.

30 La presente invención se refiere además a un método para preparar un aspa eólica, que comprende aplicar al menos a una parte de un aspa eólica los revestimientos descritos anteriormente. Los revestimiento se pueden aplicar a básicamente la totalidad del aspa eólica y en otras realizaciones se pueden aplicar al borde de ataque del aspa eólica. En ciertas realizaciones, se pueden aplicar uno o más de los revestimientos superiores que se han descrito anteriormente al menos a una parte del aspa eólica. El aspa eólica reparada de esta forma puede tener un revestimiento o capas de revestimiento preexistentes, alguna o la totalidad de las cuales se pueden retirar antes de la aplicación del revestimiento superior. Alternativamente, el revestimiento superior recién añadido se podría pintar sobre el revestimiento existente y sería un "segundo" revestimiento superior. En esta realización, se puede aplicar un revestimiento de enlace u otra capa de promoción de la adhesión al revestimiento existente. También se pueden aplicar uno o más revestimientos solo al borde de ataque; alternativamente, se pueden aplicar uno o más revestimientos a básicamente la totalidad del aspa eólica y aplicar uno o más revestimientos solo al borde de ataque.

45 Se pretende que los siguientes ejemplos ilustren diversas realizaciones de la invención, y no se deberían interpretar como limitantes de la invención de ningún modo.

Ejemplos

50 El MÉTODO DE ENSAYO DE RESISTENCIA A LA EROSIÓN DE LA LLUVIA se llevó a cabo como sigue a continuación. Se aplicaron revestimientos a muestras de ensayo de perfil alar lijadas. Las muestras de ensayo se unieron a un aparato de brazo giratorio. Las muestras se expusieron a 7,62 cm (3 pulgadas) por hora de pulverización de agua que tenía un tamaño de gota del orden de 1-4 mm. La velocidad rotacional del brazo giratorio fue aproximadamente 563 km/h (350 mph). El ensayo se produjo en intervalos de 15 minutos. Se usó una escala de calificación de 0 a 15 para evaluar el rendimiento, en otras palabras, el tiempo hasta el fallo. El fallo se define como el tiempo en el que se observa por primera vez la pérdida de revestimiento. Si el fallo se producía antes de 15 minutos, la calificación era "0". Cuanto mayor es la calificación mejor es el rendimiento frente a la erosión de la lluvia. La escala se define a continuación.

TIEMPO minutos	15	30	45	60	75	90	105	120	135	150	165	180	195	210	225	>225
CALIFICACIÓN	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15

60 Los revestimientos se redujeron hasta una viscosidad pulverizable utilizando disolventes recomendados en las fichas técnicas de producto de los revestimientos respectivos. Se usaron láminas de ensayo de aluminio y/o fibra de vidrio

rellena de epoxi, como se indica posteriormente. Las láminas de ensayo se prepararon por limpieza con una solución desengrasante, DX 330, disponible en PPG Industries. La solución se usó para humedecer un paño o toalla de papel, y el paño se usó para limpiar la superficie exterior de la lámina. La lámina se dejó secar en condiciones ambientales durante 5-10 minutos. Se aplicó la capa de revestimiento de imprimación usando pistolas de pulverización HVLP de forma manual hasta acumular una película seca de 101,6 - 203,2 µm (4-8 mils). La capa de imprimación se dejó secar en condiciones ambientales durante 20-30 minutos. A continuación se aplicaron las capas de revestimiento superior a las láminas usando un equipo de pulverización similar, hasta acumular una película seca de 76,2 - 254 µm (3-10 mils), y se dejaron secar repentinamente durante 10-15 minutos. Si se utilizó un revestimiento del borde de ataque, se aplicó a continuación, usando un equipo similar. El revestimiento del borde de ataque se aplicó solo a la superficie redondeada de la lámina (el borde de ataque). A continuación, la lámina completada se dejó secar repentinamente durante 10-15 minutos, y a continuación se curó en condiciones ambientales durante un período de 7 días antes del ensayo.

