

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 626 985**

51 Int. Cl.:

C03C 17/32 (2006.01)

C08G 18/48 (2006.01)

C08G 18/80 (2006.01)

C08G 18/28 (2006.01)

C09D 175/08 (2006.01)

C08G 18/06 (2006.01)

A47F 3/04 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **30.04.2003** **E 07025248 (1)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **08.03.2017** **EP 1935292**

54 Título: **Procedimiento para fabricar una puerta de un frigorífico**

30 Prioridad:

02.05.2002 US 377334 P

13.01.2003 US 341525

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

26.07.2017

73 Titular/es:

HUSSMANN CORPORATION (100.0%)

12999 St. Charles Rock Road

Bridgeton MO 63044-2483, US

72 Inventor/es:

ROCHE, JOHN M.;

MADIREDDI, SESA C.;

BERNHEIM, EDWARD A. y

RAGLIN, BENJAMIN W.

74 Agente/Representante:

MILTENYI, Peter

ES 2 626 985 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

Procedimiento para fabricar una puerta de un frigorífico

5 ANTECEDENTES DE LA INVENCION

Los expositores de baja temperatura para alimentos congelados están diseñados para mantener temperaturas de producto en la zona de visualización de menos de aproximadamente 0°C y, más particularmente, menos o igual que aproximadamente -15 °C para alimentos congelados y por debajo de aproximadamente -24 °C para helado que, en el pasado, han requerido temperaturas del serpentín de enfriamiento en el intervalo entre aproximadamente -24 °C y hasta aproximadamente -37 °C. Los expositores de baja temperatura generalmente se mantienen a unas temperaturas de menos de aproximadamente 0 °C y, más particularmente, por debajo de -21 °C. Los expositores de media temperatura mantienen los alimentos no congelados a unas temperaturas generalmente en el intervalo entre aproximadamente -1 °C y aproximadamente 5 °C.

Los expositores verticales de múltiples estantes para la conservación y exposición de productos alimenticios frescos y congelados (incluidos los helados) proporcionan una visualización general vertical del producto para una mayor visibilidad y accesibilidad de los productos a los compradores. Con el fin de evitar la fuga de aire frío en el ámbito comercial, normalmente un cristal transparente o puerta frontal de plástico cierra el área de visualización de los expositores. El vidrio y el plástico son malos aislantes térmicos. En consecuencia, las puertas están formadas convencionalmente por dos o tres placas de vidrio separadas entre sí, que definen uno o dos espacios de aire para aumentar el aislamiento térmico de la puerta. Los espacios de aire deben quedar sellados para un máximo efecto aislante, y para impedir la entrada de humedad en estos espacios de aire. La humedad en el espacio de aire se condensa en el cristal frío (o se empaña) y dificulta la visualización del producto en el expositor. En el pasado, el sellado del espacio de aire se ha conseguido formando una "unidad de vidrio aislante" o "unidad IG" (a veces denominada "paquete de vidrio") que consiste en unos paneles de vidrio opuestos (denominados paneles o placas) separados por un separador metálico sujeto mediante un polímero adecuado (por ejemplo, polisulfuro, poliisobutileno, etc.). El paquete de vidrio se coloca en un marco metálico para completar la puerta. Por lo tanto, el proceso de montaje de la puerta, por lo general, ha implicado dos etapas independientes de formación de los separadores de aire sellados, ya que ésta presenta una buena relación resistencia-peso. Además, el metal es una excelente barrera contra la humedad y, cuando se utiliza como separador, sella el espacio de aire de la humedad durante muchos años. Sin embargo, el metal tiene dos inconvenientes importantes cuando se utiliza en puertas de frigoríficos. El primero es que el metal es un pobre aislante térmico, y el segundo es que el metal es un excelente conductor eléctrico.

Los intentos convencionales para atenuar la conducción térmica a través del metal en la puerta generalmente implican la colocación de barreras en la trayectoria de conducción térmica. Otros han intentado sustituir parcial o totalmente el marco de metal por un material polimérico que tiene una conductividad térmica sustancialmente más baja. Sin embargo, se observará que en estos intentos por reducir el metal utilizado en las puertas no se han eliminado los separadores metálicos, ni se ha sustituido la necesidad del sellado de placas de vidrio antes de formar el marco.

La conductividad eléctrica del metal también ha sido un obstáculo ya que, en el pasado, la energía eléctrica se utilizaba comúnmente para calentar una o más superficies de las placas de vidrio en la puerta con el fin de evitar que la condensación se acumule y se dificulte la visión a través de los paneles de vidrio o de plástico. Por ejemplo, la humedad en el aire ambiente relativamente cálido de la tienda se condensa fácilmente en el exterior de la puerta si ésta no se calentó. Además, cuando se abre la puerta, la humedad se condensa sobre la superficie del vidrio en el interior frío. Sin calentamiento, esta condensación no se despejaría de una manera rápida por lo que la vista del producto en el expositor se ve dificultada. Típicamente, se han utilizado dos tipos de calefactores: se aplica un hilo calefactor anti-transpiración (1) al perímetro de la estructura de metal; y se alimenta un revestimiento o película semiconductor (2) (por ejemplo, óxido de estaño dopado con flúor) en la superficie interior del panel de vidrio exterior en la puerta mediante unas barras conductoras a lo largo de bordes opuestos del panel para proporcionar un potencial eléctrico provocando que, a través de la película conductora de electricidad, pase corriente y produzca calor. Ha sido necesario mantener el cableado y las barras conductoras que suministran la energía eléctrica cuidadosamente aislados y separados del marco de la puerta metálica exterior y el separador de metal interior. Esto significa que se tuvo que eliminar una parte de la película calefactora en el margen del borde donde no habría contacto con el metal. Es deseable evitar el cableado eléctrico y la calefacción.

El documento US2002/037402 describe un revestimiento para partes de un frigorífico que presenta propiedades anti-empañamiento. El revestimiento se obtiene haciendo reaccionar un poliol y un poliisocianato que contiene silicio.

Por lo tanto, se buscan nuevas formas para impedir o inhibir el empañamiento de substratos de vidrio o plástico cuando una puerta se expone a un ambiente fresco (tal como se ha descrito anteriormente y en más detalle a

continuación), y luego se expone a condiciones ambientales de aire húmedo después de abrirse. La superficie interior fría de una puerta de un frigorífico puede quedar expuesta a un entorno ambiente durante unos pocos segundos, treinta segundos, o más, dependiendo de cuánto tiempo los clientes o los empleados mantengan la puerta abierta. En otras palabras, se buscan nuevas formas para optimizar la visibilidad para la comercialización de productos alimenticios congelados.

DESCRIPCIÓN DE LA INVENCION

La invención presenta una variedad de revestimientos resistentes al empañamiento que puedan utilizarse en una variedad de aplicaciones. Más particularmente, la invención presenta una variedad de frigoríficos y expositores que incluyen sustratos de vidrio o plástico que tienen revestimientos en los mismos, haciendo que los sustratos sean sustancialmente resistentes al empañamiento.

En un aspecto, por ejemplo, la invención presenta una puerta de frigorífico que comprende un sustrato sustancialmente transparente que tiene un revestimiento anti-empañamiento en por lo menos una parte del mismo. La parte del sustrato puede no empañarse sustancialmente cuando la parte tiene una temperatura de la superficie inicial y luego se expone a un ambiente de aire húmedo con una temperatura de punto de rocío igual o mayor que la temperatura de la superficie durante un período de tiempo. La temperatura de la superficie puede ser menos de aproximadamente 0 °C y el período de tiempo puede ser mayor de aproximadamente 6 segundos.

En otro aspecto, la invención presenta una puerta de frigorífico que comprende un sustrato sustancialmente transparente que tiene un revestimiento de poliuretano sobre el mismo. El revestimiento puede tener una tensión superficial de menos de aproximadamente 60 dinas/cm.

La invención presenta un procedimiento de fabricación de una puerta de frigorífico que tiene un sustrato sustancialmente transparente. El procedimiento incluye mezclar un isocianato bloqueado con un poliol para formar una mezcla, aplicar la mezcla a por lo menos una parte del sustrato sustancialmente transparente, y luego curar la mezcla. El sustrato puede formar parte de una puerta del frigorífico o el sustrato puede utilizarse para fabricar una puerta de frigorífico.

DESCRIPCIÓN DE LOS DIBUJOS

En los dibujos que se acompañan que forman una parte de esta memoria y en el que números iguales se refieren a partes similares dondequiera que se presenten:

La figura 1 es una vista en perspectiva de un expositor vertical refrigerado;

La figura 2 es una vista en perspectiva parcial de puertas verticales y una puerta y carcasa asociadas del expositor,

La figura 3 es una vista en sección parcial muy ampliada de una puerta vertical de tres paneles según en el plano de la línea 3-3 de la figura 2, y que ilustra una realización preferida de una puerta sin calentamiento que tiene tanto una película hidrófila como un vidrio de baja emisividad (baja E);

La figura 4 es una vista en alzado parcial lateral de un elemento separador para las puertas verticales, dispuesto plano y mostrando una cinta metálica de sellado contra la humedad explosionada sobre el separador,

La figura 5 es una vista en perspectiva parcial de una esquina del separador instalado en los paneles de vidrio, y parcialmente en despiece para ilustrar el montaje de los extremos del separador mediante una llave de bloqueo del separador para la puerta;

La figura 5A es una vista parcial en perspectiva desde el lado opuesto de la figura 5;

La figura 6 es un alzado lateral de la llave de bloqueo del separador para el separador;

La figura 6A es una vista parcial muy ampliada de la llave de bloqueo del separador desde el lado derecho de la figura 6;

La figura 7 es una vista en alzado parcial de la esquina superior de la puerta vertical y la carcasa de la puerta; con partes recortadas para mostrar detalles de la configuración;

La figura 7A es una vista en alzado parcial de la esquina inferior de la puerta vertical y la carcasa de la puerta, con partes recortadas para mostrar detalles de la configuración de una barra de torsión y una bisagra inferior;

La figura 8 es una vista en despiece que muestra una función de ajuste de la barra de torsión de la puerta;

La figura 8A es una vista en sección transversal de la figura 8, según la línea 8A-8A;

La figura 9 es una vista del separador montado alrededor de los paneles de vidrio, y está recortada para ilustrar el revestimiento sin calentamiento aplicado a la superficie expuesta del panel interior; y

La figura 10 es una vista del separador y los paneles de vidrio desde el lado opuesto a la figura 9 para mostrar el panel exterior expuesto al entorno ambiente, y está recortada para ilustrar un revestimiento de baja E aplicado a la superficie interna del mismo.

DESCRIPCION DETALLADA DE LA INVENCION

Puede utilizarse una amplia variedad de frigoríficos, puertas de frigoríficos, y expositores conjuntamente con la presente invención. Más particularmente, los revestimientos que se describen a continuación pueden utilizarse conjuntamente con expositores existentes que utilizan calefactores (tal como se ha descrito anteriormente), o con expositores que no tienen calefactores. Ejemplos pueden incluir, sin limitarse a éstos, expositores refrigerados descritos en las patentes americanas Nos. 6.148.563 y 6.401.399, cada una de las cuales está concedida a Roche, y cada una de las cuales se incorpora completamente por referencia. La siguiente es una descripción de una realización particular de un expositor o frigorífico, en la cual pueden utilizarse los revestimientos. Tal como se utiliza aquí, "expositores" y "frigoríficos" pueden utilizarse indistintamente. De nuevo, los revestimientos pueden utilizarse con cualquier frigorífico o expositor, y no debe limitarse en aplicación al siguiente ejemplo.

La figura 1 muestra un ejemplo de un expositor vertical de baja temperatura, el cual se indica en general con M para fines de descripción. El expositor tiene un armario exterior aislado que presenta una abertura delantera 11 (figura 2) definida por una carcasa del armario C y cerrada por unas puertas D montadas de manera articulada en la carcasa C. Más particularmente, la puerta vertical D está montada en el marco de la puerta C del expositor refrigerado M para realizar un movimiento oscilante entre una posición cerrada en la que la puerta cubre la abertura delantera encerrada 11 en el armario 10 (puerta central en la figura 2), y una posición abierta para el acceso a la zona de exposición refrigerada 13 dentro del armario (puerta izquierda en la figura 2). Se disponen múltiples estantes 12 de manera selectiva en el armario para sostener y mostrar el producto en la zona del producto interior refrigerada 13. Tal como se muestra en la figura 2, las puertas D se abren por medio de unas asas H para acceder a la zona refrigerada 13 en el interior del expositor donde el producto se dispone para mostrarlo. La zona refrigerada 13 puede ser iluminada mediante una iluminación L montada en unos montantes 14 de la carcasa de la puerta C. Esta iluminación L está cubierta por unos difusores 15 que difunden la luz dentro de la zona de visualización del expositor 13, tal como se describirá con más detalle más adelante.

La figura 3 muestra con más detalle la puerta de baja temperatura que incluye tres paneles, placas o substratos G de vidrio, a saber, un panel interior 17, un panel medio 18 y un panel exterior 19 que se montan y se sujetan entre sí por el marco moldeado F. En un panel típico de tres piezas, las superficies de vidrio generalmente se numeran secuencialmente de 1 a 6 comenzando desde el lado ambiente más exterior de la tienda o del consumidor. Estos se correlacionan con los tres paneles 19, 18 y 17 como superficies 19a, 19b, 18a, 18b, 17a y 17b, respectivamente (figura 3). El número preciso de paneles puede variar, pero pueden utilizarse en la puerta pueden utilizarse típicamente por lo menos uno y, más típicamente, por lo menos dos paneles. Los revestimientos anti-empañamiento que se describen aquí pueden aplicarse utilizando técnicas de aplicación que se describen con mayor detalle a continuación en cualquier parte de cualquiera de los tres paneles. Típicamente, sin embargo, los revestimientos anti-empañamiento que se describen aquí se aplican en la superficie interior expuesta 17b del panel interior 17 junto a la zona del producto de baja temperatura 13 (figuras 2, 3 y 9).

