

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 619 102**

51 Int. Cl.:

C08G 18/10 (2006.01)

C09D 175/04 (2006.01)

C08G 18/42 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **19.06.2013 PCT/US2013/046455**

87 Fecha y número de publicación internacional: **03.01.2014 WO2014004187**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **19.06.2013 E 13732066 (9)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **15.02.2017 EP 2864382**

54 Título: **Composiciones de revestimiento con un prepolímero con funcionalidad isocianato derivado de un triciclododecano polioliol, métodos para su uso y sustratos revestidos relacionados**

30 Prioridad:

26.06.2012 US 201213533209

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

23.06.2017

73 Titular/es:

**PRC-DESOTO INTERNATIONAL, INC. (100.0%)
12780 San Fernando Road
Sylmar, California 91342, US**

72 Inventor/es:

**ABRAMI, SIAMANTO y
TANG, GUANGLIANG**

74 Agente/Representante:

VALLEJO LÓPEZ, Juan Pedro

ES 2 619 102 T3

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

DESCRIPCIÓN

Composiciones de revestimiento con un prepolímero con funcionalidad isocianato derivado de un triciclodecano polioliol, métodos para su uso y sustratos revestidos relacionados

5

Campo

La presente invención se refiere a composiciones de revestimiento y a métodos para utilizar tales composiciones.

Antecedentes

Los revestimientos de poliuretano son conocidos por su durabilidad, dureza y resistencia a los fluidos y se han utilizado ampliamente en varias aplicaciones, que incluyen las aplicaciones de la industria automotriz y aeroespacial. Con frecuencia, estos revestimientos se forman a partir de una composición de múltiples componentes en la que un componente incluye uno o más ingredientes funcionales con hidroxilo y otro componente incluye uno o más poliisocianatos. Los componentes se mezclan entre sí inmediatamente antes de utilizarse y en muchos casos, pueden ser lentos para curarse en condiciones ambientales, a menos que se acelere con un catalizador. Sin embargo, la presencia de tal catalizador reduce significativamente la vida útil de la composición combinada. Además, generalmente, estos revestimientos requieren un tiempo significativo de inducción después de que los componentes se combinan y mezclan para compatibilizar todos los ingredientes reactivos. Un tiempo insuficiente de inducción puede causar defectos graves en el revestimiento. Por lo tanto, con las demandas de mayor productividad y costos más bajos asociados con la pintura por parte de los fabricantes de equipo original y de los reparadores, es deseable tener composiciones de revestimiento que se curen rápidamente, que tengan una vida útil relativamente prolongada y que no requieran tiempo de inducción para formar un revestimiento de alto rendimiento.

25

El revestimiento de un vehículo aeroespacial es un proceso de múltiples capas que generalmente incluye la aplicación de un tratamiento para superficies de sustratos, un revestimiento de imprimación, una capa base de color (generalmente opaca) y un revestimiento claro transparente (generalmente incoloro). Debido a los rigurosos requerimientos de rendimiento, tales como durabilidad y resistencia a los fluidos, las diversas capas de revestimiento generalmente están muy reticuladas y tienen un intervalo de acción relativamente corto para aplicar la capa de acabado, lo que se refiere a la cantidad máxima de tiempo entre la aplicación de las capas de revestimiento antes de que sea necesaria la abrasión de la primera capa para la buena adhesión entre las capas intermedias. Los intervalos de acción para las capas de acabado, generalmente son breves periodos de tiempo, que habitualmente varían entre 12 y 24 horas dependiendo de la temperatura de curado. Tal intervalo de acción tan breve para aplicar la capa de acabado representa un reto cuando se revisten objetos grandes, tales como un avión. Como resultado, la abrasión por lijado es una práctica común, pero indeseable para obtener suficiente adhesión entre capas, entre las capas de revestimiento, tales como la capa base y una capa de transparente. Por lo tanto, es deseable proporcionar revestimientos con propiedades, tales como durabilidad y la resistencia a los fluidos, adecuadas para varias aplicaciones, que incluyen las aplicaciones aeroespaciales, siempre y cuando tengan un intervalo de acción más prolongado para aplicar la capa de acabado.

40

El documento US 5.998.532 desvela la composición de revestimiento de poliuretano que tiene un tiempo de curado ajustable adecuado para recubrir objetos de gran tamaño, tales como aviones. Las composiciones de revestimiento comprenden un prepolímero y un agente de curado aldimina, en el que el prepolímero es el producto de reacción de un poliéster polioliol y un poliisocianato.

45

Sumario de la invención

En ciertos aspectos, la presente invención se refiere a composiciones de revestimiento. Las composiciones de revestimiento comprenden: (a) un prepolímero con funcionalidad isocianato que comprende un producto de reacción de reactantes que comprenden: (i) un poliisocianato; y (ii) un poliéster polioliol que contiene triciclodecano; y (b) un agente de curado de amina bloqueada.

50

La presente invención también se refiere, entre otros, a métodos para utilizar tales composiciones y sustratos revestidos con una capa de revestimiento depositada a partir de tales composiciones de revestimiento.

55

Descripción detallada de las realizaciones de la invención

Debe entenderse que cualquier intervalo numérico citado en la presente memoria pretende incluir todos los sub-intervalos incluidos en el mismo. Por ejemplo, un intervalo de "1 a 10" pretende incluir todos los sub-intervalos entre (e incluyendo) el valor mínimo citado de 1 y el valor máximo citado de 10, es decir, que tiene un valor mínimo igual o mayor a 1 y un valor máximo igual o menor de 10.

60

Como se han indicado anteriormente, ciertas reivindicaciones de la presente invención se refieren a composiciones de revestimiento. Las composiciones de la presente invención pueden depositarse en cualquiera de varios sustratos. Sin embargo, en ciertas reivindicaciones el sustrato es eléctricamente conductor, tal como es el caso de los

65

sustratos que comprenden titanio, acero inoxidable, aluminio, así como materiales compuestos eléctricamente conductores, tales como materiales poliméricos que contienen una cantidad suficiente de relleno conductor. En algunas reivindicaciones, el sustrato forma una parte componente de un vehículo, tal como un vehículo aeroespacial.

5 Las composiciones de revestimiento de la presente invención comprenden un prepolímero con funcionalidad isocianato. Como se utiliza en la presente memoria, un "prepolímero con funcionalidad isocianato" se refiere a un producto de reacción no gelificado de uno o más poliisocianatos con uno o más compuestos que comprenden grupos reactivos de isocianato, tal como los grupos hidroxilo, en la que los reactivos se hacen reaccionar en cantidades relativas de tal manera que el producto de reacción tenga grupos funcionales con isocianato.

10 Como se utiliza en la presente memoria, el término "no gelificado" significa que el prepolímero se encuentra sustancialmente libre de reticulación y tiene una viscosidad intrínseca cuando se disuelve en un disolvente adecuado, según se determina, por ejemplo, de acuerdo con ASTM-D1795 o ASTM-D4243. La viscosidad intrínseca del prepolímero es una indicación de su peso molecular. Por otra parte, un producto de reacción gelificado, debido a que es esencialmente de peso molecular infinitamente alto, tendrá una viscosidad intrínseca demasiado alta para medirse. Como se utiliza en la presente memoria, un producto de reacción que se encuentra "sustancialmente libre de reticulación" se refiere a un producto de reacción que tiene un peso molecular promedio en peso (Pm), según se determine por cromatografía de permeación en gel, de menos de 1.000.000. En ciertas reivindicaciones de la presente invención, el prepolímero con funcionalidad isocianato tiene un Pm de no más de 50.000, tal como no más de 20.000 o, en algunos casos, no más de 10.000 y/o un índice de polidispersión (Pm/Mn) de no más de 4, tal como no más de 3 o no más de 2.5. Los valores de peso molecular descritos en la presente memoria pueden determinarse por cromatografía de permeación en gel (GPC) utilizando patrones de poliestireno, como es muy conocido por los expertos en la técnica y tal como se trata en la Patente US-4.739.019, en la columna 4, líneas 2-45.

25 Como se indicó anteriormente, las composiciones de revestimiento de la presente invención comprenden un prepolímero con funcionalidad isocianato que comprende un producto de reacción de reactivos que comprenden un poliisocianato. Como se utiliza en la presente memoria, el término "poliisocianato" incluye compuestos, monómeros, oligómeros y polímeros que comprenden al menos dos grupos funcionales $-N=C=O$ y/o al menos dos grupos $-N=C=S$ (isotiocianato).

30 Los poliisocianatos adecuados para su uso en la preparación del prepolímero con funcionalidad isocianato de las composiciones de la presente invención incluyen poliisocianatos monoméricos, oligoméricos y/o poliméricos. Los poliisocianatos pueden ser lineales C_2-C_{20} , ramificados, cíclicos, aromáticos, alifáticos o combinaciones de los mismos.

35 Los poliisocianatos adecuados para su uso en la presente invención pueden incluir, pero no se limitan a, isoforona diisocianato (IPDI), que es 3,3,5-trimetil-5-isocianato-metil-ciclohexilisocianato; materiales hidrogenados, tales como ciclohexilendiisocianato, 4,4'-metilendiciclohexilo diisocianato (H_{12} MDI); aralquildiisocianatos mezclados, tales como tetrametilxililodiisocianatos, $OCN-C(CH_3)_2-C_6H_4C(CH_3)_2-NCO$; polimetilen isocianatos, tales como 1,4-tetrametilendiisocianato, 1,5-pentametilen diisocianato, 1,6-hexametilendiisocianato (MHDl), 1,7-heptametilendiisocianato, 2,2,4- y 2,4,4-trimetilhexametilendiisocianato, 1,10-decametilendiisocianato y 2-metil-1,5-pentametilendiisocianato y mezclas de los mismos.

45 Como se indica, en ciertas reivindicaciones, el poliisocianato puede incluir un poliisocianato oligomérico, tal como, pero sin limitarse a, dímeros, tales como uretdiona de 1,6-hexametilendiisocianato, trímeros, tales como biuret e isocianurato de 1,6-hexanodiisocianato y el isocianurato de isoforonadiisocianato, alofonatos y oligómeros poliméricos. Los poliisocianatos modificados también pueden utilizarse incluyendo carbodimidias y uretona-imas y mezclas de los mismos. Los materiales adecuados incluyen los disponibles bajo la designación DESMODUR de Bayer Corporation de Pittsburgh, PA, tal como DESMODUR N 3200, DESMODUR N 3300 (trímero de hexametilendiisocianato), DESMODUR N 3400 (60 % dímero de hexametilendiisocianato y 40 % de trímero de hexametilendiisocianato), DESMODUR XP 2410 y DESMODUR XP 2580.