Ejemplos de revestimiento superior

	Ejemplo 1	Ejemplo 1	Ejemplo 2	Ejemplo 2	Ejemplo 3	Ejemplo 3
Materiales	Peso	%	Peso	%	Peso	%
SELEMIX 7-543	105,3 g	83,34	105,3 g	80,90	105,3 g	76,40
DESMODUR N-3300A	21,05 g	16,66	24,87 g	19,10	32,53 g	23,60
Total	126,35 g	100	130,17 g	100	137,83 g	100
Proporción NCO:OH	1,1 : 1,0		1,3 : 1,0		1,7 : 1,0	

SELEMIX 7-543 es un revestimiento de poliuretano disponible en PPG Industries.
 DESMODUR N-3300A es un isocianato disponible en Bayer Material.
 SELEMIX 7-543 estaba en un envase y DESMODUR N-3300A estaba en el otro envase de una formulación de revestimiento en dos envases, que se mezcló antes de la pulverización.

Tabla 1 Resultados de ensayo para revestimiento superior con y sin imprimación

Capa de imprimación	Capa de revestimiento superior	Calificación en brazo giratorio
Ninguna	Ejemplo 1	0
SELEMIX 2.704.0100	Ejemplo 1	1

SELEMIX 2.704.0100 es una imprimación epoxi disponible en PPG Industries.
 La capa o capas de revestimiento se aplicaron a y se sometieron a ensayo en láminas tanto de aluminio como de fibra de vidrio. Los resultados del ensayo fueron los mismos para ambos sustratos.

Tabla 2 Resultados de ensayo para diversas proporciones NCO:OH

Capa de imprimación	Revestimiento superior Ejemplo n.º	Proporción NCO:OH	Calificación en brazo giratorio
SELEMIX 2.704.0100	1	1,1:1,0	1
SELEMIX 2.704.0100	2	1,3:1,0	3
SELEMIX 2.704.0100	3	1,7:1,0	5

Las capas de revestimiento se aplicaron a y se sometieron a ensayo solo en láminas de aluminio.

Tabla 3 Resultados de ensayo para las composiciones del borde de ataque

Revestimiento de imprimación	Revestimiento superior	Revestimiento del borde de ataque	Calificación en brazo giratorio
SELEMIX 2.704.0100	Ejemplo 1	ninguno	1
SELEMIX 2.704.0100	Ejemplo 1	BDL 1724H	9 (fibra de vidrio) 7 (aluminio)
SELEMIX 2.704.0100	Ejemplo 1	ADS2000030 CORAFLOK K&L WHITE	9
SELEMIX 2.704.0100	Ejemplo 1	AUE-87035	13

ES 2 613 550 T3

BDL 1724H es una poliurea disponible en PPG Industries.

ADS2000030 CORAFLOK K&L WHITE es un acrílico fluorado disponible en PPG Industries.

AUE-87035 es un poliuretano disponible en PPG Industries.

Las capas de revestimiento se aplicaron a y se sometieron a ensayo en láminas tanto de aluminio como de fibra de vidrio. Los resultados de ensayo fueron los mismos para ambos sustratos a menos que se indique otra cosa.