Los frigoríficos que se utilizan aquí también pueden utilizar selectivamente vidrio de baja emisividad (baja E) en combinación con el vidrio interior 17 que tiene una película anti-empañamiento 80. El uso de baja emisividad no se limita a esta realización particular. Uno o más de los paneles (17, 18, o 19) puede(n) comprender vidrio de baja emisividad o tener revestimientos de baja emisividad en el mismo (tal como se describe en más detalle a continuación) y, en la puerta de tres paneles D de la figura 3 ambos paneles 18 y 19 pueden estar provistos de revestimientos de baja E 85. Aunque cualquiera de los substratos 19a, 19b, 18a, 18b, 17a, 17b pueden comprender vidrio de baja E o ir recubiertos con un revestimiento de baja E (es decir, tienen propiedades de baja E), más típicamente por lo menos uno de los substratos 19b, 18a, 18b y 17a tendrá propiedades de baja E. En un ejemplo, los substratos 19b y 18b pueden tener propiedades de baja E, mientras que, en otro ejemplo, los substratos 18a y 17a pueden tener propiedades de baja E. Alternativamente, los substratos 19b y 17a pueden comprender vidrio de baja E o tener un revestimiento de baja E sobre los mismos. Los paneles pueden calentarse o no. De acuerdo con ello, la eficacia de la puerta para resistir el empañamiento y/o para mantener una alta transparencia puede depender del carácter y la aplicación del revestimiento de superficie descrito anteriormente (junto con el marco de la puerta no-metálico que se describirá ahora).

Los paneles de vidrio o plástico se sujetan en paralelo separados, generalmente en posiciones cara a cara unas respecto a otras por un separador S para formar un subconjunto de paneles de vidrio básico preliminar para el moldeo del marco F. En referencia a las figuras 3 y 4, el separador puede estar realizado en polipropileno, u otro material adecuado, que tiene una baja conductividad térmica y eléctrica en una puerta de tres paneles, dos partes separadoras o de cuerpo separador 21 del separador S están dispuestas hacia dentro entre pares adyacentes de paneles de vidrio (es decir 17,18 y 18,19), y estas partes 21 se unen entre sí por una parte de pared integral unitaria exterior 22. El número de partes de separación depende del número de paneles de vidrio que quedan separados por las partes de separación. Cada parte separadora del cuerpo separador 21 tiene una configuración substancialmente en forma de D o rectangular con paredes laterales separadas 21a conectadas por una pared interior libre 21b opuesta al elemento de pared exterior 22. Las paredes laterales 21a se acoplan en una superficie de contacto a respectivos paneles de vidrio (17,18 o 18,19) adyacentes a los márgenes del borde libre 23 de los mismos. Además, puede disponerse un labio de sellado 23a a lo largo de la unión de la pared lateral exterior y la pared libre (21a, 21b)

de cada cuerpo separador 21 como garantía adicional de acoplamiento de sellado continuo de los cuerpos separadores 21 con las respectivas superficies interiores 17a, 19b de las placas de vidrio más exteriores 17,19. El contacto de sellado continuo del separador alrededor de los paneles evita que el material moldeado invada los espacios de aire sellados 23b entre paneles adyacentes durante la formación del marco de la puerta F.

La pared exterior plana 22 forma una pared de cada cuerpo separador 21 y tiene una banda de conexión 22a entre los cuerpos separadores y también se proyecta lateralmente hacia fuera para formar unas bridas 22h en los bordes longitudinales exteriores del separador. Las partes de reborde que se proyectan lateralmente 22b se apoyan contra los márgenes del borde periférico exterior 23 del panel interior y exterior 17,19 de la puerta para el sellado adicional y también para mantener el separador en posición bajo una presión de moldeo del marco. Todavía con referencia a la figura 3, los cuerpos separadores 21 son típicamente huecos (24), pero llenos con un material desecante adecuado 24a (por ejemplo, un tamiz molecular) para atrapar la humedad.

Haciendo referencia a la figura 4, el separador S es una tira extruida plana con cuatro muescas cortadas en ángulo o achaflanadas 25 que están formadas en el cuerpo separador 21 correspondientes a las cuatro esquinas del panel de vidrio básico para la puerta D. El separador S forma una carcasa periférica exterior para los tres paneles 17,18, 19 uniéndose en las esquinas (a modo de inglete) cuando el separador se monta alrededor de los paneles de manera que los segmentos separadores se extienden continuamente a lo largo de los lados y se unen entre sí a través de las esquinas. El separador S está construido con cinco segmentos secuenciales identificados en la figura 4 como 26a-26e, y que están conectados entre sí en los cortes en ángulo 25 por la pared exterior continua 22. Claramente, cuando el separador S se pliega o se dobla durante el montaje con los paneles de vidrio, los dos segmentos cortos alternos 26b y 26d quedarán en relación opuesta y formarán la pared horizontal corta superior e inferior del panel. El segmento largo 26c definirá el margen de pared vertical largo del panel que se convertirá en el margen de manipulación de la puerta (no articulado) exterior libre, y los dos segmentos restantes 26a y 26e en los extremos libres 25a de la tira cerrarán el margen vertical articulado interior del panel y pueden unirse entre sí por una llave de bloqueo del separador 30.

Tal como se muestra mejor en las figuras 5, 5A, 6, 6A y 9, la llave de bloqueo 30 tiene un conjunto principal o sección del cuerpo de bloqueo 31 (y originalmente incluía una sección de conector eléctrico 32 para la calefacción eléctrica convencional del panel interior 17). La sección del cuerpo de bloqueo principal 31 está construida y dispuesta para acoplarse a los extremos libres 25a del separador S y unirse a los mismos, y que está configurada con partes separadas del cuerpo separador 31a y una pared de conexión 31b con pestañas exteriores para coincidir con la configuración del separador 21. Unos bloques o llaves 31c se proyectan longitudinalmente desde ambos extremos de los cuerpos separadores 31a, y éstos están dimensionados para encajar en las cavidades huecas 24 de los cuerpos separadores 21 (figuras 5, 5A y 6A). Además, la pared interna 21b de los cuerpos separadores 21 tienen un orificio 31d adyacente a su borde libre 25a, y cada llave 31c tiene un retén de bloqueo achaflanado 31c para bloquearse a presión en estos orificios 31d y formar con los mismos un enclavamiento seguro. La puerta vertical D incorpora un panel de vidrio calentado (17) que requiere una conexión eléctrica que se alojaba, a través de una sección de conector eléctrico 32 y unos cables 50, 50a, a unos conectores y unas barras conductoras configuradas y dispuestas en la puerta para proporcionar el campo de calefacción eléctrica a través del panel interior 17. Sin embargo, dado que puede disponerse una puerta no calentada que todavía presente una excelente acción de anti-empañamiento o de aclaramiento rápido, es posible eliminar la conexión eléctrica para el calentamiento del panel interior 17 incluyendo la sección saliente del conector eléctrico 32.

La realización preferida de la puerta vertical incluye una cinta de barrera contra la humedad 33 que se aplica a la superficie exterior de la pared exterior 22 y la brida 22b. Esta cinta 33 puede ser una cinta de hoja de aluminio o, puede ser una cinta delgada sustancialmente no metálica de una película metalizada de poliéster/polietileno impermeable a la humedad que sea eléctricamente no conductora. Haciendo referencia a las figuras 3, 4 y 5, la cinta 33 tiene un cuerpo principal 33a que cubre toda la pared exterior 22 del separador S y tiene una envoltura del borde que se extiende alrededor de los segmentos de brida exterior 22b y, preferiblemente, sobre las superficies exteriores adyacentes del panel interior y exterior 17,19. Por lo tanto, tal como se muestra en la figura 4, la cinta 33 puede disponerse como una lámina de cuerpo principal unitaria de una sola pieza 33a con partes de envoltura del borde integrales (33b) o como una serie de láminas o segmentos de cuerpo principal correspondientes a las cinco secciones 26a-26e de la banda separadora 21. La hoja o láminas de película 33a pueden aplicarse para cubrir la pared exterior 22 en toda su longitud de manera que la superficie de la pared del separador exterior se cubre antes de que se monte con los paneles de vidrio 17-19. En ese caso, la anchura de la cinta o película sería sólo ligeramente mayor que la anchura de la pared exterior 22. La cinta puede envolverse alrededor y por debajo de las bridas 22b y quedaría en contacto con el borde periférico de los paneles exteriores 17,19 al instalarse. La llave de bloqueo 30 también se cubre con la misma película o cinta 33c. La cinta 33 proporciona una barrera no estructural contra la humedad para inhibir una transferencia o migración de vapor de agua significativa a los espacios 23b entre los paneles.

Tal como se indica, el panel de vidrio básico con paneles, el separador y la cinta de barrera contra la humedad montados queda encerrado en el marco de la puerta moldeada exterior F. Tal como se muestra en la figura 3, este marco F tiene una parte de cuerpo principal 35 que rodea la periferia del subconjunto de panel de vidrio, y tiene un margen de pared exterior 35a y unas paredes laterales 35b que se extienden hacia dentro y capturan los márgenes de la superficie del vidrio exterior (35c) del panel interior y exterior 17, 19.

En funcionamiento, la puerta vertical D está montada en la carcasa de la puerta C del expositor refrigerado M para un movimiento oscilante entre una posición cerrada en la que la puerta cubre la abertura frontal encerrada 11 en el armario 10 (puerta central en la figura 2), y una posición abierta para el acceso a la zona de exposición refrigerada 13 dentro del armario (puerta izquierda en la figura 2).

Haciendo referencia a las figuras 7 y 7A, la bisagra para el montaje de la puerta D se aloja durante el proceso de moldeo del marco mediante formando una abertura cilíndrica superior 38 que recibe un manguito o casquillo metálico 38a y una abertura cilíndrica inferior 39 que recibe un manguito o casquillo 39a. Tras completar el moldeo del marco F alrededor del subconjunto del cristal de vidrio, el casquillo superior 38a recibe preferiblemente una funda de plástico 38b (figura 9) donde se aloja de manera deslizante un pasador de bisagra superior 40 para un movimiento de giro libre de modo que este pasador de bisagra es libre de cualquier conexión fija al marco moldeado F. El casquillo 38a contiene un muelle de compresión 40a que empuja el pasador 40 para el movimiento vertical hacia fuera respecto al bastidor F de manera que el pasador se proyecta hacia arriba para alojarse en una abertura de una placa de montaje superior 40b unida por unos tornillos 40c a la carcasa de la puerta C del expositor M. Los tornillos 40c se alojan en unas ranuras alargadas 40e situadas en unas posiciones desplazadas en la placa de montaje superior 40b para permitir que la placa de montaje superior 40b se mueva lateralmente en el marco de la puerta. De esta manera, el eje de giro de la puerta D puede ajustarse para una alineación óptima dentro de la abertura de la carcasa.

El manguito o casquillo superior 38a para el pasador de bisagra superior 40 puede formar parte de un elemento de refuerzo superior 40g moldeado en el marco de la puerta para dar rigidez y reforzar el marco B en la zona de la conexión de montaje de la puerta superior. El elemento 40g también ofrece una parte auditiva (41a) para recibir un pivote giratorio 41b para conectar un extremo de una barra de apertura de sujeción 41 a la puerta. La barra de apertura de sujeción 41 limita el ángulo máximo de apertura de la puerta respecto al expositor, y funciona para mantener la puerta totalmente abierta cuando sea necesario (por ejemplo, para el almacenamiento del expositor).

Tal como se muestra en la figura 7A, el pasador de bisagra inferior 43 se dispone durante el proceso de moldeo del marco formando la abertura cilíndrica inferior 39 para el casquillo 39a y, después del proceso de moldeo, se aloja una funda de plástico 39h en el casquillo metálico como cojinete para el pasador de bisagra inferior 43 que es libre de una conexión fija al marco moldeado F. El casquillo inferior 39a puede sujetarse a un elemento de refuerzo inferior 43a para reforzar el bastidor F en el área de montaje de la puerta, donde se traslada el mayor peso de la puerta I) a la carcasa C. El extremo inferior 43b del pasador de bisagra se proyecta hacia fuera por debajo del marco F y es hexagonal (o con otra forma) para que tenga un ajuste no giratorio en una abertura complementaria 43c en una placa de soporte de la carcasa 43d atornillada en 43e a la carcasa C, véase la figura 9A. Por lo tanto, la puerta D girará en el pasador de bisagra inferior 43 a medida que se abre y se cierra mientras que el pasador de bisagra inferior queda estacionario respecto a la carcasa del armario C.

Las figuras 8 y 8A muestran un conjunto de barra de torsión 144 para cerrar automáticamente la puerta. El conjunto 144 queda alojado en la abertura vertical 39 en el marco de la puerta moldeado F. El conjunto 144 incluye un elemento de alojamiento de torsión superior 146 moldeado en el marco F, una barra de torsión 145 que tiene un extremo de gancho superior 145b alojado en el elemento de alojamiento 146 y un extremo inferior sujeto en un elemento de control de torsión 148, y una placa de soporte inferior 143 que tiene una abertura de trinquete dentada 143c en la misma. En esta realización, la abertura vertical 139 se crea con la funda 139a en el momento de moldear el marco de la puerta, como antes. Sin embargo, el elemento de alojamiento superior 146 está construido y dispuesto para recibir el extremo de gancho superior 145b de la barra de torsión con un ajuste deslizante en el conjunto final 144. Por lo tanto, el elemento de alojamiento 146 está configurado para proporcionar una sección tubular 146d con una abertura vertical 146a que tiene una sección extrema 146b para alojar el casquillo 139a y una abertura ampliada 146c de sección transversal rectangular en la cual se aloja el extremo de gancho 145b de manera fija (relativamente no giratoria) respecto a la puerta D per se. El elemento de alojamiento 146 también está formado con una sección lateral rígida solidaria 146e que se extiende lateralmente desde la sección tubular 146d para actuar como anclaje en el marco moldeado F.