50 En algunas reivindicaciones, el poliisocianato utilizado para preparar el prepolímero con funcionalidad isocianato presente en las composiciones de revestimiento de la presente invención puede comprender por sí mismo un prepolímero con funcionalidad isocianato formado de una mezcla de reacción que comprende un poliisocianato y otro material, tal como un poliol. Cualquier poliisocianato conocido en la técnica, tal como cualquiera de los descritos anteriormente, puede utilizarse en la formación de tal prepolímero.

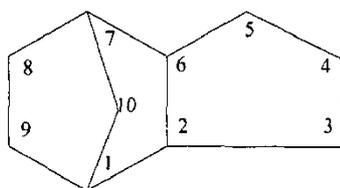
55 En algunas reivindicaciones, el poliol utilizado en la formación de tal prepolímero es, por ejemplo, un material de politetrahidrofurano tales como los vendidos bajo el nombre comercial TERATHANE (por ej., TERATHANE 250, TERATHANE 650 y TERATHANE 1000 disponible de Invista Corporation).

60 En ciertas reivindicaciones, el poliisocianato comprende un poliisocianato no prepolímero y un prepolímero con funcionalidad isocianato. El poliisocianato no prepolímero puede ser el mismo o diferente del poliisocianato utilizado para formar el prepolímero con funcionalidad isocianato. Si se utilizan combinaciones de poliisocianatos, los poliisocianatos deben ser sustancialmente compatibles; por ejemplo, los prepolímeros con funcionalidad isocianato

pueden ser sustancialmente compatibles con el poliisocianato no prepolímero. Como se utiliza en la presente memoria, "sustancialmente compatible" significa la capacidad de un material para formar una mezcla con otros materiales que es y seguirá siendo sustancialmente homogénea a lo largo del tiempo.

5 En algunas reivindicaciones de la presente invención, el poliisocianato utilizado para preparar el prepolímero con funcionalidad isocianato presente en las composiciones de la presente invención comprende por sí mismo un poliéter poliol, poliéster poliol y/o un prepolímero de poliéter poliamina de cadena extendida con un poliisocianato, tal como un poliisocianato seleccionado de isoforona diisocianato, ciclohexilendiisocianato, 4,4'-metilendiciclohexilendiisocianato; tetrametilxilildiisocianato, 1,4-tetrametilendiisocianato, 1,5-pentametilendiisocianato, 10 1,6-hexametilendiisocianato, 1,7-heptametilendiisocianato, 2,2,4- y 2,4,4- trimetilhexametilendiisocianato, 1,10-decametilendiisocianato, 2-metil-1,5-pentametilendiisocianato, fenilendiisocianato, toluendiisocianato xilendiisocianato 1,5-naftalendiisocianato, 2,4-clorofenilendiisocianato, bitoluendiisocianato, dianisidindiisocianato, tolidindiisocianato, metilendifenildiisocianato, 3,3'-dimetil-4,4'-difenilmetandiisocianato, metilendifenildiisocianato polimérico y mezclas de los mismos.

15 Como se indicó en lo anterior, el prepolímero con funcionalidad isocianato incluido en las composiciones de la presente invención es un producto de reacción de un poliisocianato, tal como cualquiera de los descritos en lo anterior y un poliéster poliol que contiene triciclodecano. Como se utiliza en la presente, el término "poliéster poliol que contiene triciclodecano" se refiere a una resina de poliéster que comprende al menos dos grupos funcionales con hidroxilo y al menos uno, con frecuencia más de un resto de triciclodecano en la cadena polimérica. Como se utiliza en la presente memoria, "triciclodecano" se refiere a un resto que tiene tres anillos ciclo y diez átomos de carbono, tales como los que tienen la estructura (I):



(I)

25 Tales poliéster polioles pueden prepararse de cualquier manera conocida, por ejemplo, por condensación de polioles y ácidos policarboxílicos.

30 En ciertas reivindicaciones, el componente alcohol del que se deriva el poliéster poliol comprende un poliol que contiene triciclodecano, tal como un diol con un núcleo triciclodecano, ejemplos de los cuales incluyen x, y-bis(hidroxiometil)tríciclo[5, 2,1,0,^{2,6}] decano, en la que x es 3, 4, o 5 y y es 8 o 9, incluyendo mezclas de los mismos, tales como, por ejemplo, una mezcla de 3,8-bis(hidroxiometil)tríciclo[5,2,1,0,^{2,6}]decano, 4,8-bis (hidroxiometil)tríciclo[5, 2,1,0,^{2,6}]decano y 5,8-bis(hidroxiometil)tríciclo[5, 2,1,0,^{2,6}]decano. Además de tales polioles, el componente alcohol puede comprender además otros polioles, incluyendo, pero sin limitarse a, etilenglicol, propanodiol, butanodiol, 35 propanodiol, pentanodiol, ciclohexanodimetanol, hexanodiol, neopentilglicol, trimetiloletano, trimetilolpropano, pentaeritritol y sus mezclas.

40 En algunas reivindicaciones, el poliol que contiene triciclodecano está presente en el componente alcohol en una cantidad de al menos 10 por ciento en peso, tal como al menos 20 por ciento en peso, o al menos 30 por ciento en peso, basado en el peso total del componente alcohol utilizado para preparar el poliéster poliol que contiene triciclodecano. En algunas reivindicaciones, el poliol que contiene triciclodecano está presente en el componente alcohol en una cantidad de no más de 90 por ciento en peso, tal como no más de 80 por ciento en peso, o no más de 70 por ciento en peso, basado en el peso total del componente alcohol utilizado para preparar el poliéster poliol que contiene triciclodecano.

45 Los ácidos policarboxílicos adecuados para su uso en la preparación del poliéster poliol anterior incluyen, pero no se limitan a, ácidos monocarboxílicos, dicarboxílicos y policarboxílicos insaturados, aromáticos, alifáticos y cicloalifáticos, tales como ácido fumárico, ácido itacónico, ácido maleico, ácido ftálico, ácido succínico, ácido sebácico, ácido hexahidroftálico, ácido decanodicarboxílico, ácido adípico, ácido azelaico, ácido isononanoico, ácido tetrahidroftálico y ácido trimelítico, incluyendo mezclas de los mismos. Además de los ácidos policarboxílicos mencionados anteriormente, pueden utilizarse equivalentes funcionales de los ácidos tales como anhídridos cuando existen, o ésteres de alquilo inferior de los ácidos tales como los ésteres de metilo.

50 En ciertas reivindicaciones, el componente alcohol y el componente ácido se hacen reaccionar juntos en una proporción molar de 0,5 a 2,0, tal como de 0,8 a 1,5 o de 1,0 a 1,1 moles del componente alcohol por 1 mol del componente de ácido, para formar el poliéster poliol que contiene triciclodecano. En ciertas reivindicaciones, el poliéster poliol que contiene triciclodecano tiene un número de hidroxilo de 10 a 200 mg KOH/g, tal como de 10 a 100 mg de KOH/g, de 10 a 50 mg de KOH/g, o en algunos casos, de 20 a 40 mg de KOH/g. En ciertas reivindicaciones, el poliéster poliol que contiene triciclodecano tiene un índice de acidez de 1 a 50 mg de KOH/g, tal como de 1 a 40 mg de KOH/g, o en algunos casos, de 1 a 30 mg de KOH/g. En ciertas reivindicaciones, el poliéster

poliol que contiene triciclododecano tiene una Tg de -30 °C a 80 °C, tal como de -20 °C a 50 °C, tal como de -10 a 40 °C. En ciertas reivindicaciones, el poliéster poliol que contiene triciclododecano es insaturado.

5 El poliéster poliol que contiene triciclododecano se puede preparar, por ejemplo, calentando el componente alcohol y el componente ácido y/o anhídrido en un reactor y separando por destilación el agua producida del sistema de reacción. Esta reacción no siempre requiere un catalizador, pero el uso de un catalizador puede acelerar la reacción. Los catalizadores adecuados incluyen, pero no se limitan a, acetatos, carbonatos, hidróxidos, y alcóxidos de metales alcalinos, metales alcalinotérreos, zinc, titanio, cobalto, manganeso y otros metales. La reacción de esterificación con frecuencia se realiza a presión atmosférica, pero puede realizarse bajo una presión reducida para mejorar la
10 destilación del componente de agua y exceso de alcohol. En algunas reivindicaciones, el poliéster poliol que contiene triciclododecano no se deriva de una caprolactona.

15 Los ejemplos específicos de poliéster polioles que contienen triciclododecano, que se encuentran comercialmente disponibles y adecuados para su uso en la presente invención, son ADHESION RESIN LTW, LTH y LTS, que se encuentran comercialmente disponibles de Evonik Chemie GmbH.

20 Para preparar el prepolímero con funcionalidad isocianato de las composiciones de la presente invención, se hace reaccionar un exceso de uno o más de los poliisocianatos descritos anteriormente con uno o más polioles que incluyen el poliéster poliol que contiene triciclododecano en una cantidad relativa, de tal manera que el producto de reacción resultante contiene funcionalidad isocianato. Otros polioles que pueden utilizarse en combinación con el poliéster poliol que contiene triciclododecano incluyen cualquiera de los polioles previamente mencionados en la presente memoria. En ciertas reivindicaciones, el componente de poliol consiste esencialmente en el poliéster poliol que contiene triciclododecano, el cual, como se utiliza en la presente memoria, implica que el poliéster poliol que contiene triciclododecano está presente en una cantidad de al menos el 90 por ciento en peso, tal como al menos 95
25 por ciento en peso, o, en algunos casos, al menos el 99 por ciento en peso, basado en el peso total de los polioles que se hacen reaccionar con el o los poliisocianatos para preparar el prepolímero con funcionalidad isocianato. En ciertas reivindicaciones, el poliisocianato y el poliéster poliol que contiene triciclododecano se hacen reaccionar en cantidades tales que el poliéster poliol que contiene triciclododecano se utiliza en una cantidad mayor al 5 por ciento en peso, tal como al menos el 10 por ciento en peso, basado en el peso total del prepolímero con funcionalidad isocianato. Además, en ciertas reivindicaciones, el poliisocianato y el poliéster poliol que contiene triciclododecano se hacen reaccionar en cantidades tales que el poliéster poliol que contiene triciclododecano se utiliza en una cantidad de no más del 95 por ciento en peso, no más del 90 por ciento en peso, no más del 75 por ciento en peso, no más del 55 por ciento en peso, no más del 40 por ciento en peso, o, en algunos casos, no más del 30 por ciento en peso, basado en el peso total del prepolímero con funcionalidad isocianato.