REIVINDICACIONES

1. Un material compuesto que comprende un sistema de revestimiento de múltiples capas aplicado al menos a una parte del mismo, que comprende:
- 5 (1) una primera capa de revestimiento depositada a partir de una composición de imprimación; y
 (2) una composición de revestimiento superior aplicada sobre al menos una parte de la primera capa de revestimiento, en la que el revestimiento superior se deposita a partir de
- 10 (2A) una composición formadora de película que comprende un polímero acrílico fluorado; o
 (2B) una composición formadora de película que comprende:
- 15 (a) un componente funcional que comprende grupos hidroxilo y/o amino, en donde el componente funcional se selecciona entre un polímero acrílico, un polímero de poliéster, un polímero de poliuretano, un polímero de poliurea y/o un polímero de poliéter; y
 (b) un agente de curado que comprende grupos funcionales isocianato y/o anhídrido;
- y cuando el agente de curado comprende isocianato, la proporción de los grupos isocianato con respecto a los grupos hidroxilo y/o amino es $> 1:1$ y en donde el material compuesto comprende un material de matriz y un material de refuerzo.
- 20 y cuando el agente de curado comprende isocianato, la proporción de los grupos isocianato con respecto a los grupos hidroxilo y/o amino es $> 1:1$.
2. El material compuesto de la reivindicación 1, que comprende además
- 25 (3) una segunda composición de revestimiento superior que es igual o diferente de la composición de revestimiento superior (2B), aplicada sobre al menos una parte de la composición de revestimiento superior (2B), en donde el segundo revestimiento superior (3) se deposita a partir de una composición formadora de película que comprende:
- 30 (a) un componente funcional que contiene grupos hidroxilo y/o amino; y
 (b) un agente de curado que tiene grupos funcionales isocianato y/o anhídrido;
- y cuando el agente de curado comprende isocianato, la proporción de grupos isocianato con respecto a grupos hidroxilo y/o amino es $> 1:1$.
- 35 3. El material compuesto de la reivindicación 1, que comprende además
- (3) una segunda composición de revestimiento superior que es igual o diferente de la composición de revestimiento superior (2B), aplicada sobre al menos una parte de la composición de revestimiento superior (2B), en donde el segundo revestimiento superior (3) se deposita a partir de una composición formadora de película que comprende un polímero acrílico fluorado.
- 40 4. El material compuesto de la reivindicación 1, en el que en el caso en que el revestimiento superior se deposite a partir de la composición formadora de película (2B), la composición de imprimación de la primera capa de revestimiento comprende:
- 45 (i) un polímero funcional que contiene grupos epóxido y/o hidroxilo;
 (ii) un agente de curado que tiene grupos funcionales reactivos con los grupos epóxido o hidroxilo de (i); y
 (iii) una carga.
- 50 5. El material compuesto de la reivindicación 4, en el que la carga comprende sulfato de bario, sílice y/o dióxido de titanio.
6. El material compuesto de la reivindicación 4, en el que el polímero funcional (i) de la composición de imprimación comprende poliepóxido que comprende un poliglicidil éter de Bisfenol A.
- 55 7. El material compuesto de la reivindicación 1, en el que en el caso en que el revestimiento superior se deposite a partir de la composición formadora de película (2B) la composición de imprimación de la primera capa de revestimiento comprende poliuretano.
- 60 8. El material compuesto de la reivindicación 1, en el que el componente funcional (a) de la composición de revestimiento superior (2B) comprende un polímero de poliuretano o un polímero de poliurea.
9. El material compuesto de la reivindicación 1, en el que en la composición de revestimiento superior (2B), el componente funcional (a) tiene grupos funcionales hidroxilo y el agente de curado (b) tiene grupos funcionales isocianato, preferentemente el agente de curado (b) comprende un trímero de diisocianato de hexametileno y la proporción equivalente de los grupos isocianato en (b) con respecto a los grupos hidroxilo en (a) es de 1,1 a 1,7:1.
- 65

10. El material compuesto de la reivindicación 1, en el que en la composición de revestimiento superior (2B), el componente funcional (a) tiene grupos funcionales amino y el agente de curado (b) tiene grupos funcionales isocianato y la proporción equivalente de los grupos isocianato en (b) con respecto a los grupos amino en (a) es de 1,03 a 1,10:1.
- 5
11. El material compuesto de las reivindicaciones 2 o 3, en donde el material compuesto es un aspa eólica y el segundo revestimiento superior es obligatorio y se aplica al borde de ataque del aspa eólica.
- 10
12. Un método para reparar un aspa eólica que comprende aplicar a un aspa eólica el sistema de revestimiento de múltiples capas que se define en la reivindicación 1.
13. Un método para revestir un material compuesto que comprende aplicar un sistema de revestimiento de múltiples capas que se define en una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 10 al menos a una parte del material compuesto.
- 15
14. El método de la reivindicación 13, en el que el material compuesto está en forma de un aspa eólica.