El extremo de gancho 145b está curvado para facilitar la sujeción de la barra de torsión 145 evitando que gire alrededor de su eje en el extremo superior dentro del marco F. Al curvarse la barra 145 hacia atrás sobre sí misma, la anchura efectiva de la barra es el doble en el extremo de gancho 145b. Los dos puntos de contacto del extremo de gancho 145b que se acoplan a las paredes del elemento de alojamiento 146 dentro de la abertura ampliada 146c quedan separados para una palanca mecánica adicional para resistir el giro alrededor del eje de la barra de torsión

145. Aunque se muestra el doblado de la barra de torsión 145 para formar el extremo de gancho 145b, puede lograrse el mismo efecto formando inicialmente la barra con una parte superior plana o más ancha (no mostrado). Por ejemplo, el extremo superior de la barra 145 (por lo menos la parte alojada en la abertura ampliada 146c) podría ser plano.

El elemento de alojamiento 146 está diseñado para un uso universal con puertas a derechas o a izquierdas y tiene un doble extremo con una banda central 146f que se extiende a través de la sección lateral 146e y por el centro de la sección tubular 146d intermedio de los extremos (146b). Por lo tanto, el elemento de alojamiento del anclaje 146 puede orientarse para la sección lateral 146e para extenderse en cualquier dirección. La sección lateral 146e se construye con una serie de cavidades o rebajes 146g definidos por unas bandas o nervios separados 146h para recibir una masa de material de molde y trabajar con las fuerzas sobre el elemento de alojamiento para prevenir el debilitamiento o destrucción del marco moldeado, como la ejercida por la barra de torsión 145 durante la apertura y el cierre de la puerta D a través de un uso continuo durante largos períodos de tiempo.

El elemento de control de torsión 148 en el extremo inferior de la barra de torsión 145 tiene un trinquete de dientes de sierra 148a con típicos bordes de bloqueo verticales 148b y unas superficies de leva inclinadas 148c. Una tuerca hexagonal 148d o similar es solidaria o queda bloqueada al trinquete 148a para un pretensado selectivo del par de cierre automático aplicado a la puerta. Más específicamente, antes de la inserción del trinquete 148a en la abertura 143c de la placa de soporte inferior 143d, la tuerca 148d gira para girar la barra de torsión 145 en el casquillo 39a. El trinquete 148a se inserta entonces en la abertura 143c, con los dientes del trinquete engranados en los dientes de la abertura para sujetar la barra de torsión 145 en una configuración pretensada.

Por lo tanto, se apreciará que la puerta moldeada D puede eliminar los marcos metálicos y proporciona un mejor aislamiento y unas propiedades térmicas en el cierre de la zona de producto de baja temperatura 13. Con el fin de mantener a los paneles de puerta sin condensación exterior y/o para eliminar la condensación interior después de que se ha abierto la puerta, uno de los paneles de puerta y la superficie interior del panel exterior 19 puede calentarse mediante la aplicación de un potencial eléctrico a través de una película eléctricamente conductora transparente en la superficie interior. Alternativamente, solamente se calienta la superficie 17a interior del panel interior 17 y, por lo tanto, la película eléctricamente conductora se aplica a la superficie (17a). Además, el espacio entre paneles adyacentes puede llenarse con un gas seco, tal como argón o criptón, que tiene una baja conductividad térmica. La mayor resistencia térmica de esa disposición puede reducir el problema de la condensación externa. De este modo, la superficie calentada se desplazaba al panel interior, donde todavía se requería para despejar la puerta. También se creía que esa realización era energéticamente más eficiente ya que solamente se requiere la mitad de energía para despejar la puerta en un tiempo comercialmente aceptable.

La puerta vertical D de esta realización puede tener calefacción eléctrica aplicada a la misma o no, pero consigue unos niveles de rendimiento comercialmente aceptables utilizando un revestimiento anti-empañamiento (descrito en más detalle a continuación). El revestimiento puede aplicarse a cualquier parte de los paneles 17,18,19, y puede aplicarse a otras partes interiores del frigorífico, por ejemplo, estantes o espejos. Típicamente, el revestimiento se aplica en la superficie más interior 17b del panel interior 17 frente a la zona de producto 13. Los revestimientos anti-empañamiento pueden utilizarse en combinación con vidrios o revestimientos de baja emisividad (baja E). No se requiere, sin embargo, el uso de vidrio o revestimientos de baja E sobre los paneles. En las puertas puede utilizarse una variedad de técnicas de aplicación que son bien conocidas en la técnica, algunas de las cuales se describen a continuación.

De nuevo, los revestimientos anti-empañamiento que se describen aquí son compatibles con cualquier unidad de refrigeración que tenga vidrio, plástico o substratos similares, especialmente si esos substratos son sustancialmente transparentes. Los revestimientos anti-empañamiento funcionan particularmente bien, sin embargo, cuando se utilizan junto con uno o más otros paneles (por ejemplo 18 y 19) realizados por lo menos parcialmente en vidrio de baja E, o que lo comprenden, o recubiertos con un revestimiento de baja E. El vidrio de baja E puede seleccionarse para que se cumplan dos criterios principales: 1) una alta capacidad de reflexión respecto al espectro de infrarrojos (rechazando así el calor radiante invisible); y 2) una alta transmitancia de visibilidad (de modo que no dificulte o empañe la visibilidad a través del mismo). Los revestimientos de baja E son típicamente revestimientos de "interferencia" de aproximadamente un cuarto de longitud de onda con una tasa de emisividad entre "cero", que identifica un reflector de infrarrojos perfecto, y "uno", que sería el material menos reflectante e indeseable. Existe un gran número de estos materiales de revestimiento de vidrio que tienen propiedades variables de baja emisividad. Un vidrio de ventana transparente transmite una radiación de una longitud de onda entre 0,3 y 2,7 micras. Un 95% de la energía de la radiación de cuerpo negro está contenida dentro de este espectro. El espectro visible es de 0,4-0,7 micras. La radiación infrarroja es de 0,7 a 1000 micras. Por lo tanto, para reducir el aumento de calor radiante en un frigorífico, es deseable reflejar la radiación infrarroja no visible de 0,7 a 2,7 micras. La emisividad es la inversa de la reflectividad. Por lo tanto, un emisor perfecto tiene una emisividad de 1 y no refleja nada. Se entiende que el vidrio de baja E y el vidrio o plástico recubierto de baja E, tal como se utilizan aquí, se refiere a vidrios o plásticos que están diseñados para no emitir (por lo tanto, reflejar) radiación por encima de 0,7 micras. Esto puede lograrse

mediante la aplicación de un revestimiento delgado (típicamente 1/4 la longitud de onda deseada) a la superficie del vidrio o plástico. Más concretamente, los vidrios y plásticos de baja E tienden a poseer una emisividad espectral hemisférica sobre 0,7, y más particularmente de 0,7 a 2,7. Típicamente, se utilizan varias capas para reflejar un mayor porcentaje en el intervalo entre 0,7 y 2,7 micras. Las superficies o revestimientos de baja E pueden tener una transmitancia visible entre aproximadamente un 70% y aproximadamente un 90%.

Los expositores de temperatura baja y de temperatura normal se utilizan típicamente para el almacenamiento y exposición de productos alimenticios comercializados en un supermercado u otro almacén de alimentos que tiene una atmósfera ambiente de temperatura y humedad controlada. El ambiente de diseño de ASHRAE para la mejor zona de confort del comprador es de aproximadamente 24 °C BS (bulbo seco) con un 55% de HR (humedad relativa). Un expositor de baja temperatura (M) con una temperatura de zona de producto (13) de -21 °C resultará en una temperatura de la superficie de -18 °C en la superficie interior 17b del panel de la puerta interior 17. El gradiente resultante a través de la puerta al panel exterior 19 depende, en parte, del uso de vidrio de baja E y ambiente de la tienda, pero en el ejemplo anterior de 24 °C BS y 55% de HR, la superficie del panel exterior resultante (19a) tendrá una temperatura de aproximadamente entre 15 °C y 18 °C. Por lo tanto, se verá que hay una cierta transferencia de calor a través de la puerta D entre el ambiente de la tienda y la zona de producto frío 13 incluso cuando la puerta está cerrada y la zona 13 se encuentra protegida de la tienda. También, es claro que el calor y la humedad ambiente interfieren en la superficie de la placa interior fría 17b cuando un cliente abre la puerta, siendo el efecto inmediato que se tiende a producir condensación de agua (y empañamiento) en las superficies frías interiores de la puerta (y la carcasa adyacente a la zona de producto).

Generalmente, la puerta D tiene un revestimiento anti-empañamiento aplicado a la superficie expuesta orientada hacia adentro 17b del panel interior 17, lo que puede obviar la necesidad de cualquier calentamiento eléctrico de cualquier panel de vidrio. Los revestimientos o películas hidrófilos pueden actuar para aumentar la energía superficial del sustrato, provocando de esta manera que el agua condense en la lámina en la superficie (al contrario de la formación de gotas). Por lo tanto, la condensación de humedad que se produce en esta superficie del panel interior fría expuesta 17b cuando se abre la puerta D, presenta un fenómeno claro transparente a diferencia de un empañamiento que dificulta la visión, y rápidamente se despeja. Ejemplos típicos de revestimientos hidrófilos anti-empañamiento (que pueden diferir de los revestimientos que tienen una superficie hidrófoba y un interior hidrófilo que se describen a continuación) son películas de poliéster hidrófilas y revestimientos pirólicos de dióxido de titanio hidrófilos para vidrio que están compuestos y se aplican para cumplir ciertos criterios de rendimiento favorable en comparación con puertas típicas calentadas.

Tal como se ha indicado, es deseable que los revestimientos que se describen aquí produzcan un resultado substancialmente libre de empañamiento en la superficie del vidrio interior 17b durante los períodos de apertura de la puerta de la mayoría de compradores, y esta eficacia se mejora mediante el uso de un vidrio de baja E 85, en particular para los paneles medios y exteriores 18 y 19. Los períodos de apertura de la puerta pueden oscilar entre un segundo o dos y varios minutos o más largos. Aunque el uso de dos revestimientos de baja E se describe sobre la superficie 19b (#2) del panel exterior y la superficie 18b (#4) del panel medio, se entenderá que los dos revestimientos de baja E pueden aplicarse a las superficies 2 y 5 o las superficies 3 y 5 con igual efectividad. Además, en casos en los que el expositor M se encuentra en entornos ambiente de mayor humedad, habrá una mayor condensación de humedad en la superficie de la película, en el caso de los revestimientos hidrófilos, se difundirá en láminas o se extenderá uniformemente y convertirá en una capa de humedad transparente sin empañamiento debido a la elevada afinidad de los materiales hidrófilos para el vapor de agua. Dicha capa de humedad será atraída hacia el interior más frío del expositor y será absorbida o evaporada rápidamente y de manera uniforme en la misma.

Típicamente, los materiales hidrófilos de la invención producen un revestimiento impermeable duro y liso a través de una unión molecular en su superficie de contacto con el panel de vidrio 17. Es deseable una dureza de aproximadamente 2 a 8 H (dureza lápiz). Las películas hidrófilas disminuyen el punto de congelación de esa superficie para evitar la congelación.

Además de los revestimientos hidrófilos, puede utilizarse también una amplia variedad de revestimientos altamente resistentes a los arañazos que tengan una superficie hidrófoba y un interior hidrófilo para inhibir el empañamiento en el sustrato del refrigerador o expositor. Estos revestimientos pueden aplicarse de una manera similar a como se ha descrito anteriormente para inhibir el empañamiento, optimizando de este modo la visibilidad para la comercialización de alimentos congelados. Por ejemplo, pueden utilizarse composiciones de poliuretano. Las composiciones de poliuretano de la presente invención pueden ser anti-empañamiento y repelentes al agua, y pueden mantener unas excelentes propiedades de resistencia a la abrasión, claridad, y adhesivas en la mayoría de plásticos y vidrio. Una capa hidrófila de la composición posee una superficie repelente del agua debido a las combinaciones de materiales singulares expuestas en la invención. Las propiedades hidrófilas y de repelencia al agua generalmente se consiguen sin la adición de surfactantes que impiden el empañamiento o requieren extensores de cadena. Esto hace que la composición anti-empañamiento sea superior a otros materiales en

propiedades anti-empañamiento. El sistema de composición puede incluir uno o más de lo siguiente: un prepolímero de isocianato que tiene grupos de isocianato bloqueado reactivos o un isocianato bloqueado, un poliol soluble en agua o dispersable en agua, cualquier disolvente orgánico compatible o agua (y un emulsionante, si es a base de agua), cualquier catalizador requerido, y aditivos reológicos. La invención puede ponerse en un estado libre de disolventes con el fin de producir una película, o una composición de moldeo por fundición.