35 Como se apreciará, el prepolímero con funcionalidad isocianato contiene enlaces de uretano como resultado de la reacción de grupos hidroxilo con grupos isocianato. Cuando los componentes formadores de poliuretano se combinan para producir poliuretanos, las cantidades relativas de los ingredientes se expresan con frecuencia como una proporción del número disponible de grupos isocianato reactivos al número disponible de grupos hidroxilo reactivos, es decir, una proporción equivalente de NCO:OH. Por ejemplo, una proporción de NCO:OH de 1,0:1,0 se obtiene cuando el peso de un equivalente de NCO de la forma suministrada de un componente de isocianato se hace reaccionar con el peso de un equivalente OH de la forma suministrada de un componente de poliol.

40 En ciertas reivindicaciones de la presente invención, los reactivos utilizados para preparar el prepolímero con funcionalidad isocianato presente en las composiciones de revestimiento de la presente invención se utilizan en cantidades relativas tales que la proporción equivalente de NCO:OH es mayor a 5:1, tal como mayor a 10:1, tal como al menos 20:1, al menos 30:1, al menos 40:1, al menos 50:1, o, en algunos casos, al menos 60:1. En ciertas reivindicaciones, los reactivos se hacen reaccionar en cantidades tales que la proporción equivalente de NCO:OH es no más de 150:1, tal como no más que 100:1.

45 De hecho, se ha descubierto que, en la formación del prepolímero con funcionalidad isocianato utilizado en las composiciones de la presente invención, la reacción de un poliéster poliol que contiene triciclododecano con un poliisocianato, en la que en un gran exceso estequiométrico de isocianato que está presente en la mezcla de reacción, como se describe anteriormente, es fundamental lograr que las composiciones de revestimiento estables
50 tengan una vida útil suficiente para hacer la composición prácticamente utilizable.

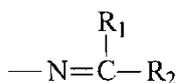
55 En ciertas reivindicaciones de la presente invención, el poliisocianato está presente en una cantidad de al menos 5 por ciento en peso, tal como al menos 10 por ciento 20 en peso, o al menos 25 por ciento en peso, al menos 45 por ciento en peso, al menos 60 por ciento en peso, al menos 75 por ciento en peso, estando los porcentajes en peso basados en el peso total del prepolímero con funcionalidad isocianato. En ciertas reivindicaciones de la presente invención, el poliisocianato está presente en una cantidad de menos de 95 por ciento en peso, tal como no más del 90 por ciento en peso, estando los porcentajes en pesos basados en el peso total del prepolímero con funcionalidad isocianato.

65 La reacción entre el poliisocianato y el poliol puede tener lugar en un disolvente adecuado que puede eliminarse opcionalmente por destilación después de la reacción junto con cualquiera de los poliisocianatos de partida volátiles

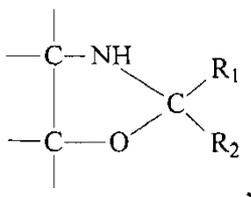
sin reaccionar aún presentes. Esta reacción puede tener lugar a temperatura ambiente con un largo tiempo de reacción o puede ser llevada a cabo a temperatura elevada en un reactor de temperatura controlada. El prepolímero con funcionalidad isocianato también incluye semi-prepolímeros NCO que contienen poliisocianatos de partida sin reaccionar además de los prepolímeros que contienen grupos uretano. El prepolímero con funcionalidad isocianato con frecuencia tiene un contenido de isocianato de 1 a 30 %, tal como de 2 a 20 %, o, en algunos casos, de 4 a 15 %.

En ciertas reivindicaciones de las composiciones de revestimiento de la presente invención, el prepolímero con funcionalidad isocianato está presente en la composición en una cantidad de al menos 20 por ciento en peso, tal como al menos 35 por ciento en peso, al menos 45 por ciento en peso o, en algunos casos, al menos 55 por ciento en peso, basado en los sólidos totales de la resina de la composición de revestimiento.

Además del prepolímero con funcionalidad isocianato, las composiciones de revestimiento de la presente invención comprenden además un agente de curado de amina bloqueada. Los ejemplos no limitantes de aminas bloqueadas adecuadas incluyen aldiminas, cetiminas y oxazolidinas. Por supuesto, pueden utilizarse mezclas de dos o más de tales aminas bloqueadas. Las aldiminas y las cetiminas son compuestos que comprenden grupos de la fórmula:



y las oxazolidinas son compuestos que comprenden grupos de la fórmula:



en la que, en cada caso, R₁ y R₂ son cada uno independientemente H, alquilo, alquilo cicloalifático o sustituido, arilo, o un grupo cicloalifático.

Como se apreciará, las cetiminas y las aldiminas se obtienen por la reacción de una poliamina con un aldehído (en los casos de aldiminas) o una cetona (en el caso de cetiminas). Como también se apreciará, las oxazolidinas se producen por condensación al hacer reaccionar una cetona y/o aldehído con una alcanolamina. Los aldehídos y las cetonas adecuados para su uso en la preparación de las aldiminas, cetiminas y oxazolidinas utilizadas en ciertas reivindicaciones de la presente invención incluyen, pero no se limitan necesariamente a, las que contienen de 1 a 8 átomos de carbono, tales como propionaldehído, butiraldehído, isobutiraldehído, acetona, metil etil cetona, metil isobutil cetona, diisopropil cetona, ciclopentanona y ciclohexanona. Un ejemplo de una aldimina adecuada es VESTAMIN® A 139, una diamina aldimina de isofozona, comercialmente disponible de Evonik Industries, Marl, Alemania.

Como se apreciará, al exponerse a la humedad, las oxazolidinas se hidrolizan para formar una hidroxilamina, mientras que las cetiminas y las aldiminas producen amina y la cetona correspondiente o un aldehído. La hidroxilamina y la amina producidas de este modo reaccionan con el prepolímero con funcionalidad isocianato descrito en la presente memoria para producir un revestimiento curado. En ciertas reivindicaciones, el agente de curado de amina bloqueada se utiliza en la composición en una cantidad tal que, cuando se desbloquea, la proporción entre equivalentes de grupos isocianato en la composición y equivalentes del grupo funcional con agente de curado se encuentra en el intervalo de 0,5 a 8:1, tal como de 0,8 a 5:1, o en algunos casos, de 1 a 3:1.

Además de los componentes descritos anteriormente, las composiciones de revestimiento de la presente invención pueden comprender además cualquiera de otros varios componentes, tales como disolventes, catalizadores, colorantes, aditivos y similares.

La selección de los disolventes orgánicos puede contribuir a mejorar la adhesión y al rendimiento final del revestimiento. En general, el disolvente o disolventes pueden seleccionarse para humectar la superficie de la superficie subyacente, tal como un revestimiento curado, disminuir la tensión superficial de la composición de revestimiento, disolver la resina de aglutinante de la composición de revestimiento, facilitar la interpenetración de los grupos funcionales entre capas de recubrimiento, controlar la formación de película, proporcionar un ambiente para la reacción de curado y/o ajustar el tiempo de aplicación y/o vida útil. Además, el disolvente o disolventes pueden seleccionarse para ser miscibles y/o compatibles con los otros componentes del revestimiento. Los disolventes orgánicos adecuados incluyen, pero no se limitan a, hidrocarburos alifáticos tales como hexano, heptano, octano, y similares; hidrocarburos aromáticos tales como benceno, tolueno, xileno, y similares; cetonas tales como metil n-propil cetona, metil isobutil cetona, diisobutil cetona, metil etil cetona, metil hexil cetona, etil butil cetona, y similares;

y ésteres tales como acetato de etilo, acetato de propilo, acetato de butilo, acetato de isobutilo, butirato de isobutilo, propionato de etilo, acetato de amilo, acetato de 2-etilhexilo, y similares. También son adecuados los llamados "disolventes exentos de VOC", tales como acetona, acetato de butilo terciario y Oxsol 100. Cuando se utilizan, el o los disolventes pueden estar presentes en, por ejemplo, de 20 a 60 por ciento en peso, tal como de 30 a 50 por ciento en peso, basado en el peso total de la composición de revestimiento.

En ciertas reivindicaciones, las composiciones de revestimiento de la presente invención pueden comprender además un catalizador, tal como un catalizador ácido, para obtener la tasa de curado deseada. Además de la velocidad de reacción, el comportamiento del recubrimiento tal como la adhesión entre capas, el tiempo de aplicación, la vida útil y/o el tiempo de secado-marca de cinta, puede afectarse por el tipo y la cantidad de catalizador(es). Cuando se utiliza, la cantidad total de catalizador puede ser, por ejemplo, de 0.001 a 0,5 por ciento en peso, tal como de 0,005 a 0,25 por ciento en peso, basado en el peso total de sólidos de la resina de la composición de revestimiento.

En ciertas reivindicaciones, las composiciones de revestimiento de la presente invención también comprenden un colorante. Como se utiliza en la presente memoria, el término "colorante" significa cualquier sustancia que imparte color y/u otro efecto de opacidad y/u otro efecto visual a la composición. El colorante puede añadirse al revestimiento en cualquier forma adecuada, tal como partículas separadas, dispersiones, soluciones y/o escamas. Puede utilizarse un solo colorante o una mezcla de dos o más colorantes en las composiciones de revestimiento de la presente invención.

Ejemplos de colorantes incluyen pigmentos, colores y tintes, tales como los utilizados en la industria de la pintura y/o enumerados en la Asociación de Fabricantes de Colores Secos (DCMA), así como composiciones de efectos especiales. Un colorante puede incluir, por ejemplo, un polvo sólido finamente dividido que es insoluble pero humectable en las condiciones de uso. Un colorante puede ser orgánico o inorgánico y puede ser aglomerado o no aglomerado. Los colorantes pueden incorporarse en los revestimientos mediante el uso de un vehículo de molienda, tal como un vehículo de molienda acrílico, cuyo uso será familiar para un experto en la materia.

Ejemplos de pigmentos y/o composiciones de pigmento incluyen, pero no se limitan a, pigmento crudo de carbazol dioxazina, azo, monoazo, disazo, naftol AS, tipo sal (lagos), benzimidazolona, condensación, complejo metálico, isoindolinona, isoindolina y ftalocianina policíclica, pigmentos de quinacridona, perileno, perinona, pirrol dicetopirrol, tioíndigo, antraquinona, indantrona, antrapirimidina, flavantrona, pirantrona, antantrona, dioxazina, triarilcarbonio, quinoftalona, diceto pirrolo pirrol rojo ("DPPBO rojo"), dióxido de titanio, negro de carbono y mezclas de los mismos. Los términos "pigmento" y "relleno coloreado" pueden utilizarse indistintamente.