Los revestimientos, que son el resultado del curado de mezclas que se han aplicado a un sustrato, tienden a presentar unas propiedades permanentes de anti-empañamiento y permanecer lo suficientemente duros para utilizarse en situaciones diarias requeridas en aplicaciones tales como puertas de frigoríficos, estantes y espejos dentro un frigorífico, otras partes interiores de un refrigerador, lentes ópticas, gafas, protecciones, gafas de sol, parabrisas, techos solares, estantes, espejos, etc. Estos revestimientos funcionan particularmente bien cuando se utilizan en combinación con el vidrio de baja E descrito anteriormente, en particular, en una aplicación de un expositor. Combinando una superficie porosa, hidrófoba con una base de polímero hidrófilo, es posible obtener una composición que presenta unas excelentes características anti-empañamiento y de dureza superficial.

Las propiedades de dureza y adhesivas de la composición también pueden mejorarse significativamente con el fin de adaptar los revestimientos a sustratos especialmente difíciles. Las propiedades hidrófilas (anti-empañamiento) también pueden variarse para adaptarse al uso previsto del producto final. Las composiciones líquidas libres de disolventes que pueden utilizarse como revestimientos o en la fundición de elementos moldeados, se encuentran igualmente dentro del alcance de la invención. Las propiedades deseadas de los revestimientos se analizan con más detalle a continuación.

La composición polimérica presenta excelentes propiedades de dureza superficial y de repelencia al agua sin necesidad de extensores de cadena o materiales surfactantes para proporcionar el equilibrio deseado de propiedades físicas y de no empañamiento. Aunque la mayoría de las mezclas no emplean surfactantes o extensores de cadena, en algunos casos pueden utilizarse surfactantes y extensores de cadena. En consecuencia, muchos de los revestimientos descritos aquí son "sustancialmente libres" de extensores de cadena o materiales surfactantes. En este caso, "sustancialmente libre" significa que tiene menos de aproximadamente un 3%, más particularmente menos de aproximadamente un 1%, y típicamente más de entre un 0,5% y un 0% de extensor de cadena o surfactante. La naturaleza hidrofóbica de la superficie reduce la presencia de agua depositada en la superficie. Cualquier cantidad de agua que se deposite sobre la misma puede ser por lo menos parcialmente absorbida a través de las capas de superficie porosa y absorbida al interior hidrófilo del revestimiento. Esta combinación de propiedades hidrófilas e hidrófobas proporciona una superficie anti-empañamiento y resistente a los arañazos muy efectiva.

El sistema de composición típicamente comprende un prepolímero de isocianato con grupos de isocianato reactivos o un isocianato bloqueado, y un poliol soluble en agua o dispersable en agua. El sistema puede comprender, además, aunque no es necesario, disolventes orgánicos apropiados o agua, emulsionantes, y coalescentes, catalizadores, y aditivos de pintura (típicamente, a niveles por debajo de un 1% en peso). La reacción del isocianato y el poliol forma una composición de poliuretano en parte hidrófila y en parte hidrófoba cuando reaccionan y curan en condiciones particulares. Variando el tipo de isocianato, el tipo y el peso molecular del poliol, el porcentaje de sólidos del material y el catalizador, puede variarse la dureza, la resistencia al empañamiento, la eficacia, y otras propiedades físicas y químicas.

Más específicamente, el revestimiento puede ser el producto de la reacción, normalmente bajo calor, de un prepolímero de isocianato y un polialquilenglicol. Los aditivos de isocianato y prepolímeros de acuerdo con la invención incluyen diisocianatos cíclicos o alifáticos bloqueados. Los polímeros de polialquilenglicol que pueden utilizarse incluyen dioles, variantes multifuncionales tales como tri- y tetrahidroxi glicoles, copolímeros de óxido de etileno ramificado/propilenglicol y polímeros en bloque de los anteriores. Los catalizadores pueden incluir los materiales organometálicos comunes utilizados normalmente para producir sustancias de poliuretano. Específicamente, puede utilizarse dibutil dilaurato de estaño como catalizador aceptable. Otras adiciones incluyen disolventes, y aditivos reológicos. La inclusión de sustancias catalíticas depende de la elección de la funcionalidad polimérica y el programa de curado previsto. Por lo tanto, algunos materiales funcionan bien sin los iniciadores de poliuretano habituales.

Estos materiales se describen en más detalle a continuación.

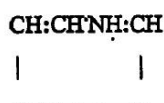
Isocianatos

Típicamente, los prepolímeros de isocianato utilizados para preparar los revestimientos contienen 2 ó 3 grupos isocianato, aunque ciertamente son aceptables más grupos. Ejemplos de sistemas de isocianato incluyen un biuret o un isocianurato de un diisocianato, triisocianato o poliisocianato. Los siguientes son prepolímeros de diisocianatos típicos que pueden utilizarse: diisocianato de hexametileno, diisocianato de diisoforona, y diisocianato de tolueno.

También pueden utilizarse isocianatos bloqueados con el fin de tratar las limitaciones de ingredientes y problemas de estabilidad.

Las mezclas que tienen los poliisocianatos bloqueados pueden aplicarse mediante cualquiera de las técnicas de aplicación descritas aquí. Típicamente, las mezclas que tienen los poliisocianatos bloqueados se curan o se calientan después de haber sido aplicadas a un sustrato de plástico o de vidrio. Durante el calentamiento, los poliisocianatos bloqueados se disocian de manera que los grupos isocianato quedan disponibles para reaccionar con los grupos activos de los polioles (descrito con mayor detalle a continuación), lo que da lugar a una reticulación y endurecimiento sustancial del revestimiento. Los isocianatos bloqueados son isocianatos en los que por lo menos un grupo isocianato ha reaccionado con un agente protector o de bloqueo para formar un derivado que se disociará al calentarse para eliminar el agente de protección o de bloqueo y liberar el grupo isocianato reactivo.

Ejemplos de agentes de bloqueo para poliisocianatos incluyen alcoholes alifáticos, ciclo-alifáticos o aralquil monohídricos, hidroxilaminas y cetoximas. Otros ejemplos de funcionalidades agentes de bloqueo aplicables incluyen las siguientes: oximas (compuestos que contienen el radical $-CH (:N'OH)$), pirazoles, fenoles y caprolactamas. Pirazoles típicos son anillos de 4 miembros que tienen la siguiente fórmula:

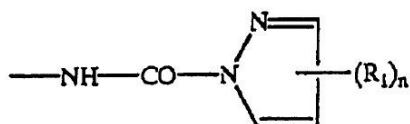


Los isocianatos bloqueados y combinaciones de los anteriores también producen formulaciones eficaces.

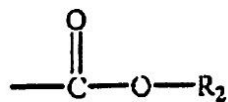
La mayoría de estos poliisocianatos bloqueados tienden a disociarse a temperaturas entre aproximadamente 90 °C y aproximadamente 180 °C (160 °C). Otros poliisocianatos bloqueados, sin embargo, pueden disociarse a temperaturas más bajas, especialmente cuando se utilizan en compañía de un catalizador. Por ejemplo, la temperatura a la que debe calentarse el artículo recubierto, en general, puede caer a aproximadamente 100 a 140 °C cuando se utilizan los poliisocianatos que se describen a continuación. La presencia de un catalizador puede aumentar la velocidad de reacción entre el poliisocianato liberado y el grupo hidroxilo activo del poliol. Ejemplos de poliisocianatos bloqueados que tienen una temperatura de disociación inferior incluyen compuestos que tienen las siguientes fórmulas:



en la que R es un residuo cicloalifático, heterocíclico, m valente alifático, o aromático y cada Y, que puede ser igual o diferente, es



donde R_1 es, o, cuando n es mayor que 1, cada R_1 , que puede ser el mismo o diferente, es un grupo alquilo, alquenilo, aralquilo, carbamilo N-sustituido, fenilo, NO_2 , Halógeno o



donde R_2 es un grupo alquilo $C_1 - C_4$,

n es 0, 1, 2, o 3

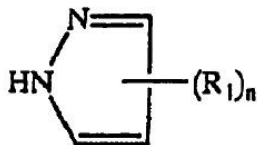
y m es un número entero > 1, preferiblemente 2-6.

Cuando R_1 representa un grupo alquilo o alquenilo que puede contener hasta 4 átomos de carbono, R_1 también puede ser un grupo aralquilo, en el que la parte arilo puede ser fenilo y la parte alquilo puede contener de 1 a 4 átomos de carbono. Cuando R_1 es un halógeno, puede ser típicamente cloro o bromo.

El poliisocianato bloqueado de la fórmula A se forma mezclando el poliisocianato

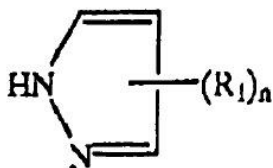


con una cantidad suficiente de un pirazol de la fórmula:



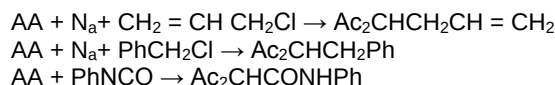
de manera que el producto de reacción no contiene sustancialmente grupos isocianato libres y es una urea de fórmula L. Esta reacción es exotérmica y, puesto que el producto de reacción se disociará si la temperatura se eleva suficientemente, puede ser necesario un enfriamiento para mantener baja la temperatura de la mezcla de reacción, preferiblemente a 80 °C o menos.

Otros agentes de bloqueo utilizados en la presente invención pueden ser pirazoles de la fórmula:



donde R_1 y n son como se ha definido anteriormente. Ejemplos de los pirazoles incluyen 3,5-dimetilpirazol, 3-metilpirazol, 4-nitro-3,5-dimetilpirazol y 4-bromo-3,5-dimetilpirazol, pero no se limitan a éstos.

Algunos de estos pirazoles pueden realizarse mediante la conversión de acetil-acetona (AA) en un derivado que reaccionará con hidrazina para dar el pirazol deseado tal como se muestra a continuación:



El poliisocianato que se bloquea puede ser cualquier poliisocianato orgánico adecuado para la reticulación de compuestos que contienen hidrógeno activo, por ejemplo, los enumerados anteriormente, así como compuestos alifáticos que incluyen poliisocianatos aromáticos alifáticos cicloalifáticos, aromáticos, heterocíclicos, y mixtos que contienen 2, 3 o más grupos isocianato. El grupo R normalmente será un grupo hidrocarburo, pero la sustitución, por ejemplo, por grupos alcoxi es posible.

Otros isocianatos bloqueados pueden incluir diisocianato de hexametileno, diisocianato de tolueno, diisocianato de difenilmetano, diisocianato de bis (metilciclohexilo), diisocianato de oxima de hexametileno bloqueado, diisocianato de tolueno bloqueado de malonato de dietilo, pero no deberían limitarse a éstos. El isocianato puede ser también un biurato, por ejemplo, que definido como la reacción parcial de un poliisocianato con componentes hidroxilo o amino para aumentar los grupos isocianato terminales. También pueden utilizarse todos los isocianatos mencionados como nombres comerciales Desmodur, incluyendo, Desmodur 75, que es un diisocianato de hexametileno.

Otros compuestos de isocianato pueden ser, por ejemplo, diisocianato de etileno, diisocianato de propileno, diisocianato de tetrametileno, diisocianato de decametileno, diisocianato de dodecametileno, diisocianato de 2,4,4-trimetilhexametileno-1,6, diisocianato de fenileno, diisocianato de tolileno o naftileno, 4,4'- metilen-bis (fenil isocianato), 4,4'-etilen-bis (fenil isocianato), ω , ω' -diisocianato-1,3-dimetil benceno, ω , ω' -diisocianato-1,3-dimetilciclohexano, 1-metil-2,4-diisocianato ciclohexano, 4,4'-metilen-bis (ciclohexil isocianato), 3-isocianato-metil-3,5,5-trimetil ciclohexil isocianato, dímero de ácido-diisocianato, ω , ω' -diisocianato-dietil benceno, ω , ω' -diisocianato dimetil ciclohexi benceno, ω , ω' -diisocianato dimetil tolueno, ω , ω' -diisocianato-dietil tolueno, ácido fumárico-bis (etil 2-isocianato) éste o trifenilmetano-triisocianato, 1,4 bis- (2-isocianato prop-2-il) benceno, 1,3-bis- (2-isocianato prop-2-il) benceno.

Estos isocianatos están comercialmente disponibles de fabricantes y distribuidores tales como DuPont, Dow, Cytec, PPG, Crompton, Bayer, y Baxenden. Típicamente, los isocianatos que se utilizan tienen bajos pesos moleculares, por ejemplo, diisocianato de hexametileno y diisocianato de tolueno, con el fin de maximizar el efecto anti-empañamiento disponible.

Pueden utilizarse también poliisocianatos obtenidos por reacción de una cantidad en exceso del isocianato con a) agua, b) un poliol de peso molecular inferior (por ejemplo, p. m. <300) o c) un poliol de peso molecular medio, por

ejemplo, un poliol de más de 300 y menos de 8000 p. m., por ejemplo, sacarosa, o por la reacción del isocianato consigo mismo para dar un isocianurato. El poliol de peso molecular inferior comprende, por ejemplo, etilenglicol, propilenglicol, 1,3-butilenglicol, neopentilglicol, 2,2,4-trimetil-1,3-pentano diol, hexametilén glicol, ciclohexano dimetanol, bisfenol A hidrogenado, trimetilol propano, trimetiloletano, 1,2,6-hexano triol, glicerina, sorbitol o pentaeritritol, y combinaciones de los mismos.

Poliolios

Los polioliolios típicos utilizados en combinación con la invención tienen un peso molecular de por lo menos aproximadamente 90 y, más particularmente, por lo menos aproximadamente 600, y más típicamente por lo menos aproximadamente 800. El peso molecular de los polioliolios generalmente será menor de aproximadamente 30000, más particularmente menos de aproximadamente 12000, incluso más particularmente menos de aproximadamente 4000, y típicamente por debajo de 1500. Los polioliolios utilizados en combinación con la invención pueden ser lineales, ramificados o cíclicos.