Ejemplos de colores incluyen, pero no se limitan a, aquellos que son disolventes y/o bases acuosas, tales como ftalo verde o azul, óxido de hierro, vanadato de bismuto, antraquinona, perileno, aluminio y quinacridona.

Ejemplos de tintes incluyen, pero no se limitan a, pigmentos dispersos en vehículos con base de disolvente o miscibles en disolvente tales como pigmentos EDS y EDU comercialmente disponibles de Clariant, CHARISMA COLORANTS y MAXITONER INDUSTRIAL COLORANTS comercialmente disponibles de Accurate Dispersions división of Eastman Chemical, Inc.

Como se señaló anteriormente, el colorante puede estar en la forma de una dispersión, incluyendo, pero sin limitarse a, una dispersión de nanopartículas. Las dispersiones de nanopartículas pueden incluir uno o más colorantes de nanopartículas altamente dispersos y/o partículas colorantes que producen un efecto de color visible deseado y/u opacidad y/o visual. Las dispersiones de nanopartículas pueden incluir colorantes, tales como pigmentos o tintes que tienen un tamaño de partícula de menos de 150 nm, tal como menos de 70 nm, o menos de 30 nm. Las nanopartículas pueden producirse mediante molienda de material de pigmentos orgánicos o inorgánicos con medios de molienda que tienen un tamaño de partícula de menos de 0,5 mm. Ejemplos de dispersiones de nanopartículas y métodos para su preparación se identifican en la Patente US-6.875.800 B2. Las dispersiones de nanopartículas pueden producirse también mediante cristalización, precipitación, condensación en fase gaseosa y abrasión química (es decir, disolución parcial). A fin de minimizar la reaglomeración de las nanopartículas dentro del revestimiento, puede utilizarse una dispersión de nanopartículas revestidas con resina. Como se utiliza en la presente memoria, una "dispersión de nanopartículas revestidas con resina" se refiere a una fase continua en la cual se dispersan "micropartículas compuestas" separadas que comprenden una nanopartícula y un revestimiento de resina sobre la nanopartícula. Ejemplos de dispersiones de nanopartículas revestidas con resina y métodos para elaborarlas se describen, por ejemplo, en la Patente US-7.605.194 en la col. 3, línea 56 hasta la col. 16, línea 25.

Ejemplos de composiciones de efecto especial que pueden utilizarse en las composiciones de revestimiento de la presente invención incluyen pigmentos y/o composiciones que producen uno o más efectos de apariencia tales como reflectancia, perlado, brillo metálico, fosforescencia, fluorescencia, fotocromismo, fotosensibilidad, termocromismo gonicromismo y/o cambio de color. Las composiciones de efectos especiales adicionales pueden proporcionar otras propiedades perceptibles, tal como la opacidad o la textura. En ciertas reivindicaciones, las composiciones de efectos especiales pueden producir un cambio de color, de manera que el color del revestimiento cambia cuando el revestimiento se observa desde diferentes ángulos. Ejemplos de composiciones de efectos de

5 color se identifican en la Patente US-6.894.086. Las composiciones de efectos 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 es la consecuencia de un diferencial del índice de refracción dentro del material y no debido a la diferencia del índice de refracción entre la superficie del material y el aire.

10 En ciertas reivindicaciones, una composición fotosensible y/o composición fotocromática, que modifica de manera reversible su color cuando se expone a una o más fuentes de luz, puede utilizarse en las composiciones de revestimiento de la presente invención. Las composiciones fotocromáticas y/o fotosensibles pueden activarse por la exposición a la radiación de una longitud de onda específica. Cuando la composición se excita, la estructura molecular cambia y la estructura alterada exhibe un nuevo color que es diferente del color original de la composición. Cuando se elimina la exposición a la radiación, la composición fotocromática y/o fotosensible puede regresar a su estado de reposo, en el cual regresa al color original de la composición. En ciertas reivindicaciones, la composición fotocromática y/o fotosensible puede ser incolora en un estado no excitado y exhibir un color en un estado excitado. El cambio de color total puede aparecer desde milisegundos hasta varios minutos, tal como desde 20 segundos hasta 15 60 segundos. Ejemplos de composiciones fotocromáticas y/o fotosensibles incluyen tintes fotocromáticos.

20 En ciertas reivindicaciones, la composición fotosensible y/o la composición fotocromática puede estar asociada con y/o al menos parcialmente unida a, tal como mediante un enlace covalente, un polímero y/o materiales poliméricos de un componente polimerizable. Al contrario de lo que sucede con algunos revestimientos en los que la composición fotosensible puede migrar fuera del revestimiento y cristalizar en el sustrato, la composición fotosensible y/o la composición fotocromática asociada con, y/o al menos parcialmente unida a un polímero y/o componente polimerizable de acuerdo con ciertas reivindicaciones de la presente invención, tiene una migración mínima fuera del revestimiento. Ejemplos de composiciones fotosensibles y/o las composiciones fotocromáticas y los métodos para 25 elaborarlas se identifican en la Solicitud de Patente Publicada de Estados Unidos N.º 2006-0014099 A1.

30 En ciertas reivindicaciones, la composición de revestimiento comprende una combinación de diferentes pigmentos transparentes al infrarrojo que absorben en el visible, como se describe en la Solicitud de Patente de Estados Unidos N.º de Serie 13/153.861.

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

40 En ciertas reivindicaciones, las composiciones de revestimiento formuladas finales de la presente invención se encuentran sustancialmente, o en algunos casos, completamente libres de compuestos funcionales con hidroxilo, tales como polioles. Como se utiliza en la presente memoria, "sustancialmente libre" significa que cualquiera de los compuestos funcionales con hidroxilo presentes en la composición se encuentran presentes como impurezas incidentales y no se agregan intencionadamente a la composición.

45 Las composiciones de revestimiento de la presente invención pueden incorporarse como una composición de un solo componente o multi-componente, tal como una composición de dos componentes o "2K", preferiblemente, sin embargo, por conveniencia de uso la composición de revestimiento se incorpora como una composición de revestimiento de un solo componente en la cual todos los componentes de la composición se combinan y se envasan juntos en un solo envase. En estas reivindicaciones de un solo componente, la composición es estable en condiciones sustancialmente libres de humedad y a temperaturas ambiente. Al aplicarse a un sustrato, la composición se expone a la humedad, la cual desbloquea los grupos amina bloqueados del agente de curado, permitiendo así que la composición se cure para formar un revestimiento curado. Como se utiliza en la presente memoria, "libre de humedad" y "sustancialmente libre de humedad" significa que, aunque la composición puede 50 contener algo de humedad, la cantidad de humedad no es suficiente para efectuar el curado sustancial de la composición.

55 En ciertas reivindicaciones, los grupos isocianato en las presentes composiciones de revestimiento pueden reaccionar con grupos reactivos con isocianato presentes en la superficie de otra capa de revestimiento, tal como un revestimiento de poliuretano adyacente, para producir una unión química fuerte y duradera con el revestimiento adyacente. Cuando un segundo revestimiento, tal como una capa de acabado de poliuretano que contiene polioles y/o isocianatos, se aplica a los revestimientos de la presente invención, los grupos funcionales del segundo revestimiento pueden reaccionar con los grupos funcionales de los presentes revestimientos para formar enlaces químicos y entrelazar cadenas poliméricas entre las capas de revestimiento. El resultado puede ser un material compuesto de revestimiento de múltiples capas con una buena adhesión entre capas. En ciertas reivindicaciones, las composiciones de revestimiento descritas en la presente memoria pueden aplicarse a un revestimiento de poliuretano curado, sin primero desgastar mecánicamente o limpiar con disolvente la superficie. Antes de la aplicación de la composición de revestimiento, la superficie a recubrirse si se desea, puede tratarse para eliminar las partículas y películas superficiales. Las composiciones de revestimiento como se divulga en la presente memoria 60 pueden aplicarse a cualquier espesor de película seca apropiado. En ciertas reivindicaciones, el espesor de película

seca del revestimiento puede variar desde 0,005 mm hasta 0,05 mm, tal como desde 0,005 mm hasta 0,025 mm.

En ciertas reivindicaciones, las composiciones de revestimiento de la presente invención pueden utilizarse como una capa de unión para proporcionar una mayor adhesión entre una superficie subyacente y un revestimiento aplicado posteriormente. La superficie subyacente puede tener un revestimiento pre-existente, tal como un revestimiento de poliuretano pre-existente. Por consiguiente, la presente invención se refiere además a un método de tratamiento de una superficie mediante la aplicación de una composición de revestimiento de la presente invención en al menos una porción de la superficie, tal como un revestimiento pre-existente, la aplicación de un nuevo revestimiento, algunas veces referido en la presente memoria como segundo revestimiento, a al menos una porción de la superficie revestida con el revestimiento de la presente invención y curar la segunda capa. Las condiciones de curado apropiadas son conocidas por un experto en la materia basándose en el revestimiento utilizado. La capa de unión de la presente invención puede secarse y/o curarse antes de la aplicación del revestimiento(s) aplicado(s) posteriormente. Puede aplicarse cualquier número de capas de unión y/o capas de revestimiento. En ciertas reivindicaciones, la superficie subyacente comprenderá un revestimiento de poliuretano curado y, en ciertas reivindicaciones, el segundo revestimiento comprenderá un revestimiento de poliuretano, y en ciertas reivindicaciones, tanto la superficie subyacente como el segundo revestimiento comprenderán poliuretano.

Las composiciones de revestimiento de la presente invención pueden aplicarse a una superficie mediante brocha, aspersión, inmersión, por rodillo, por flujo y similares. Una vez que la composición se aplica a una superficie, puede lograrse la formación de película con o sin secado o calentamiento. El tiempo requerido para que el revestimiento se cure puede depender al menos en parte, del disolvente aplicado, el espesor del revestimiento, la presión de vapor del disolvente, la temperatura y la humedad y/o el flujo de aire en la superficie. En ciertas reivindicaciones, el tiempo de curado de la composición puede variar desde 20 minutos hasta 24 horas.

Puede aplicarse una segunda capa a los revestimientos de la presente invención utilizando cualquier método de revestimiento apropiado conocido en la técnica. Puede aplicarse más de una capa de acabado a cualquier espesor de película seca apropiado. Por ejemplo, en ciertas reivindicaciones el espesor de película seca de una capa de acabado puede variar de 0,025 mm a 0,15 mm, tal como de 0,05 mm a 0,10 mm. La capa de acabado puede curarse de acuerdo con los procedimientos recomendados conocidos por los expertos en la materia.

Después de la aplicación de la composición de revestimiento a la superficie subyacente, tanto la capa de unión como el segundo revestimiento (o cualquier revestimiento adicional) puede tener excelentes características de adhesión después del curado completo a temperatura ambiente durante al menos una semana, o 24 horas a 60 °C.

La adhesión se puede determinar por cualquiera de los métodos apropiados, por ejemplo, prueba de adhesión de cinta en seco/en húmedo de acuerdo con BSS 7225 o la prueba del brazo giratorio descrita a continuación.

Las composiciones de revestimiento descritas en la presente memoria pueden proporcionar revestimientos que son duraderos, que tienen un aspecto agradable, son de apariencia relativamente brillante, tienen resistencia química y a los fluidos aceptable y una buena adhesión entre capas. Las composiciones de revestimiento se curan rápidamente, no requieren tiempo de inducción (pueden aplicarse inmediatamente después de mezclar con buenos resultados) y tienen una larga vida útil.

Además, las reivindicaciones de los revestimientos descritos en la presente invención tienen una ventana de acción para la aplicación del revestimiento de al menos 48 horas o al menos 72 horas, lo que significa que una capa de revestimiento posterior puede aplicarse mucho después de la primera capa de revestimiento mientras que aún se obtiene una buena adhesión entre capas entre las dos capas de revestimiento como se determina por el resultado óptimo obtenido en la prueba del brazo giratorio descrita a continuación, incluso sin la abrasión previa de la primera capa de revestimiento.

Estos y otros aspectos de la invención reivindicada se ilustran adicionalmente mediante los siguientes ejemplos no limitantes.

Ejemplos

MÉTODOS DE PRUEBA

Métodos de prueba para el prepolímero con funcionalidad isocianato y los revestimientos

El contenido de isocianato del prepolímero se determinó de acuerdo con el Método de prueba estándar ASTM D2572, para los grupos isocianato en materiales de uretano o prepolímeros.

El contenido de sólidos del prepolímero y de los revestimientos se determinó de acuerdo con el Método de prueba estándar ASTM D2369 para el contenido de componentes volátiles de los revestimientos.

ES 2 619 102 T3

La densidad del prepolímero y de los revestimientos se determinó de acuerdo con el Método de prueba estándar ASTM D1475, para la densidad de los revestimientos líquidos, tintes y productos relacionados.

5 La viscosidad de los revestimientos se determinó de acuerdo con el Método de prueba estándar ASTM D4212, para la viscosidad mediante recipientes de viscosidad tipo inmersión, con copa Zahn N.º 2 Signature a 25 °C.

10 La adhesión en seco de los revestimientos se determinó de acuerdo con los Métodos de prueba estándar ASTM D3359, para medir la adhesión mediante la prueba de cinta, método de prueba B. Se marcó un patrón de rayado a través de cada composición de revestimiento hasta el sustrato. Se aplicó una tira de 25,4 mm de ancho de cinta adhesiva, tal como 3M tipo 250. La cinta se presionó utilizando dos pasadas con un rodillo recubierto de goma de 2,04 kg. Se retiró la cinta con un movimiento brusco perpendicular al panel. La adhesión se calificó mediante un examen visual de la pintura en la zona rayada.

15 La resistencia en húmedo de los revestimientos se determinó de acuerdo con la práctica estándar ASTM D870, para pruebas de resistencia al agua de los revestimientos mediante el uso de inmersión en agua. Una muestra se sumergió en agua desionizada a 60 °C durante 24 horas y después la muestra se limpió en seco con toallas de papel, se rayó inmediatamente, y la adhesión de cinta se comprobó en los 5 minutos siguientes de acuerdo con ASTM D3359, método B.

20 La dureza a lápiz de los revestimientos se determinó de acuerdo con el Método de prueba estándar ASTM D3363, para la dureza de la película mediante la prueba del lápiz. La dureza de cada revestimiento se determinó en relación con un conjunto estándar de minas de lápices al raspar las minas a través del revestimiento en un ángulo de 45 grados en aproximadamente 6,35 mm. El proceso se repitió hasta que se identificó que una mina no rayaba la película. El número de la mina se registró como la dureza.

25 La resistencia a Skydrol de los revestimientos se determinó en referencia a la norma ASTM D870. Cada muestra se sumergió en fluido hidráulico Skydrol LD-4 (disponible de Solutia, Inc.) a 60 °C durante 24 horas. Los paneles de prueba se examinaron visualmente para detectar cualquier formación de ampollas, grietas, lixiviación, contracción o pérdida de adhesión. La muestra se limpió en seco y se verificó la dureza del lápiz en los 5 minutos siguientes de acuerdo con la norma ASTM D3363.

30 Se determinó el tiempo de solidificación al tacto de los revestimientos de acuerdo con los Métodos de prueba estándar ASTM D1640 para secado, curado o formación de película de los Revestimientos orgánicos a temperatura ambiente, procedimiento 7.2. Para determinar el tiempo de solidificación al tacto, la película de prueba se tocó ligeramente con la punta de un dedo limpio y la yema del dedo se colocó inmediatamente contra una pieza de vidrio limpia y clara. La observación se hace para ver si algo del revestimiento se transfirió al vidrio. La película se solidificó al tacto cuando aún mostraba un estado pegajoso, pero nada de ella se adhirió al dedo.

35 El tiempo de secado de la prueba de cinta de los revestimientos se determinó en referencia a la norma ASTM D1640. Para determinar el tiempo de secado de la prueba de cinta, se presionó una tira de cinta, de tipo 3M Scotch Masking Tape tipo 232, utilizando dos pasadas de un rodillo cubierto de goma de 2,04 kg. La cinta permaneció en la muestra durante aproximadamente 30 minutos y después se retiró. A continuación, se verificó la apariencia del revestimiento. El revestimiento se consideró seco en la prueba de cinta cuando no había ninguna marca de la cinta.

40 La resistencia a MEK de los revestimientos se determinó de acuerdo con la Práctica estándar ASTM D5402, para la Evaluación de la resistencia a los disolventes de los Revestimientos Orgánicos mediante el uso de frotamientos con disolventes con dobles frotamientos con MEK. Los revestimientos curados se frotaron de ida y vuelta 200 veces con firme presión del dedo con una gasa que se empapó en disolvente de metil etil cetona (MEK). El frotamiento a través del revestimiento hasta el sustrato indica un fallo del revestimiento debido a un curado insuficiente. Tanto el revestimiento como la tela se examinaron visualmente para determinar cualquier eliminación del revestimiento.

45 El brillo especular de los revestimientos se determinó de acuerdo con el Método de prueba estándar D523, para Brillo Especular utilizando un medidor de brillo BYK-Gardner.

50 Se determinó la Prueba de erosión por lluvia de acuerdo con BSS7393 (Boeing Specification Support Standard, BSS), Prueba de erosión por lluvia con brazo giratorio. La prueba de erosión por lluvia con brazo giratorio, Método 1 se aplicó para evaluar la adhesión entre capas de la capa de acabado a la imprimación con epoxi y/o la adhesión de la segunda capa de acabado a la primera capa de acabado y/o al imprimador.

60 **Procedimiento de aplicación de revestimientos**

65 Se desgastó aluminio revestido 2024-T3 con Scotch-Brite, se limpió con disolvente limpio, como MEK, para obtener una superficie limpia. Se roció un revestimiento de tratamiento de superficie sin cromato tal como Boegel EAP-9 (comercialmente disponible de PPG Aerospace) y se dejó secar al menos 2 horas a temperatura ambiente hasta tener una superficie libre de agua. Se aplicó una imprimación de epoxi sin cromato, tal como CA7502 (comercialmente disponible de PPG Industries, Inc.) o imprimación de epoxi con cromato, tal como CA7700

(comercialmente disponible de PPG Industries, Inc.) sobre el revestimiento de la superficie tratada y se dejó curar al menos 2 horas a temperatura ambiente con un espesor de película seca de 12,7 a 25,4 μm . Se aplicó una capa de acabado blanco mezclada en fresco sobre la imprimación epoxi con un espesor de película seca de 25,4 a 50,8 μm y se dejó curar durante 72 horas a temperatura ambiente, tal como 25 °C y humedad relativa del 50 %. Después de esto, se aplicó una capa de acabado azul mezclado en fresco sobre la parte superior de la capa de acabado blanco con un espesor de película seca de 0,025 mm a 0,05 mm. Los revestimientos se dejaron curar durante otros siete días a temperatura ambiente, tal como a 25 °C y 50 % de humedad relativa, antes de probar las propiedades de los revestimientos de acuerdo con los métodos descritos.

10 **Aplicación de los revestimientos para la prueba de erosión por lluvia con brazo giratorio**

Superficies aerodinámicas de aluminio revestido 2024-T3 con la dimensión de 7,6 cm x 15,2 cm x 0,16 cm se desgastaron con Scotch-Brite, tal como 3M tipo 7447, se limpiaron con disolvente limpio, tal como MEK hasta tener una superficie limpia. La saliente del borde delantero en el punto de tangencia entre el radio y las superficies planas se cubrió con cinta de 25,4 cm de ancho tal como cinta Scotch 3M 232. Se roció un revestimiento de tratamiento de superficie sin cromato tal como Boegel EAP-9 (comercialmente disponible de PPG Aerospace) sobre el testigo y se dejó secar al menos 2 horas a temperatura ambiente hasta tener una superficie libre de agua. Se aplicó una imprimación sin cromato tal como CA7502 (comercialmente disponible de PPG Industries, Inc.) o un imprimador con cromato tal como CA7700 (comercialmente disponible de PPG Industries, Inc.), sobre el revestimiento tratado en la superficie y se dejó curar al menos 2 horas a temperatura ambiente con un espesor de película seca de 12,7 a 25,4 μm . Se aplicó una capa de acabado blanco mezclada en fresco sobre la imprimación con un espesor de película seca de 15,4 a 50,8 μm y se dejó curar durante 72 horas a temperatura ambiente, tal como 25 °C y humedad relativa del 50 %. Después de esto, se aplicó una capa de acabado azul mezclada en fresco sobre la parte superior de la primera capa de acabado con un espesor de película seca de 15,4 a 50,8 μm . Las películas de revestimientos se dejaron curar durante otros siete días a temperatura ambiente antes de la prueba, tal como a 25 °C y humedad relativa del 50 %. La cinta adhesiva se retiró y las superficies aerodinámicas se sumergieron en agua a temperatura ambiente durante 24 horas antes de la prueba. Al cabo de una hora después de la eliminación del agua, las superficies aerodinámicas se fijaron a un aparato de brazo giratorio. Los especímenes se expusieron entonces a 584 km/h por hora (en el punto medio del espécimen) con de 7,6 a 10,2 cm por hora de aspersión de agua (de 1 a 4 mm de tamaño de la gota) durante 30 minutos. Se indicó fallo cuando algún revestimiento se desprendió más allá de 0,6 cm del borde delantero de los testigos de prueba.