Ejemplos de algunos de los muchos polioliolios posibles incluyen polialquilenglicoles, tales como polietilenglicoles (PEGs), y polipropilenglicoles (PPGs). Una fórmula general para los polialquilenglicoles es como sigue: $H(OR)_nOH$, donde R es un grupo alquilo y $n > 10$. Una fórmula general para los polietilenglicoles es $H(OCH_2CH_2)_nOH$, donde n es > 2 . Una fórmula general para el polipropilenglicol es $H(OCH_2CH_2CH_2)_nOH$, donde n es > 2 . Típicamente, los polioliolios son solubles o dispersables en agua. Pueden utilizarse polímeros en bloque de polialquilenglicoles y, más particularmente, polímeros en bloque de polietilenglicol y polipropilén glicoles. Aún más particularmente, puede utilizarse comúnmente polietileno-90 o polietileno-180. Pueden emplearse también polioxietilén glicoles.

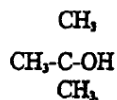
Aunque puede utilizarse una muy amplia variedad de polioliolios, el sistema típico empleará por lo menos uno de polialquilenglicoles, trioles solubles en agua, óxido de etileno ramificado tetrahidroxi-funcional/copolímeros de propilén glicol, polímeros en bloque de los mismos, y combinaciones de los mismos. Otras variaciones incluyen trioles soluble en agua o polímeros de glicerina y otros compuestos de polihidroxilo ramificados multifuncionales tales como copolímero tetrahidroxi funcional de óxido de etileno y propilenglicol, y/o combinaciones de polímeros de bloque de cualquiera de los anteriores. Puede utilizarse también copolímeros tetrahidroxi funcional ramificados/de óxido de etileno/propilén glicol.

Catalizadores

Pueden emplearse o no catalizadores en combinación con las mezclas y revestimientos de la presente invención. Si se utilizan, puede emplearse una amplia variedad de catalizadores que son conocidos en la técnica. Por ejemplo, pueden utilizarse catalizadores tales como dibutil dilaurato de estaño o trietilendiamina. Además, otros catalizadores que pueden utilizarse incluyen los siguientes: aminas tales como tetrametilbutanodiamina; azinas tales como 1,4 diaza (2,2,2) biciclooctano; y otros compuestos orgánicos de estaño tales como octoato de estaño, pero no se limitan a éstos. Estos catalizadores pueden facilitar la reacción y pueden utilizarse para completar el curado de la mezcla. Más particularmente, los catalizadores pueden ser eficaces, durante el calentamiento, para facilitar la disociación de los poliisocianatos bloqueados de manera que los grupos isocianato se vuelven disponibles para reaccionar con los grupos activos de los polioliolios, dando lugar, de este modo, a una reticulación y un endurecimiento sustancial del revestimiento.

Disolventes

Las mezclas de la presente invención pueden comprender o no por lo menos un disolvente. Puede utilizarse una amplia variedad de disolventes, y lo comprenderán los expertos en la materia. Por ejemplo, puede utilizarse alcohol butílico terciario, tal como se muestra a continuación:



Otros disolventes que pueden utilizarse incluyen alcohol de diacetona, alcohol primario y secundario. Un disolvente no polar que puede utilizarse es el xileno, aunque los disolventes polares tienden a trabajar mejor.

En el caso de revestimientos utilizando isocianatos reactivos, se emplean disolventes no reactivos, tales como alcohol butílico terciario, alcohol de diacetona, isoforona, glicol éter EB (2-butoxi etanol), y similares. En estos sistemas, la mayor parte de la mezcla de disolventes se compone de disolventes polares sin alcoholes primarios o secundarios. Cantidades más pequeñas de compuestos alifáticos, aromáticos y otros disolventes no polares pueden completar entonces el resto, si se desea.

Los sistemas pueden prepararse libres de disolventes. Esta forma de la invención puede utilizarse para producir una película, objetos fundidos/moldeados, y materiales coextruidos. Utilizando procedimientos bien conocidos en la industria, es posible, por lo tanto, la producción de películas delgadas, láminas sólidas, y formas monolíticas, (es decir, lentes, objetos tridimensionales, etc.).

En los sistemas que utilizan isocianatos bloqueados, son aplicables la mayoría de los disolventes. Cualquiera de los diversos disolventes que incluyen alcoholes, cetonas, compuestos aromáticos y alifáticos pueden utilizarse dependiendo del sustrato y/o la aplicación específica y ambientes de curado.

Agentes reológicos

Las mezclas y revestimientos de la presente invención pueden comprender también aditivos reológicos. Pueden añadirse agentes reológicos para aumentar el grosor de película sin aumentar los sólidos, para estabilizar los revestimientos, controlar el deslizamiento, dificultades de flujo y/o nivelación. Ejemplos de agentes reológicos incluyen etil celulosa, metil celulosa, espesantes PUR asociativos, agentes contra daños, y combinaciones de los mismos, pero no se limitan a éstos. Ejemplos pueden incluir DC 28 distribuido por Dow Corning, o L-7602 y L-7608 obtenidos de Crompton de Pittsburgh, PA, algunos de los cuales son agentes de flujo/nivel de silicona de poliéter.

La mezcla

Típicamente, las mezclas de la presente invención comprenden lo siguiente:

Poliol	Entre aproximadamente un 10,0% y aproximadamente un 85,0% en peso;
Isocianato	Entre aproximadamente un 15,0% y aproximadamente un 90,0% en peso;
Catalizador	Entre aproximadamente un 0,0% y aproximadamente un 2,0% en peso;
Solvente	Entre aproximadamente un 0,0% y aproximadamente un 95,0% en peso; y
Agente reológico	Entre aproximadamente un 0,0% y aproximadamente 2,0% en peso.

Estos componentes se pesan utilizando técnicas que generalmente son conocidas en la técnica. Algunos o todos los componentes se mezclan entonces utilizando mezcla simple, mezclado, homogeneización, o una combinación de los mismos con el fin de formar la mezcla. Esta mezcla inicial se realiza típicamente en condiciones ambiente, es decir, temperaturas y presiones ambiente. Cada una de estas técnicas de mezcla es bien conocida en la técnica.

Las mezclas pueden aplicarse entonces a una variedad de sustratos utilizando una variedad de técnicas que son bien conocidas en la técnica. Por ejemplo, las mezclas descritas aquí pueden aplicarse directa o indirectamente a vidrio y plástico. En otras palabras, entre la mezcla (y, posteriormente, el revestimiento) y el sustrato de vidrio o de plástico pueden existir uno o más sustratos, revestimientos, capas u otras sustancias. Tal como se utiliza aquí, "aplicar una mezcla a un sustrato", "un sustrato que tiene un revestimiento" sobre el mismo o un "sustrato que tiene un revestimiento o por lo menos una parte del mismo" puede significar que entre los mismos existe uno o más sustratos, revestimientos, capas u otras sustancias salvo que se especifique lo contrario. Por ejemplo, las mezclas o revestimientos que se describen aquí pueden aplicarse a una película de plástico (por ejemplo, un adhesivo acrílico), en el que la película de plástico se une al sustrato de vidrio o de plástico. Además, las mezclas o revestimientos pueden aplicarse a una película de plástico o sustrato de baja E. En cuanto al vidrio, la dureza, capacidad de tinción, la repelencia al agua, y la hidrofilia son propiedades a considerar al elegir el vidrio. En los plásticos, las propiedades a considerar son la dureza, la capacidad de tinción utilizando tinte caliente a 90 °C, la repelencia al agua, la hidrofiliencia, la flexibilidad, la formabilidad térmica utilizando calor y/o presión, y la adherencia. Ejemplos de posibles sustratos de plástico incluyen policarbonato, carbonatos de alilo diglicol o copolímeros de los mismos, acrílico, acrílicos, uretanos, polisulfona, poliarilato, PETG, PET, poliolefinas, y combinaciones de los mismos, pero no se limitan a éstos. La selección de los componentes de base puede ser importante. Por ejemplo, la selección de una base de poliuretano alifático contribuye a una buena resistencia a las condiciones climáticas adversas y los rayos de envejecimiento solar/ultravioleta. Una vez más, el uso de las superficies y revestimientos de baja E mencionados anteriormente produce resultados superiores.

Las mezclas pueden aplicarse a estos sustratos utilizando una variedad de técnicas que son bien conocidas en la técnica. Por ejemplo, las mezclas pueden pulverizarse sobre el sustrato utilizando aplicaciones de pulverización de alta presión. Además, el sustrato puede sumergirse en la mezcla. Pueden utilizarse también técnicas de flujo, centrifugado, cortina, y cuchilla.

Posteriormente, después de que aplicar la mezcla al sustrato, la mezcla se expone a condiciones ambientales. Típicamente, la exposición será durante más de un minuto aproximadamente y, más particularmente, mayor de aproximadamente 10 minutos. La exposición a condiciones ambientales después de la aplicación es generalmente menor de aproximadamente 60 minutos y, más particularmente, menos de aproximadamente 40 minutos. Las

mezclas se exponen generalmente a condiciones ambientales con el fin de permitir que cualquiera de los disolventes de la mezcla se evapore.

A continuación, se cura la mezcla. Típicamente, la mezcla se cura por lo menos brevemente a una temperatura que es mayor de 80 °C, más particularmente mayor de 100 °C, e incluso más particularmente mayor de 125 °C. El curado se realiza generalmente a temperaturas que son menos de aproximadamente 180 °C, más particularmente menos de aproximadamente 135 °C, e incluso más particularmente menos de aproximadamente 125 °C. Los tiempos de curado puede variar. Típicamente, la mezcla se cura durante por lo menos aproximadamente 10 minutos, más particularmente por lo menos aproximadamente 20 minutos, e incluso más particularmente por lo menos aproximadamente 40 minutos. Los tiempos de curado son generalmente menos de aproximadamente 60 minutos y, más particularmente, menos de unos 40 minutos. En general, la temperatura y el tiempo de curado dependerán del punto de fusión del sustrato, así como los tipos y pesos moleculares del isocianato, polioli, agente de bloqueo que se utilicen. El uso previsto de la pieza también puede dictar el tiempo y la temperatura de curado. De nuevo, si se utiliza un isocianato bloqueado, el tiempo y la temperatura de curado debe ser suficiente para permitir que el bloqueador se disocie, permitiendo de este modo que el grupo isocianato reaccione con los grupos hidroxilo y reticulen. En general, las mezclas que se aplican a los sustratos son el resultado de por lo menos uno de los isocianatos de pre-polímeros que reaccionan por lo menos parcialmente con por lo menos uno de los polioles. La mezcla resultante, en consecuencia, comprende típicamente un poliuretano reticulado.

La alteración de la cantidad de componentes individuales, es decir, proporciones de disolvente, polioles, isocianatos, etc. tiene como resultado unos productos que presentan unas propiedades funcionales variables. Los revestimientos y composiciones de la presente invención pueden poseer una variedad de propiedades químicas y físicas y funcionalidades.

El revestimiento curado resultante es en parte hidrófobo y en parte hidrófilo. Más particularmente, la superficie es sustancialmente hidrófoba, mientras que el interior es sustancialmente hidrófilo. Mediante la combinación de una superficie porosa, hidrófoba con un polímero de base hidrófilo, es posible obtener una composición que posee unas excelentes características de anti-empañamiento y dureza superficial. El revestimiento de polímero absorbente de la invención posee una superficie repelente al agua debido a las combinaciones de materiales únicos establecidos en la aplicación. Esta superficie hidrófoba puede conseguirse, mientras se mantiene una capa de núcleo hidrófilo, sustancialmente excluyendo surfactantes y utilizando polioles de mayor peso molecular tal como se describe aquí. Un aumento del peso molecular de los polioles tiende a producir cada vez más poliuretanos no polares después de la reacción con los isocianatos mencionados anteriormente. Estos poliuretanos de mayor peso molecular contribuyen a la repelencia al agua de los revestimientos.

En términos de hidrofobicidad, el agua puede quitar parte del revestimiento cuando se aplica a un sustrato. En realidad, parte del agua es repelida. Las superficies de estos revestimientos particulares generalmente no tienden a formar láminas y generalmente no tienden mojarse por el agua. Esto se debe a la tensión superficial del revestimiento, lo que corrobora la repelencia del agua o la hidrofobicidad de los revestimientos. Típicamente, la tensión superficial de la superficie de los revestimientos será mayor de aproximadamente 15 dinas/cm, más particularmente, mayor de aproximadamente 20 dinas/cm, e incluso más particularmente, mayor de aproximadamente 25 dinas/cm. La tensión superficial es típicamente menor de aproximadamente 60 dinas/cm, aunque la tensión superficial puede ser menor de aproximadamente 50 dinas/cm, o incluso menor de aproximadamente 45 dinas/cm. La tensión superficial de los revestimientos fue evaluada de acuerdo con el Método de la Placa de Wilhelmy, que es bien conocido o fácilmente determinable por los expertos en la materia.