Ejemplos

35 Los siguientes ejemplos ilustran ejemplos de reivindicaciones de la invención. Sin embargo, los ejemplos se proporcionan solamente con fines ilustrativos, y no limitan el alcance de la invención. A menos que se indique lo contrario, todas las partes y porcentajes en los siguientes ejemplos, así como en toda la memoria, son en peso.

40 **Materias primas para la preparación del prepolímero de isocianato**

Desmodur N 3300A es isocianato alifático polifuncional a base de hexametilendiisocianato (HDI) de Bayer y tiene las siguientes propiedades: peso por litro de 1,16, contenido de sólidos del 100 % y contenido de isocianato de 21,8 %.

45 Permapol 97-125 es una resina de poliéster a base de ácido adípico, etilenglicol, hexanodiol, ácido isoftálico y neopentilglicol de PPG Industries, Inc. con las siguientes propiedades: peso por litro de 1,10, contenido de sólidos del 100 % y valor de hidroxilo de 125 mg de KOH/g.

50 La Resina de adhesión LTW es una resina de poliéster a base de ácido adípico, ácido fumárico y octahidro-4,7-metano-1H-inden-dimetanol de Evonik Industries. En vista del *Esquema de notificación y de evaluación de National Industrial Chemicals, informe público completo, Adhesión Resin BL 215C, Expediente N.º NA/212, fecha: 10/05/1995*, se considera que consiste en 21 % de ácido adípico, 13,5 % de ácido fumárico y 65,5 % de octahidro-4,7-metano-1H-inden-dimetanol. Tiene un peso molecular medio en número de 2.300, un contenido de sólidos de 60 %, peso por litro de 1,04, contenido de hidroxilo de 30 mg de KOH/g y un número ácido de 20~30 mg de KOH/g basado en la resina sólida.

55 Vestamin A139 es una aldimina a base de aldehído de isobutilo e isoforondiamina de acuerdo con su hoja de datos de seguridad del material (MSDS).

60 **Preparación de isocianato para el Control 1**

Se preparó el isocianato para el experimento de control 1 mezclando 640 partes de Desmodur N3300A con 160 partes de metil amil cetona y se obtuvo una solución con las siguientes propiedades: contenido de sólidos de 80,0 %, peso por litro de 1,073 kg/l y contenido de NCO de 17,36 %.

65

Preparación de prepolímero de isocianato para el Control 2

Se preparó el prepolímero de isocianato para el experimento de control 2 haciendo reaccionar Desmodur N3300A con una resina de poliéster estándar Permapol 97-125 a temperatura elevada. A un matraz de 1 litro purgado con nitrógeno equipado con un manto de calentamiento controlado por termopar, un condensador y paleta de agitación se añadieron 522 partes de Desmodur N3300A, 118 partes de Permapol 97-125 y 160 partes de metil amil cetona. La reacción se calentó a 85 °C y se mantuvo durante 3 horas. Al final de la reacción, se obtuvo una solución clara de prepolímero de isocianato con las siguientes propiedades: material no volátil de 80,0 %, peso por litro de 1,067 kg/l y contenido de NCO del 12,81 %.

Preparación de isocianato para el Control 3

El isocianato para el experimento de control 3 fue una mezcla física de Desmodur N3300A, Resina de adhesión LTW y disolvente a temperatura ambiente según lo recomendado por la hoja de datos de tecnología del proveedor, añadiéndose a la formulación de revestimientos como se suministró. Se obtuvo al mezclar 557 partes de Desmodur N3300A, 139 partes de la Resina de adhesión LTW y 104 partes de metil amil cetona. Se utilizó de inmediato al mezclarse con Vestamin A139 y concentrados de pigmento y se roció sin tiempo de inducción.

Preparación de prepolímero de isocianato para el Ejemplo 1

Se preparó el prepolímero de isocianato para el ejemplo 1 haciendo reaccionar Desmodur N3300A con la Resina de adhesión LTW a temperatura elevada. Los resultados experimentales indicaron que la Resina de adhesión LTW no era compatible con Desmodur N3300A cuando se mezclaba a temperatura ambiente. Por lo tanto, la Resina de adhesión LTW se mezcló con el isocianato y se coció a temperatura elevada para obtener una solución de prepolímero de isocianato, de acuerdo con el siguiente procedimiento. A un matraz de 1 litro purgado con nitrógeno equipado con un manto de calentamiento controlado por termopar, un condensador y paleta de agitación se añadieron aproximadamente 557 partes de Desmodur N3300A, aproximadamente 139 partes de la Resina de adhesión LTW y aproximadamente 104 partes de metil amil cetona. La reacción se calentó a 85 °C y se mantuvo durante 3 horas. Al final de la reacción, se obtuvo una solución clara de prepolímero de isocianato con las siguientes propiedades: material no volátil de 80,0 %, peso por litro de 1,084 kg/l y contenido de NCO del 14,71 %. El prepolímero 1 se preparó con 13 % en peso de la resina de poliéster y 87 % en peso de isocianato basado en el peso sólido del prepolímero, la proporción entre equivalente de isocianato y equivalente de hidroxilo fue de 65,6/1,0.

Tabla 1: Composición del prepolímero de isocianato para los Controles 1, 2, 3 y Ejemplo 1

Ingredientes	Isocianato para el Control 1	Prepolímero para el Control 2	Isocianato para el Control 3	Prepolímero para el Control 1
Desmodur N3300A	640,0	521,7	556,5	556,5
Permapol 97-125		118,3		
Resina de adhesión LTW			139,1	139,1
Metil amil cetona	160,0	160,0	104,4	104,4
Total	800,0	800,0	800,0	800,0

Preparación de concentrados de pigmentos

Los concentrados de pigmento blanco y azul utilizados en los ejemplos se prepararon mediante el uso de cuchillas Cowles de dispersión de alta velocidad con la cantidad de ingredientes que se resumen en la Tabla 2.

Preparación del concentrado de pigmento blanco

En un recipiente de 291 l (de un cuarto de tamaño), se cargaron 247,5 partes de metil amil cetona y 40,7 partes de agente dispersante Solsperse. El mezclador se inició para mezclar a baja velocidad y produjo una solución clara. Se cargaron lentamente 641,8 partes de Ti-Pure R-706 y se ajustó la velocidad de dispersión en consecuencia para un buen vórtice que era indicador de una buena dispersión. La mezcla se dispersó a aproximadamente 2000 rpm durante 30 minutos y se dejó enfriar a temperatura ambiente. Después se cargaron a la mezcla 70 partes de metil propil cetona. La mezcla se pasó a través de un molino Premium de 2 litros hasta obtener un molido fino de 7 positivo. Después de esto, se obtuvo una dispersión de pigmento blanco estable con las siguientes propiedades: peso por litro de 1,690 kg/l y contenido de sólidos de 68,26 %.

Preparación del concentrado de pigmento azul

A un recipiente de 291 l de un cuarto de tamaño se cargaron 495,8 partes de metil amil cetona y 39,5 partes del agente de dispersante Solsperse. El mezclador se inició para mezclar a baja velocidad y se produjo una solución clara. Mientras tanto, se pre-mezclaron 1,8 partes de Bentone SD-2 y 7,1 partes de xileno en un recipiente separado y se transfirieron al recipiente de un cuarto de tamaño después de formar un gel. Después se cargaron lentamente 73,6 partes de Ti-Pure R-706, 20,7 partes de Irgacolor Yellow 2GLMA, 2,1 partes de negro de humo Raven 14, 127,3 partes de Heliogen Blue 6700F y 27,2 partes de Cinquasia Red B NRT-742-D. Se ajustó en consecuencia la velocidad de dispersión para un buen vórtice, lo que era indicativo de una buena dispersión. La mezcla se dispersó a aproximadamente 2.000 rpm durante 30 minutos y se dejó enfriar a temperatura ambiente. Se cargaron a la mezcla 70 partes de metil propil cetona. La mezcla se pasó a través de un molino Premium de 2 litros hasta que se consiguió un molido fino de 7 positivo. Después de esto, se obtuvo la dispersión de pigmento azul estable con las siguientes propiedades: peso por litro de 0,974 kg/l y contenido de sólidos de 29,22 %.

Tabla 2: Composición para la preparación de concentrados de pigmento blanco y azul

Ingrediente	Concentrado de pigmento blanco (g)	Concentrado de pigmento azul (g)
Metil amil cetona	247,5	495,8
Xileno	--	7,1
Bentone SD-2 ¹	--	1,8
Solsperse ²	40,7	39,5
Ti-Pure R-706 ³	641,8	73,6
Irgacolor Yellow 2GLMA ⁴	--	20,7
Raven 14 ⁵	--	2,1
Heliogen Blue 6700F ⁶	--	127,3
Cinquasia Red B NRT-742-D ⁷	--	27,2
Metil propil cetona	70,0	204,9
Total	1000,0	1000,0

¹ Aditivo de reología de Elementis Specialties
² Agente dispersante de Lubrizol
³ Pigmento blanco de DuPont
⁴ Pigmento de BASF
⁵ Pigmento de Columbian Chemical Corporation
⁶ Pigmento de BASF
⁷ Pigmento de Clairant

Preparación de los revestimientos

Los revestimientos se prepararon mezclando la cantidad especificada de prepolímero de isocianato, Vestamin A139 y los concentrados de pigmento blanco o azul como se identifica en la Tabla 3. Se rociaron inmediatamente después del mezclado (sin tiempo de inducción). En cada caso, el revestimiento blanco se aplicó sobre imprimación sin cromato CA7502 con un espesor de película seca de 38,1 µm y se curó durante 72 horas a temperatura ambiente, tal como 25 °C y 50 % de humedad relativa. Después, el revestimiento azul mezclado en fresco se aplicó sobre la parte superior del revestimiento blanco con un espesor de película seca de 38,1 µm. El sistema de revestimiento se dejó curar adicionalmente durante siete días a temperatura ambiente antes de la prueba. Los resultados de la viscosidad en vida útil y tiempo de secado se presentan en la Tabla 4 y las propiedades del revestimiento del sistema se listan en la Tabla 5.