Los revestimientos curados de la presente invención, que son productos de la reacción de polioles que tienen pesos moleculares de menos de aproximadamente 600 (véase el Ejemplo 1 más adelante), pueden tender a presentar una tensión superficial entre aproximadamente 56 y aproximadamente 61 dinas/cm. Los poliuretanos formados por polioles que tienen pesos moleculares de aproximadamente 600-800 (véase el Ejemplo 6), de aproximadamente 800-1500 (véase el Ejemplo 4), de aproximadamente 1500-4600 (véase el Ejemplo 3), e incluso aproximadamente 12000 tienden a presentar unas tensiones superficiales de aproximadamente 50-57 dinas/cm, de aproximadamente 27-38 dinas/cm, de aproximadamente 23-25 cm dinas/cm y de aproximadamente 21 dinas/cm, respectivamente. Cuanto menor sea la medición en términos de dinas/cm, más hidrófoba es la superficie. En otras palabras, la baja tensión superficial significa que el agua, en realidad, es repelida (es decir, se cubre de gotas), en lugar formar láminas o absorberse. En consecuencia, mediante el uso de polioles que tienen mayores pesos moleculares, los poliuretanos resultantes presentan tendencias más hidrófobas, por lo menos en la superficie.

Tal como se ha descrito anteriormente, sin embargo, los revestimientos descritos aquí también tienen una parte interior hidrófila. La hidrofilia puede medirse de acuerdo con el aumento que experimentan los revestimientos tras una inmersión acuosa. Más específicamente, la "hidrofilicidad" es una medida del aumento en porcentaje en peso que experimenta un revestimiento que se ha sumergido completamente en un medio acuoso durante 96 horas a aproximadamente entre 20 y 25 °C. En otras palabras, durante este período, el revestimiento tenderá a atraer una

cierta cantidad de agua. La diferencia entre el peso del revestimiento después de haber sido sumergido y el peso del revestimiento antes de la inmersión, expresado como un porcentaje del aumento de peso (en comparación con el peso del revestimiento no sumergido) mide la hidrofiliidad del revestimiento. En otras palabras, la diferencia entre la masa del revestimiento mojado y el revestimiento seco mide la hidrofiliidad de los revestimientos. Típicamente, los

Tal como se muestra con mayor detalle a continuación en los Ejemplos, los poliuretanos realizados de polioles que tienen un peso molecular de aproximadamente 400 (véase el Ejemplo 1) pueden experimentar un aumento de peso de aproximadamente un 140% cuando se exponen a las condiciones que se han descrito anteriormente. Los poliuretanos realizados de polioles que tienen pesos moleculares de aproximadamente 800-1500 (véase el Ejemplo 2) experimentan un aumento de peso de entre aproximadamente un 75 y aproximadamente un 105%, mientras que los poliuretanos realizados de polioles que tienen pesos moleculares de aproximadamente 4600 pueden presentar un aumento de peso de aproximadamente un 35 %. Típicamente, cuanto mayor es el peso molecular del poliol que se utiliza para formar el revestimiento, menos hidrófila es la parte hidrófila del revestimiento. En su mayor parte, puede utilizarse una interpolación general para determinar de manera aproximada la hidrofiliidad de los revestimientos descritos aquí en base a estos números.

Además, los revestimientos poseen excelentes características anti-empañamiento después de ser curados. Por consiguiente, los revestimientos son adecuados para una variedad de aplicaciones, incluyendo gafas, óptica, superficies de vidrio de automoción y domésticas, y material plano en láminas, pero sin limitarse a éstas. De nuevo, los revestimientos anti-empañamiento curados tienen la capacidad tanto de repeler como de absorber el agua, en lugar de simplemente difundir el agua en láminas. Más particularmente, muchos de los revestimientos de la presente invención tienen la capacidad de pasar las pruebas EN-166, EN-168, y ENE-2205 (análogas a la prueba de abrasión ASTM D 4060 descrita aquí), cada una de las cuales es una prueba estandarizada, cuyas especificaciones pueden obtenerse de la Unión Europea. Más particularmente, los revestimientos que se describen aquí pueden ser capaces de pasar la prueba EN-166 durante más de un minuto y, a menudo, durante más de cinco minutos.

El vidrio o el plástico (que suele ser transparente) cubierto con los revestimientos que se describen aquí tiende a no empañarse cuando se expone por primera vez a un "ambiente fresco", en el que la temperatura se encuentra entre aproximadamente 10 °C y aproximadamente -25 °C, durante más de aproximadamente treinta segundos y, posteriormente se expone a condiciones ambientales húmedas. Es evidente que, a estas temperaturas, la humedad relativa será muy baja. Incluso después de haber sido expuesto al ambiente fresco tal como se ha indicado anteriormente durante más de un minuto, muchos de los substratos de vidrio o de plástico no se empañarán, independientemente del tiempo que estén expuestos a condiciones ambientales. Con más detalle, los substratos no se empañarán después de haber sido expuestos al ambiente fresco durante un minuto o más, y después de exponerse a condiciones ambientales durante diez segundos, treinta segundos, e incluso tres minutos o más de exposición. De nuevo, muchos de los substratos revestidos no se empañarán tras una exposición a un ambiente húmedo durante más de cinco minutos, más de diez minutos, e incluso de manera indefinida después de haberse retirado del ambiente fresco, después de haber estado allí durante un minuto o más.

Más particularmente, en un conjunto de experimentos, se expusieron unos substratos de cristal y plástico transparente cubiertos con los revestimientos indicados aquí a una variedad de temperaturas en un ambiente fresco durante aproximadamente un minuto, y después se expusieron a condiciones ambientales. Muchos de los substratos no se empañaron después de ser expuestos a las condiciones ambientales durante 10 segundos, treinta segundos, e incluso tres minutos o más. Muchos de los revestimientos no se empañaron en absoluto bajo estas condiciones. En otra serie de experimentos, se expusieron diferentes substratos de vidrio y plástico transparente cubiertos a diferentes temperaturas dentro del ambiente fresco durante unos cinco minutos y más. A continuación, los substratos se retiraron y se expusieron a diferentes condiciones ambientales. Los substratos no se empañaron al cabo de 10 segundos. Muchos de los substratos no se empañaron después de treinta segundos, después de tres minutos, al cabo de cinco minutos, al cabo de diez minutos o más. Una vez más, muchos de los substratos nunca se empañaron.

Además, las partes de los substratos que están recubiertas con los revestimientos anti-empañamiento no pueden empañarse sustancialmente cuando la parte de revestimiento tiene una temperatura de la superficie inicial y se expone después a un ambiente de aire húmedo con una temperatura de punto de rocío igual o mayor que la temperatura de la superficie durante un período de tiempo. Más particularmente, los substratos no pueden empañarse cuando la temperatura inicial de la superficie es menor que uno o más de los siguientes: 20 °C, 10 °C, 5 °C, 0 °C, -5 °C, -10 °C, -15 °C, -18 °C, -20 °C y -25 °C. El período de tiempo de exposición a la temperatura de punto de rocío igual o mayor que la temperatura de la superficie puede ser mayor que uno o más de los siguientes: 0 segundos, aproximadamente 1 segundo, aproximadamente 3 segundos, aproximadamente 5 segundos,

aproximadamente 6 segundos, aproximadamente 10 segundos, aproximadamente 30 segundos, aproximadamente 1 minuto, aproximadamente 2 minutos, aproximadamente 15 minutos, aproximadamente 30 minutos y aproximadamente 1 hora. En otras palabras, cuando los substratos recubiertos se exponen primero a cualquiera de las temperaturas o por debajo de las temperaturas indicadas anteriormente, y después se exponen a una temperatura de punto de rocío igual o mayor que la temperatura de la superficie durante cualquiera de los períodos de tiempo establecidos anteriormente, el substrato puede no empañarse sustancialmente. No todos los revestimientos que se describen aquí impedirán el empañamiento en todos y cada uno de estos parámetros, aunque algunos de los revestimientos sí lo harán. La temperatura de punto de rocío que es igual o mayor que la temperatura de la superficie puede comprender las condiciones ambientales.

Típicamente, las condiciones ambientales incluyen cualquier temperatura o humedad que se encuentre en las temperaturas y humedades ambiente que se describen a continuación. Las temperaturas ambiente incluyen temperaturas que son típicamente mayores de 10 °C, y generalmente mayores de 15 °C. Las temperaturas ambiente son generalmente de por lo menos de aproximadamente 60 °C, típicamente menos de aproximadamente 55 °C, y más particularmente menos de aproximadamente 50 °C. Las humedades relativas ambientales significan que había un poco de humedad en el aire. Las humedades relativas son generalmente mayores de aproximadamente un 20%, típicamente mayores de aproximadamente un 30%, y más típicamente mayores de aproximadamente un 35%. La humedad relativa es típicamente menor de aproximadamente el 100%, más típicamente menos de aproximadamente un 95%, y más particularmente, menos de aproximadamente un 90%. Lo más típico en las condiciones ambientales es entre aproximadamente 18 °C y aproximadamente 30 °C y una humedad relativa de entre un 40 y un 70%. Tal como se utiliza aquí, "condiciones ambientales de humedad" y "ambiente de aire húmedo" se pretende que hagan referencia a temperaturas y humedades relativas que se encuentran dentro de los límites de este párrafo, que están asociadas más típicamente a las condiciones ambientales húmedas en una tienda de ultramarinos, tiendas de comestibles, o en un supermercado, o las condiciones inmediatamente adyacentes a un frigorífico de bebidas. La humedad está presente típicamente en estas condiciones. Los substratos que se exponen primero al ambiente fresco pueden no empañarse cuando se exponen a todas o algunas de las condiciones ambientales.

El curado de las mezclas también da como resultado unos revestimientos que tienen unas excelentes características de dureza tal como se ha demostrado por medio de pruebas, tal como se especifica por la norma ASTM D 4060. Más particularmente, los revestimientos tienden a tener una turbidez *Taber* de menos de aproximadamente un 10% a 100 ciclos con una carga de 500 gramos y una carga CS-10F y, más específicamente, menos de aproximadamente un 5%. Algunos de los revestimientos que se describen aquí pueden tener una turbidez *Taber* de menos de aproximadamente un 3% o incluso de aproximadamente un 1%. Típicamente, los revestimientos anti-empañamiento conocidos presentan una turbidez *Taber* mayor de un 15%. La mayoría de los revestimientos duros de polisiloxano presentan típicamente una turbidez *Taber* de 3 o mayor.

Al evaluar los revestimientos de acuerdo con ASTM 3363 que se describe con más detalle a continuación, los revestimientos tienden a presentar una dureza de más de aproximadamente 2H, y típicamente mayor de aproximadamente 4H. En general, la dureza es menor de aproximadamente 8H, y menor de aproximadamente 6H. En esta prueba, se recorta 10-15 mm de la madera de la parte inferior de un lápiz, dejando solamente la parte central de la mina que se extiende hacia fuera del cuerpo del lápiz. A continuación, se sujeta la mina perpendicular a una superficie plana sobre la cual se monta una pieza de papel de lija fino. La sección que sobresale de la mina se raspa entonces a 90° con el fin de hacer que la punta de la mina quede perfectamente plana y perpendicular a la longitud del lápiz. El ensayo de dureza se lleva a cabo aplicando un dispositivo de medida de dureza lápiz que consiste en un dispositivo de medida de rodadura que pesa 200g y se fija el lápiz en un ángulo de 45° a través del cuerpo del dispositivo de medida y extendiéndose después sobre la superficie de prueba. El dispositivo se mueve a través de la muestra (dispuesta plana, horizontalmente sobre una superficie nivelada dura) para una distancia de aproximadamente 24 mm. A medida que se mueve, la mina del lápiz (en un ángulo de 45°) realizará una incisión/grabado de una raya/línea en la superficie de la muestra si la clasificación del grafito/dureza del lápiz es más duro que la superficie recubierta de la muestra. La dureza se clasifica como la mina más dura que no deja una marca visible.

Los revestimientos de la presente invención también pueden tener excelentes propiedades de adhesión, tal como se indica por la capacidad de los revestimientos para pasar el Procedimiento B ASTM B 3359 que se describe aquí. Por ejemplo, muchos de los revestimientos pueden soportar por lo menos uno, tres y hasta cinco tirones con una cinta Scotch 3M 160 estándar en una ventanilla cuadrada de 100 sin tirar hacia arriba. Además, algunos de los revestimientos pueden soportar incluso la exposición a agua hirviendo, y pasar pruebas de adhesión de 120 minutos.

Los revestimientos también tienden a ser sustancialmente transparentes. Esta propiedad hace que el revestimiento sea ideal para substratos que son transparentes. En otras palabras, los revestimientos no desdibujan u obstruyen la visión a través de substratos transparentes. Cuando se aplican a substratos transparentes, los revestimientos

pueden presentar menos de un 0,5% de turbidez detectable mediante un medidor de visibilidad, más particularmente menos de un 0,3% de turbidez detectable mediante un medidor de visibilidad, e incluso más particularmente menos de un 0,2% turbidez detectable mediante un medidor de visibilidad.

La vida útil del revestimiento, cuando se aplica a un sustrato, es típicamente mayor de aproximadamente 2 años, pero puede ser mayor de aproximadamente 5 años, e incluso puede ser mayor de aproximadamente 10 años. La vida útil de las mezclas es también excelente. Las composiciones pueden formularse en formas (2K) de componentes únicos o duales. Esto permite la selección de materiales reactivos únicos para adaptarse a las diversas necesidades del producto final. Típicamente, la vida útil de las mezclas es de por lo menos 6 meses, a veces de por lo menos de aproximadamente 1 año, y en ocasiones de por lo menos aproximadamente 2 años.

Los revestimientos también presentan una formabilidad térmica excepcional. Más particularmente, los revestimientos se han aplicado a sustratos y después se han doblado entre dos piezas de un metal curvo bajo mucho calor, más particularmente, temperaturas mayores de aproximadamente 150 °C, e incluso mayores de aproximadamente 180 °C durante entre aproximadamente 1 y aproximadamente 2 minutos. Los revestimientos no se agrietaron ni perdieron propiedades de adherencia durante esta prueba.