Tabla 3: Composición y propiedades de los revestimientos para los Controles y el Revestimiento del Ejemplo 1

Ingredientes	Control 1		Control 2		Control 3		Ejemplo 1	
	Blanco	Azul	Blanco	Azul	Blanco	Azul	Blanco	Azul
Concentrado de pigmento blanco	157,5		158,4		155,9		155,9	
Concentrado de pigmento azul		90,7		91,2		89,8		89,8

Vestamin A139	27,0	27,0	20,1	20,1	21,8	21,8	21,8	21,8
Isocianato Control 1	100,0	100,0						
Prepolímero Control 2			100,0	100,0				
Isocianato Control 3					100,0	100,0		
Prepolímero Ejemplo 1							100,0	100,0
Total	282,5	217,7	278,5	211,3	277,7	211,6	277,7	211,6
Propiedades de los revestimientos en húmedo								
WPG (kg/l) (lb/gal)	1,31 (10,90)	1,0 (8,35)	1,36 (11,03)	1,0 (8,37)	1,38 (11,05)	1,01 (8,42)	1,38 (11,35)	1,01 (8,42)
NVM %	75,39	61,31	74,76	59,98	74,97	60,50	74,97	60,50
Proporción NCO/NH	2,15	2,15	2,13	2,13	2,25	2,25	2,25	2,25

Tabla 4: Viscosidad en vida útil y tiempo de secado de los revestimientos blancos

Propiedades	Control 1	Control 2	Control 3	Ejemplo 1
Viscosidad inicial (segundos) ¹	17,63	24,25	18,80	19,65
Viscosidad 4 horas (segundos) ¹	18,07	26,78	22,33	22,03
Tiempo hasta la no pegajosidad (horas)	2,0	0,5	0,5	0,5
Seco a prueba de cinta (horas)	4,0	1,5	1,5	1,5

¹ Las viscosidades de los revestimientos mezclados se midieron en segundos con una copa Zahn N.º 2 Signature a 25 °C. La viscosidad inicial fue la viscosidad del material medido inmediatamente después del mezclado. La viscosidad a las 4 horas fue la viscosidad del material 4 horas después del mezclado inicial.

Tabla 5: Propiedades de los sistemas de revestimiento

Propiedad	Control 1	Control 2	Control 3	Ejemplo 1
Adhesión Seco/Húmedo	5B/5B	5B/5B	5B/3B	5B/SB
Brillo a 20°/60°	79,7/93,8	43,9/87,8	69,4/88,7	78,2/91,5
Dureza al lápiz	6H	6H	6H	6H
Dureza al lápiz después de la prueba Skydrol LD-4	3H	3H	3H	3H
200 MEK DR	Sin daño	Sin daño	Sin daño	Sin daño
Prueba de erosión por lluvia	Fallo en imprimador	Fallo en capa de acabado blanco	Fallo en imprimador	Óptimo

5 Los resultados de la Tabla 5 muestran que el sistema Control 1 de la capa de acabado, que consistió en poliisocianato y aldimina no pasó la prueba de la Erosión por lluvia con brazo giratorio, fallando la adhesión entre la imprimación y la capa de acabado blanco. El Control 2 de la capa de acabado, que consistió en prepolímero de isocianato y aldimina tampoco pasó la prueba de la Erosión por lluvia con brazo giratorio, sin embargo, el fallo de la adhesión se produjo entre la capa de acabado azul y la capa de acabado blanco. El control 3 de capa de acabado, que consistió en prepolímero de isocianato, poliéster polioli de resina de adhesión y aldimina no pasó la prueba de la Erosión por lluvia con brazo giratorio, fallando la adhesión entre la imprimación y la capa de acabado blanco. El Ejemplo 1 tuvo una excelente adhesión entre capas con una ventana de tiempo de aplicación de la capa de acabado de 72 horas como se demostró mediante la prueba de la Erosión por lluvia con brazo giratorio. Además, el revestimiento curado tuvo muy buena resistencia a MEK, dureza de lápiz, buen brillo y una excelente resistencia a Skydrol.

10

15

Preparación de los prepolímeros con funcionalidad isocianato 2-8

Los prepolímeros con funcionalidad isocianato que comprenden diferentes cantidades de poliéster polioliol que contiene triciclododecano se prepararon en los siguientes ejemplos cambiando la proporción entre isocianato y poliéster. La composición para la preparación de cada prepolímero se lista en la Tabla 6. Los prepolímeros se prepararon con el mismo procedimiento que en el Ejemplo 1.

El prepolímero 2 se preparó con 5 % en peso de resina de poliéster polioliol que contiene triciclododecano y 95 % en peso de isocianato basado en el peso total de sólidos, la proporción entre equivalente de isocianato y equivalente de hidroxilo fue de 185,2/1,0. El prepolímero 3 se preparó con 20 % en peso de poliéster polioliol que contiene triciclododecano y 80 % en peso de isocianato basado en el peso sólido, la proporción entre equivalente de isocianato y equivalente de hidroxilo fue de 38,8/1,0. El prepolímero 4 se preparó con 30 % en peso de poliéster polioliol que contiene triciclododecano y 70 % en peso de isocianato basado en el peso sólido, la proporción entre equivalente de isocianato y equivalente de hidroxilo fue 22,6/1,0. El prepolímero 5 se preparó con 40 % en peso de poliéster polioliol que contiene triciclododecano y 60 % en peso de isocianato basado en el peso sólido, la proporción entre equivalente de isocianato y equivalente de hidroxilo fue de 14,5/1,0. El prepolímero 6 se preparó con 50 % en peso de poliéster polioliol que contiene triciclododecano y 50 % en peso de isocianato basado en el peso sólido, la proporción entre equivalente de isocianato y equivalente de hidroxilo fue de 9,7/1,0. El prepolímero 7 se preparó con 60 % en peso de poliéster polioliol que contiene triciclododecano y 40 % en peso de isocianato basado en el peso sólido, la proporción entre equivalente de isocianato a equivalente de hidroxilo fue de 6,5/1,0. El prepolímero 8 se preparó con 70 % en peso de poliéster polioliol que contiene triciclododecano y 30 % en peso de isocianato basado en el peso sólido, la proporción entre equivalente de isocianato y equivalente de hidroxilo fue de 4,15/1,0. En el ejemplo 7, el prepolímero fue de muy alta viscosidad y se gelificó en el recipiente en una semana. En el ejemplo 8, la reacción se gelificó en la caldera.

Tabla 6: Composición y propiedades de los prepolímeros de isocianato

Ingredientes	Ej.2	Ej. 3	Ej. 4	Ej. 5	Ej. 6	Ej. 7	Ej. 8
Desmodur N3300A	608,0	448,0	392,0	288,0	240	192	144
Resina de adhesión LTW	53,0	186,6	280,0	320,0	400	480	560
Metil amil cetona	139,0	165,4	128,0	192,0	160	128	96
Total	800,0	800,0	800,0	800,0	800,0	800,0	800,0
Propiedades							
WPG (kg/l) (lb/gal)	1,08 (8,99)	1,05 (8,72)	1,05 (8,78)	1,02 (8,46)	1,02 (8,51)	1,03 (8,56)	n/a
Contenido sólido (Peso %)	80,0	70,0	70,0	60,0	60,0	60,0	n/a
Contenido de NCO (%)	16,37	11,61	9,80	6,89	5,29	3,74	n/a

Preparación del revestimiento Ejemplos 2, 3, 4 y 5

Los revestimientos se formularon con el mismo procedimiento que el revestimiento del Ejemplo 1 mezclando la cantidad de prepolímero, aldimina y los concentrados de pigmento blanco o azul especificados en la Tabla 7. En cada caso, se rociaron inmediatamente después del mezclado, sin tiempo de inducción. La capa de acabado blanco se aplicó sobre la imprimación sin cromato CA7502 con un espesor de película seca de 38,1 μm y se curó durante 72 horas a temperatura ambiente, tal como a 25 °C y humedad relativa del 50 %. A continuación, la capa de acabado azul mezclada en fresco se aplicó sobre la capa de acabado blanco con un espesor de película seca de 38,1 μm . El sistema de revestimiento se dejó curar adicionalmente durante siete días a temperatura ambiente antes de la prueba. El revestimiento de los Ejemplos 2, 3, 4 y 5 se formuló con una proporción 2,2/1,0 entre isocianato y equivalente de hidrógeno de amina, con las composiciones listadas en la Tabla 7. Los resultados de las propiedades de los revestimientos se listan en la Tabla 8. Los revestimientos de los Ejemplos 6 y 7 se formularon con aproximadamente una proporción 1,5/1,0 entre isocianato y equivalente de hidrógeno de amina, con las composiciones listadas en la Tabla 9. Los resultados de las propiedades de los revestimientos se listan en la Tabla 10.

Tabla 7: Composición para revestimientos de capa de acabado blanco y azul

Ingredientes	Ejemplo 2		Ejemplo 3		Ejemplo 4		Ejemplo 5	
	White	Blue	White	Blue	White	Blue	White	Blue

Concentrado de pigmento blanco	157,0		129,4		120,5		98,0	
Concentrado de pigmento azul		90,4		74,6		69,4		56,5
Metil propil cetona			9,7	9,7		9,7	20,1	20,1
Vestamin A139	24,1	24,1	17,4	17,4	14,7	14,7	10,6	10,6
Prepolímero 2	100,0	100,0						
Prepolímero 3			100,0	100,0				
Prepolímero 4					100,0	100,0		
Prepolímero 5							100,0	100,0
Total	281,1	214,5	256,5	201,7	235,2	193,8	228,7	187,2
Propiedades de los revestimientos en húmedo								
WPG (kg/l) (lb/gal)	1,32 (10,97)	1,0 (8,38)	1,26 (10,47)	0,99 (8,23)	1,28 (10,70)	0,99 (8,28)	1,08 (8,99)	0,97 (8,07)
NVM %	75,15	60,84	68,50	54,14	70,98	54,16	65,90	46,53
Proporción NCO/NH	2,26	2,26	2,22	2,22	2,22	2,22	2,16	2,16

Tabla 8: Propiedades del sistema de revestimiento de los ejemplos

Propiedades	Ejemplo 2	Ejemplo 3	Ejemplo 4	Ejemplo 5
Tiempo hasta la no pegajosidad (min)	45	30	30	30
Seco a prueba de cinta (horas)	2,0	1,5	1,0	1,0
Adhesión Seco / Húmedo	3B/ 3B	5B/5B	5B/5B	5B/5B
Brillo 20°/ 60°	83,3/92,1	65,1/87,8	46,5/85,0	20,0/67,4
Dureza al lápiz	6H	6H	6H	6H
Resistencia a Skydrol LD-4	5H	4H	3H	F
200 MEK DR	Sin daño ni rayado	Rayado y daño muy ligero	Rayado y daño ligero	Rayado y daño
Prueba de brazo giratorio	Fallo en capa de acabado blanco	Óptimo	Óptimo	Óptimo

5 El Ejemplo de revestimiento 2 se formuló con un prepolímero con funcionalidad isocianato conteniendo 5 % en peso de la resina de poliéster polioliol que contiene triciclododecano. El tiempo hasta la no pegajosidad fue de 45 minutos y el tiempo de secado de acuerdo a la prueba de cinta fue de 2 horas. Esto fue más lento que el tiempo de secado del revestimiento del Ejemplo 1, que fue de 13 % con la resina de poliéster polioliol Digidol, pero fue más rápido que el del revestimiento de Control 1, que no tuvo ninguna resina de poliéster. El revestimiento fue de alto brillo y tuvo excelente resistencia química y resistencia a Skydrol. Sin embargo, el ejemplo de revestimiento no pasó la prueba de Erosión por lluvia con brazo giratorio, produciéndose fallo de adhesión entre la capa de acabado blanca y azul.

15 El Ejemplo de revestimiento 3 se formuló con un prepolímero con funcionalidad isocianato conteniendo 20 % en peso de la resina de poliéster polioliol que contiene triciclododecano. El tiempo hasta estar libre de pegajosidad fue de 30 minutos y el tiempo de secado según la prueba de cinta fue de 1,5 horas, similares al Ejemplo de revestimiento 1. El revestimiento fue de alto brillo, y tuvo excelente resistencia química y resistencia a Skydrol. Tuvo excelente adhesión entre capas con una ventana de tiempo de aplicación de la capa de acabado de 72 horas.

20 El Ejemplo de revestimiento 4 se formuló con un prepolímero con funcionalidad isocianato conteniendo 30 % en peso de resina de poliéster polioliol que contiene triciclododecano. El tiempo hasta estar libre de pegajosidad fue de 30 minutos y el tiempo de secado según la prueba de cinta fue de 1,0 horas, lo cual fue aún más rápido que el revestimiento del Ejemplo 3. El revestimiento tuvo excelente resistencia química y resistencia a Skydrol. Tuvo excelente adhesión entre capas con una ventana de tiempo de aplicación de la capa de acabado de 72 horas.

25 El Ejemplo de revestimiento 5 se formuló con un prepolímero con funcionalidad isocianato conteniendo 40 % en peso de resina de poliéster polioliol que contiene triciclododecano. El tiempo hasta estar libre de pegajosidad fue de 30

minutos y el tiempo de secado según la prueba de cinta fue de 1,0 horas, lo cual fue igual que el Ejemplo de revestimiento 4. El revestimiento tuvo excelente resistencia química y resistencia a Skydrol. Tuvo excelente adhesión entre capas con una ventana de tiempo de aplicación de la capa de acabado de 72 horas.

5 **Ejemplos 6 y 7: Sistemas de revestimiento con los prepolímeros 3 y 5**

10 Se prepararon revestimientos blanco y azul mezclando los ingredientes y las cantidades listadas en la Tabla 9. En cada caso, se aplicó el revestimiento blanco sobre el imprimador CA7 502 con un espesor de película seca de 38,1 µm y se curó durante 72 horas a temperatura ambiente. Después, se aplicó la capa de acabado azul sobre la capa de acabado blanca con un espesor de película seca de 38,1 µm. Las propiedades del revestimiento se dan en la Tabla 10.

Tabla 9: Composición para revestimientos blanco y azul

Ingredientes	Ejemplo 6		Ejemplo 7	
	Blanco	Azul	Blanco	Azul
Concentrado de pigmento blanco	128,4		98,0	
Concentrado de pigmento azul		74,6		56,5
Metil propil cetona	9,7	9,7	20,1	20,1
Vestamin A139	25,9	25,9	15,2	15,2
Prepolímero de isocianato 3	100,0	100,0		
Prepolímero de isocianato 5			100,0	100,0
Total	265,1	210,2	233,3	191,8
Propiedades de los revestimientos en húmedo				
WPG (kg/l) (lb/gal)	1,19 (9,94)	0,98 (8,18)	1,07 (8,94)	0,96 (8,04)
NVM %	72,15	55,97	66,65	47,83
Proporción NCO/NH	1,50	1,50	1,50	1,50

15 **Tabla 10: Propiedades del sistema de revestimiento del Ejemplo**

Propiedades	Ejemplo 6	Ejemplo 7
Tiempo hasta la no pegajosidad (min)	30	30
Seco a prueba de cinta (horas)	1,5	1,0
Adhesión Seco/Húmedo	5B/5B	5B/5B
Brillo a 20°/ 60°	52,6/93,0	29,3/ 85,0
Dureza al lápiz	6H	6H
Resistencia a Skydrol LD-4	4H	F
200 MEK DR	Rayado y daño muy ligero	Rayado y daño
Prueba del brazo giratorio	Óptimo	Óptimo

20 El Ejemplo de revestimiento 6 se formuló con un prepolímero con funcionalidad isocianato conteniendo 20 % en peso de resina de poliéster polioliol que contiene triciclododecano. El tiempo hasta estar libre de pegajosidad fue de 30 minutos y el tiempo de secado según la prueba de cinta fue de 1,5 horas, lo cual fue igual que el Ejemplo de revestimiento 3. El revestimiento fue de alto brillo y tuvo excelente resistencia química y resistencia a Skydrol. Tuvo excelente adhesión entre capas después una ventana de tiempo de aplicación de la capa de acabado de 72 horas.

25 El Ejemplo de revestimiento 7 se formuló con un prepolímero con funcionalidad isocianato conteniendo 40 % en peso de resina de poliéster polioliol que contiene triciclododecano. El tiempo hasta estar libre de pegajosidad fue de 30 minutos y el tiempo de secado según la prueba de cinta fue de 1,0 horas, lo cual fue igual que el Ejemplo de revestimiento 5. El revestimiento tuvo excelente resistencia química y resistencia a Skydrol. Tuvo excelente adhesión entre capas con una ventana de tiempo de aplicación de la capa de acabado de 72 horas.

30 Los Ejemplos de revestimiento 6 y 7 se formularon con una proporción en peso entre equivalente de isocianato e hidrógeno de amina de 1,5/1,0. En comparación a los Ejemplos 3 y 5, que tuvieron una proporción entre equivalente de isocianato e hidrógeno de amina de 2,2/1,0, no hubo ningún cambio significativo en las propiedades tales como dureza al lápiz, resistencia MEK, resistencia a Skydrol y la adhesión entre capas durante una ventana de tiempo de aplicación de la capa de acabado de 72 horas.

35

Aunque las reivindicaciones particulares de la invención se han descrito anteriormente para propósitos de ilustración, será evidente para los expertos en la materia que pueden hacerse numerosas variaciones de los detalles de la presente invención sin apartarse de la invención como se define en las reivindicaciones anexas.

REIVINDICACIONES

1. Una composición de revestimiento que comprende:
- 5 (a) un prepolímero con funcionalidad isocianato, que comprende un producto de reacción de reactantes que comprenden:
- (i) un poliisocianato; y
- 10 (ii) un poliéster polioliol que contiene triciclododecano; y
- (b) un agente de curado de amina bloqueada.
2. La composición de revestimiento de la reivindicación 1, en la que el prepolímero con funcionalidad isocianato tiene un peso molecular promedio en peso no mayor de 50.000, determinado por cromatografía de permeación en gel
- 15 utilizando patrones de poliestireno.
3. La composición de revestimiento de la reivindicación 1, en la que el poliéster polioliol que contiene triciclododecano se deriva de un componente ácido y de un componente alcohol, en donde el polioliol que contiene triciclododecano está presente en el componente alcohol en una cantidad de al menos el 10 por ciento en peso, basado en el peso total
- 20 del componente alcohol.
4. La composición de revestimiento de la reivindicación 3, en la que el polioliol que contiene triciclododecano está presente en el componente alcohol en una cantidad de al menos el 30 por ciento en peso, basado en el peso total del componente alcohol.
- 25
5. La composición de revestimiento de la reivindicación 1, en la que el poliéster polioliol que contiene triciclododecano está presente en una cantidad de al menos el 90 por ciento en peso, basado en el peso total de los polioliolos que reaccionan con el poliisocianato para producir el prepolímero con funcionalidad isocianato.
- 30
6. La composición de revestimiento de la reivindicación 1, en la que el poliéster polioliol que contiene triciclododecano se utiliza en una cantidad de al menos el 10 por ciento en peso, basado en el peso total del prepolímero con funcionalidad isocianato.
- 35
7. La composición de revestimiento de la reivindicación 6, en la que el poliéster polioliol que contiene triciclododecano se utiliza en una cantidad no mayor al 40 por ciento en peso, basado en el peso total del prepolímero con funcionalidad isocianato.
- 40
8. La composición de revestimiento de la reivindicación 1, en la que los reactantes utilizados para producir el prepolímero con funcionalidad isocianato se utilizan en cantidades relativas, de tal manera que la proporción entre equivalentes de NCO:OH es mayor de 10:1, preferiblemente al menos 20:1 y no mayor de 150:1, más preferiblemente al menos 20:1 y no más de 100:1.
- 45
9. La composición de revestimiento de la reivindicación 1, en la que el agente de curado de amina bloqueada comprende una aldimina.
- 50
10. La composición de revestimiento de la reivindicación 1, en la que la proporción entre equivalentes de grupos isocianato en la composición con respecto a equivalentes de grupos funcionales de agentes de curado está en el intervalo de 1 a 3:1.
- 55
11. La composición de revestimiento de la reivindicación 1, en la que la composición de revestimiento está libre de compuestos con funcionalidad hidroxilo.
- 60
12. Un método de uso de la composición de revestimiento de la reivindicación 1, que comprende aplicar la composición a una superficie que tiene un revestimiento preexistente depositado sobre la misma.
13. El método de la reivindicación 12, en el que el revestimiento preexistente ha estado sobre la superficie durante al menos 72 horas.
14. El método de la reivindicación 12, en el que el revestimiento preexistente comprende un poliuretano.
15. El método de la reivindicación 12, que comprende además aplicar un segundo revestimiento en al menos una porción de la superficie revestida con la composición de revestimiento de la reivindicación 1.