Los revestimientos, después de curarse, tienden a presentar un grosor de por lo menos aproximadamente media micra, más particularmente mayor de aproximadamente una micra, más particularmente mayor de aproximadamente 3 micras, y típicamente mayor de aproximadamente 5 micras. Los grosores también tienden a ser de menos de aproximadamente 30 micras, más particularmente de menos de aproximadamente 20 micras, y típicamente de menos de aproximadamente 15 micras.

Los uretanos resultantes también aceptan tintes de color disponibles en el mercado y tratamientos de soluciones funcionales (es decir, sin empañamiento, filtración de UV, anti-estática) utilizados por la industria óptica minorista.

La presente invención se explica adicionalmente mediante los siguientes ejemplos que no deben interpretarse a modo de limitación del alcance de la presente invención.

EJEMPLOS

Ejemplo 1

Para ilustrar la preparación de un revestimiento anti-empañamiento resistente a la abrasión con una superficie hidrófila, se mezcló una Parte A utilizando mezcla simple, a saber, una barra de agitación magnética y una placa con una Parte B. La Parte A comprendía aproximadamente 28,1 gramos de Desmodur N-75 (Bayer) bien mezclado con aproximadamente 21,9 gramos de alcohol de diacetona. La Parte B comprendía aproximadamente 37,8 gramos de diacetona bien mezclada con aproximadamente 11,0 gramos de PEG-90, 0,2 gramos de dibutil dilaurato de estaño, y aditivo DC-57 (Dow Corning). La mezcla se aplicó inmediatamente a un policarbonato Lexan de 4" cuadradas, a través de un pulverizador. Después, la mezcla se dejó reposar en condiciones ambientales durante aproximadamente 10 minutos. A continuación, se calentó durante una hora a 125 °C. La muestra presentaba unas excelentes propiedades anti-empañamiento al soplar. Una prueba de abrasión *Taber* de 100 ciclos produjo una turbidez de menos de un 5% usando una carga dual de 500 gramos y una rueda de abrasión CS-10F. Hay que tener en cuenta que la transmitancia de la luz de la muestra recubierta superó el policarbonato no recubierto (aprox. un 92% antes de la aplicación del revestimiento). Por separado, cada parte presentó una vida útil de más de 6 meses sin pérdida de propiedades de rendimiento después de mezclarse apropiadamente. La vida útil de la composición preparada/mezclada fue de aproximadamente 24 a 36 horas. Véase la Tabla I para un resumen de las propiedades de rendimiento.

Ejemplo 2

La Parte A se mezcló con la Parte B utilizando agitación simple, a saber, una barra de agitación magnética y una placa para formar la mezcla. La Parte A comprendía 28,1 gramos de Desmodur N-75 (Bayer) bien mezclado con 21,9 gramos de alcohol de diacetona. La Parte B comprendía 35,8 gramos de diacetona bien mezclada con 13,9 gramos de polietilenglicol-180, 0,2 gramos de dibutil dilaurato de estaño y 0,05 gramos de DC-57 fabricado por Dow Corning. La mezcla se aplicó inmediatamente mediante revestimiento por flujo a un metal recubierto de teflón de 4" cuadradas, y se dejó reposar en condiciones ambientales durante aproximadamente 5-10 minutos. La película curada enfriada se desprendió de la superficie de teflón y se envolvió alrededor de una barra de acero de 0,5" para observar la flexibilidad de la película. No se observó agrietamiento o daños incluso tras envolver la película curada alrededor de sí misma varias veces. La película muestra excelentes propiedades anti-empañamiento cuando se sopla o se expone a cambios de humedad y temperaturas. El vapor de agua condensado reduce la claridad tras unos pocos minutos de exposición. La película presenta unas excelentes propiedades anti-empañamiento cuando se sopla, que llena ligeros arañazos producidos por el lápiz de 6H, y presentaba una flexibilidad excepcional. Estos

revestimientos resisten el agrietamiento cuando se enrollan en forma circular. Véase la Tabla I para un resumen de las propiedades de rendimiento.

Ejemplo 3

El ejemplo 3 ilustra la preparación de un revestimiento repelente al agua y anti-empañamiento para el uso a baja temperatura. En un recipiente de 1-L equipado con un agitador magnético y una manta calefactora, se agitó aproximadamente 200 gramos de Baxenden 7683 obtenido por Baxenden con aproximadamente 281 gramos de alcohol de diacetona para producir una solución de poliisocianato bloqueado en un disolvente. La solución se calentó después a 60 °C. A la solución calentada y agitada se añadió una solución de 179 g de PEG-4600 en aproximadamente 179 gramos de alcohol de diacetona. La solución se agitó y se mantuvo a 60 °C durante aproximadamente 10 minutos. Después, se agitaron 1,6 gramos de cada dibutilin dilaurado y un aditivo DC-57 (Dow Corning) para producir una composición de revestimiento. Después, la mezcla calentada se aplicó a unos paneles de vidrio mediante revestimiento por flujo, y se dejó que colgara verticalmente en condiciones ambientales durante 5 minutos. Las muestras se dispusieron después en un horno durante aproximadamente 25 minutos a 150 °C. Posteriormente, las muestras curadas, enfriadas se expusieron a -25 °C durante 10 minutos y, a continuación, se expusieron a condiciones ambientales (25 °C, 70-75% de humedad relativa) durante unos 15 minutos. Esto se repitió 20 veces. Se encontró que el vidrio recubierto mantenía la claridad y no recogía un exceso de humedad en sus superficies recubiertas. Se encontró que la tensión superficial era de aproximadamente 23 dinas/cm cuadrado en comparación con el vidrio no tratado que tiene una tensión superficial de aproximadamente 76 - 78 dinas/cm cuadrado (esto cuantifica la naturaleza hidrófoba de la superficie de la invención cuando se prepara con polioles de mayor peso molecular). Véase la Tabla I para un resumen de las propiedades de rendimiento.

Ejemplo 4

Para ilustrar la preparación de un repelente al agua, se agitó un revestimiento anti-empañamiento, de aproximadamente 396 gramos de Desmodur N-75 (Bayer) con aproximadamente 193 gramos de alcohol de diacetona en un recipiente de 1-L equipado con un agitador magnético, con el fin de producir una solución de poliisocianato bloqueado en disolvente. A la solución agitada se le añadió una solución de aproximadamente 147 gramos de PEG-1500 en aproximadamente 147 gramos de alcohol de diacetona. Posteriormente, se añadió aproximadamente 2,2 gramos de dibutil dilaurato de estaño, aproximadamente 0,5 gramos de FC-4430 (3M de Minnesota) – ayuda de flujo/nivelación y aproximadamente 1,0 gramos de Silwet L-7602 – agente deslizante/contradafios (Crompton), con agitación, para producir una composición de revestimiento de baja viscosidad. Unos paneles de ADC comercial (carbonato de alilo diglicol, CR-39), de 4 pulgadas por 4 pulgadas, se grabaron, se limpiaron, y después se sumergieron en la solución de revestimiento filtrada utilizando una velocidad de extracción de 4,5 pulgadas/minuto. Las muestras recubiertas se calentaron entonces durante 90 minutos a 105 °C. Se encontró que las muestras curadas se comportaban muy bien. La tensión superficial medida después del acondicionamiento a aproximadamente 20-22 °C; entre un 70 y un 75% de humedad relativa durante aproximadamente 24 horas era de 27 - 29 dinas/cm². Véase la Tabla I para un resumen de las propiedades de rendimiento.

Ejemplo 5

Para ilustrar otra preparación de un revestimiento repelente al agua y anti-empañamiento, se añadió una solución de 115 gramos de un DEM (malonato de dietilo) - prepolímero de diisocianato hexametileno bloqueado que contiene un 70% de sólidos (Baxenden 7963), en peso de metoxipropanol (glicol éter PM) a 100 gramos de 2-butoxetanol (glicol éter EB). A esta solución en agitación se le añadió: 1,1 gramos de DBTDL (dibutil dilaurato de estaño), 10% en EB. A continuación, se añadieron 38,5 gramos de un monohidroxi-monobutoxi-polipropileno poliglicol funcional (B01/120 de Clariant, Alemania) y 20,0 gramos de apolicaprolactona (CAPA 3091 de Solvay Reino Unido). Por último, se añadió una solución de 0,8 gramos de DC-57, y 1,5 g. de Silwet L-7608 - ayuda de nivelación y liberación de aire en 150 gramos de DA para completar la formulación de revestimiento. Unas lentes de poliamida (marca Trogamid) se limpiaron, se recubrieron con flujo con la solución a 20 °C y luego se suspendieron verticalmente durante 15 minutos para permitir que los disolventes se evaporen parcialmente. Las muestras recubiertas se curaron en un horno de convención. Después de 120 minutos a aproximadamente 109 °C, las muestras se retiraron y se enfriaron. Las propiedades anti-empañamiento fueron excelentes, y las pruebas de desgaste acelerado por agentes atmosféricos (cámara de ensayo QUV de Q-Panel Corp) indicaron una excelente resistencia a los rayos UV y la humedad. Véase la Tabla I para un resumen de propiedades de rendimiento.

Ejemplo 6

Para ilustrar la producción de una forma tridimensional (monolito) que presenta unas propiedades de anti-empañamiento intrínsecas permanentes, se agitó una mezcla de aproximadamente 5500 gramos de un producto de prepolímero TDI de caprolactama-bloqueado, 100% sólido (Baxenden BI 7773), aproximadamente 1200 gramos de PEG-800, y 2220 gramos de un polietilenglicol monometil éter que tiene un peso molecular de 720-780 (M750 de

Clariant) a temperatura ambiente. Al líquido bien mezclado se añadió aproximadamente 5,4 g de DBTDL y aproximadamente 0,5 g de dioctoato de estaño. La composición de moldeo líquido se moldeó en un sólido rectangular que medía 100 cm x 100 cm x 1 cm de grosor. La muestra se moldeó entre dos placas de vidrio que fueron selladas con una junta de elastómero de silicona, y se curó a 165 °C durante 2 horas. Después del enfriamiento y la extracción del molde, la muestra solidificada presentaba unas excelentes propiedades ópticas y una buena dureza. Las propiedades anti-empañamiento eran excelentes en todas las superficies. Las lentes también se tiñeron y se trataron para bloquear los rayos UV utilizando una solución acuosa caliente (90-92°C) de Electron Beam Gray y UV-Shield (BPI de Miami FL). Después de 10 minutos de exposición, las lentes se enjuagaron y se secaron. La transmitancia luminosa de las lentes grises fue de menos de un 40%; la transmitancia de UV fue de <2%. Véase la Tabla I para un resumen de las propiedades de rendimiento.

TABLA I

ID	LT% ¹	Turbidez % ²	Prueba turbidez% <i>Taber</i> ³	Adhesión % ⁴	Dureza lápiz ⁵	Resistencia química ⁶	Resistencia a impacto ⁷	Anti empañamiento ⁸	Remojo en agua -AF ⁹
1	>97,4	<0,5%	4,7	100	6H	Acetona falla Otros pasan	PASA	Pasa 40 s	Cae 20 s
2	>99,1	<0,1	3,9	100	-n/a-	Pasan todos	-n/a-	-n/a-	-n/a-
3	>98,0	<0,3	1,8	90/100*	8H	Pasan todos	-n/a-	Pasa 5 min	Pasa 5 min
4	>96,8	<0,2	2,2	100	4H	Acetona falla Xileno falla Otros pasan	PASA	Pasa 3 min	Pasa 2 min
5	>92,5	<0,5	1,1	100	4H	Isopropanol falla** Pasan otros	PASA	Pasa 2 min	Pasa 2 min
6	>94,3	<0,5	0,78	-n/a-	5H	Pasan todos	PASA	Pasa infinito	Pasa infinito

*Ejemplo # 3, cuando se repitió utilizando una imprimación de aire seco preparada a partir de 0,5% Silquest A-1100 en isobutanol. La imprimación se agitó y se pulverizó sobre el sustrato de vidrio. Después de 30 minutos de secado al aire, la composición del Ejemplo # 3 se aplicó y se curó como antes. La adhesión era excelente.

** La exposición de isopropanol dio lugar a la aparición de una turbidez visible – los sustratos de poliamida son atacados por los alcoholes.

1. ASTM (Sociedad Americana para Pruebas y Materiales) E 1348: Procedimiento de prueba para Transmitancia por Espectrofotometría utilizando Geometría Semiesférica

2. ASTM E 284: Turbidez de Reflexión

3. ASTM D 4060: Procedimiento de Resistencia a la Abrasión de Revestimientos Orgánicos -100 ciclos bajo una carga dual de 500 gramos utilizando un dispositivo *Taber Apraser* estándar [rueda abrasiva *Calibrase* CS-10F]

4. Procedimiento B ASTM D 3359: Procedimientos de Prueba Estándar de Medición de Adherencia mediante Prueba con Cinta

5. ASTM D 3363: Procedimiento de Prueba para Dureza de Película

6. ASTM D 1308: Procedimiento de prueba para Efectos de Productos Químicos para el Hogar sobre Acabados Orgánicos Transparentes. Los productos químicos incluyen: isopropanol al 70%, acetona, éter de petróleo/hexano, xileno, amoníaco, ácido acético, ácido clorhídrico, Windex, cola/café/té, sudor/solución salina y agua.

7. ASTM D 2794: Prueba para Procedimiento de Resistencia de Revestimientos Orgánicos a los Efectos de Deformación Rápida (Impacto).

8. Norma europea anti-empañamiento EN 166 - medición fotométrica continua de transmitancia luminosa de muestra expuesta a entorno conductor de empañamiento. Las medidas apuntan a una pérdida de un 20% de claridad.

9. ASTM D 870: Práctica para Prueba de Resistencia al Agua de Revestimientos Utilizando Inmersión en agua. Medida de rendimiento Anti-empañamiento (w/EN 166) después de 96 horas de exposición acuosa continúa seguido de acondicionado a 25 °C/70 - 75% de humedad relativa durante 24 horas antes de la prueba.

Ejemplo 7

El ejemplo 7 ilustra la preparación de otro revestimiento repelente al agua anti-empañamiento para el uso a baja temperatura. La solución de prepolímero es la siguiente: En un recipiente de polietileno de 10-L equipado con un agitador accionado por engranajes y un calefactor de inmersión, se agitó 1948 gramos de prepolímero TDI bloqueado y caprolactama con un peso equivalente de 1395, con 400 gramos de 4-hidroxi-4-metil-2-pentanona y 200 gramos de 2-butoxi etanol para producir una solución de poliisocianato bloqueado en disolvente.

Un matraz de fondo redondo y de doble cuello de 3-L fue equipado con un agitador magnético, un condensador de reflujo, y una manta calefactora. Se vertió una mezcla de 855 gramos de PEG-4600 en polvo y 200 gramos de PEG-1000 en el matraz y se añadió 400 gramos de terc-butanol. A continuación, se aplicó calor, y la solución se dispuso a

reflujo durante 10 minutos para disolver los sólidos de PEG. La solución se enfrió a 60 °C, y después se añadió a la solución de prepolímero, con agitación. Se agitó 2,8 gramos de dibutil dilaurato de estaño (DBTDL) durante 15 minutos, y después se añadió 0,4 g de cada uno de L-7602 y L-7608.

La solución se mantuvo a 50-55 °C a través del calefactor de inmersión y se filtró a través de un filtro de cartucho de 0,5 micras. Los paneles de vidrio se pulverizaron con un 0,25% de un estimulador de adherencia de silicona amino-funcional (Silquest A- 1106) en una solución acuosa de etanol 50/50. Después de secarse durante 5 minutos a 20 °C, el vidrio imprimado se expuso a unas lámparas de IR durante 15 minutos para curar la superficie imprimada y, a continuación, se dejó enfriar a temperatura ambiente.

La solución de revestimiento caliente filtrada se aplicó a los paneles de vidrio imprimados y se dejó colgar verticalmente en condiciones ambientales durante 25 minutos. Las muestras se curaron durante 45 minutos a 150 °C a través de un horno de convección de aire forzado. Después del curado, las muestras se enfriaron a temperatura ambiente. Se encontró que la tensión superficial era de aproximadamente 29 dinas/cm², y las muestras tenían una excelente dureza superficial.

Las muestras preparadas fueron expuestas a -10 °C durante 5 minutos y, a continuación, fueron expuestas a un armario de ensayo de humedad mantenidas a 20 °C y 80% de humedad relativa. Se encontró que el vidrio recubierto mantenía la transparencia de manera indefinida, y no recogía el exceso de humedad en sus superficies recubiertas, es decir, la superficie no se empañaba. Las muestras también se saturaron en agua desionizada a través de inmersión durante 96 horas. Después de extraerse del agua, las muestras fueron sometidas a una prueba de baja temperatura como anteriormente. Las muestras recogieron el exceso de humedad en su superficie después de 5 minutos de exposición en el armario de humedad, pero no se empañaron. Sin embargo, después de dejarlas 30 minutos a 20 °C y 75% de humedad relativa para que las muestras saturadas se equilibren/sequen, las muestras se comportaron de manera análoga al conjunto de pruebas iniciales. Véase la Tabla II para un resumen de propiedades de rendimiento.

Ejemplo 8

De manera similar al Ejemplo 7, se agitó 2782 gramos de un prepolímero de diisocianato de tolueno bloqueado con pirazol con un peso equivalente de 560, con 400 gramos de 4-hidroxi-4metil-2-pentanona y 250 gramos de 2-butoxi etanol para producir una solución de poliisocianato bloqueado en disolvente.

Un matraz de fondo redondo y de doble cuello 3-L fue equipado con un agitador magnético, un condensador de reflujo, y una manta calefactora. Se vertió una mezcla de 1060 gramos de PEG-4600 en polvo y se añadió 400 gramos de 4-hidroxi-4metil-2-pentanona. A continuación, se aplicó calor, y la solución se dispuso a reflujo durante 2 minutos para disolver los sólidos de PEG. La solución se enfrió a 60 °C, y después se añadió a la solución de prepolímero, con agitación. Se agitó 175 g de DBTDL durante 60 minutos, y después se añadió 0,4 g de cada uno de L-7602 y L-7608.

La solución se mantuvo a 50-55 °C mediante el calefactor de inmersión y se filtró a través de un filtro de cartucho de 1,0 micras. Los paneles de vidrio se pulverizaron con un 0,25% de un estimulador de adherencia de silicona amino-funcional (Silquest A- 1106) en una solución acuosa de etanol 50/50. Después de secarse durante 5 minutos a 20 °C, el vidrio imprimado fue curado durante 15 minutos en un horno de convección térmica a 60 °C, y después se dejó enfriar a temperatura ambiente. La solución de revestimiento filtrada caliente se aplicó a los paneles de vidrio imprimados y se dejó colgar verticalmente en condiciones ambientales durante 15 minutos. Las muestras curaron durante 30 minutos a 125 °C a través de un horno de convección. Las muestras se enfriaron a temperatura ambiente.

Las muestras se expusieron después a -20 °C durante 10 minutos y después se expusieron a un armario de ensayo de humedad mantenidas a 20 °C y 78% de humedad relativa. Se encontró que el vidrio recubierto mantenía la transparencia de manera indefinida, y no recogía el exceso de humedad en sus superficies recubiertas. Las muestras también se saturaron en agua desionizada durante 96 horas. Después de extraerse del agua, las muestras fueron sometidas a una prueba a baja temperatura como anteriormente. Las muestras eran transparentes después de 5 minutos de exposición al armario de humedad y mantenían la transparencia indefinidamente. Véase la Tabla II para un resumen de las propiedades de rendimiento.

Ejemplo 9

El Ejemplo 9 Se llevó a cabo como se ha indicado anteriormente respecto al Ejemplo 7, excepto en que el 2-butoxietanol se sustituyó por alcohol de diacetona (DAA), utilizando la misma cantidad. El ejemplo 9 presenta propiedades similares a las del Ejemplo 7, excepto en que el Ejemplo 9 presentó una dureza superior. Este ejemplo

muestra el efecto que tienen los disolventes sobre la dureza de la superficie final. Véase la Tabla II para un resumen de las propiedades de rendimiento.

Ejemplo 10

El ejemplo 10 se llevó a cabo como se ha indicado anteriormente respecto al Ejemplo 9, excepto en que la mezcla se aplicó con un aparato de pulverización, que produce un revestimiento mucho más fino - aproximadamente 2-3 micras. Los resultados anti-empañamiento fueron similares al Ejemplo 7, sin embargo, el revestimiento se empañó sólo después de la saturación y la repetición de la exposición a baja temperatura a la cámara de prueba. No se produjo empañamiento si se permitió equilibrar/secarse. Véase la Tabla II para un resumen de las propiedades de rendimiento.

Ejemplo 11

Este Ejemplo fue el mismo que el Ejemplo 8, excepto en que fue pulverizado. Los resultados fueron esencialmente idénticos a los del Ejemplo 8. Fue más anti-empañamiento/hidrófilo debido al reducido peso molecular del (de los) poliol(es), a pesar de la variación de grosor. Véase la Tabla II para un resumen de las propiedades de rendimiento.

Ejemplo 12

Este Ejemplo fue el mismo que el Ejemplo 8, excepto en que PEG-1000 en la misma cantidad se sustituyó por PEG del Ejemplo 8. Además, 2-butoxietanol se reemplazó por 200 g de isoforona, y se añadieron 2 gramos de DC-57. El revestimiento se empañó en 25 segundos después de retirarse de baja temperatura (-12 °C durante 5 minutos) y la exposición al armario de humedad. Tras la saturación y la inmersión, el sustrato se empañó inmediatamente cuando se dispuso del congelador a la cámara de prueba. Esto muestra el efecto del uso de un poliol de bajo peso molecular. Véase la Tabla II para un resumen de las propiedades de rendimiento.

Ejemplo 13

Este Ejemplo fue el mismo que el Ejemplo 8, excepto se substituyó Baxenden BI 7986 (un biuret HDI bloqueado con dimetilpirazol) por el isocianato bloqueado del Ejemplo 8. Además, se substituyó 1250 gramos de PEG 4000 por el PEG del Ejemplo 8. Éste es un ejemplo de un poliisocianato alternado. Véase la Tabla II para un resumen de las propiedades de rendimiento.

TABLA II

ID	LT% ¹	Turbidez% ²	Prueba Turbidez Taber% ³	Adhesión % ⁴	Dureza lápiz ⁵	Resistencia química ⁶	Anti-empañamiento ⁸	Agua - AF ⁹
7	>97	<0,5	6,9	100	6H	Pasan todos	Pasa 5 min	Pasa 3
8	>96	<0,5	1,2	100	10H	Pasan todos	Pasa 5 min	Pasa 5
9	>99	<0,5	2,1	100	8H	Pasan todos	Pasa 5 min	Pasa 3
10	>99	<0,2	8,3	100	4H	Acetona falla Xileno falla Pasan otros	Pasa 3 min	Pasa 1
11	>97	<0,5	6,0	100	6H	Acetona falla Xileno falla Pasan otros	Pasa 3 min	Pasa 2
12	>93	<0,5	12,8	100 - pegajosa	3H	Acetona falla Pasan otros	Pasa 40s	Falla
13	>93	<0,3	5,5	100	6H	Pasan todos	No disponible	No disponible

Ejemplo 14

La Parte A se mezcló con la parte B utilizando agitación simple, a saber, una barra de agitación magnética y una placa para formar la mezcla. La parte A comprendía 51,45 gramos de trixeno 7683 (disponible comercialmente de Baxenden de Lancashire, Inglaterra) bien mezclado con 20,67 gramos de alcohol de diacetona. La Parte B comprendía 20,67 gramos de alcohol de diacetona bien mezclada con 27,79 gramos de polietilenglicol 4600 (es decir, PEG que tiene un peso molecular de 4600), 0,053 gramos de dibutil dilaurato de estaño (obtenido de Gelest de PA, EE.UU.) y 0,037 gramos de DC-28 (obtenido de Dow Corning). La mezcla se aplicó inmediatamente utilizando revestimiento por flujo a un metal recubierto con teflón de 4" cuadradas, y se dejó reposar en condiciones ambientales durante aproximadamente 10 minutos. Después, la mezcla se calentó durante aproximadamente 1 hora a aproximadamente 125 °C para producir el revestimiento.

Ejemplo 15

La Parte A se mezcló con la Parte B utilizando agitación simple, a saber, una barra de agitación magnética y una placa para formar la mezcla. La parte A comprendía 51,45 gramos de trixeno 7683 (disponible comercialmente de Baxenden de Lancashire, Inglaterra) bien mezclado con 20,68 gramos de alcohol de diacetona. La Parte B comprendía 20,68 gramos de alcohol de diacetona bien mezclada con 27,79 gramos de polietilenglicol 4600, 0,053 gramos de dibutil dilaurato de estaño (obtenido de Gelest of PA, Estados Unidos), y 0,018 gramos de L-7602 (obtenido de Crompton de Pittsburg, PA, EE.UU.) y 0,018 gramos de L-7608 (obtenido de Crompton). Estos dos últimos componentes son ayudas de flujo/nivelación y ayudas a deslizamiento, respectivamente. La mezcla se aplicó inmediatamente utilizando revestimiento por flujo a un metal recubierto de teflón de 4" cuadradas, y se dejó reposar en condiciones ambientales durante aproximadamente 10 minutos. Después, la mezcla se calentó durante aproximadamente 1 hora a aproximadamente 125 °C para producir el revestimiento.

Ejemplo 16

La Parte A se mezcló con la Parte B utilizando agitación simple, a saber, una barra de agitación magnética y una placa para formar la mezcla. La Parte A comprendía 42,88 gramos de trixeno 7683 (disponible comercialmente de Baxenden de Lancashire, Inglaterra) bien mezclado con 33,85 gramos de alcohol de diacetona. La Parte B comprendía 33,85 gramos de alcohol de diacetona bien mezclada con 23,18 gramos de polietilenglicol 3000 (es decir, que tienen un peso molecular de 3.000), 0,053 gramos de dibutil dilaurato de estaño (obtenido de Gelest de PA, EE.UU.) y 0,037 gramos de DC-28 (obtenido de Dow Corning). La mezcla se aplicó inmediatamente utilizando revestimiento por flujo a un metal recubierto de teflón de 4" cuadradas, y se dejó reposar en condiciones ambientales durante aproximadamente 10 minutos. Después, la mezcla se calentó durante aproximadamente 1 hora a aproximadamente 125 °C para producir el revestimiento.

Ejemplo 17

La Parte A se mezcló con la Parte B utilizando agitación simple, a saber, una barra de agitación magnética y una placa para formar la mezcla. La Parte A comprendía 42,67 gramos de trixeno 7683 (disponible comercialmente de Baxenden de Lancashire, Inglaterra) bien mezclado con 33,75 gramos de alcohol de diacetona. La Parte B comprendía 33,75 gramos de alcohol de diacetona bien mezclada con 23,49 gramos de polietilenglicol 3000, 0,053 gramos de dibutil dilaurato de estaño (obtenido de Gelest de PA, EE.UU.) y 0,037 gramos OFDC-28 (obtenido de Dow Corning). La mezcla se aplicó inmediatamente utilizando revestimiento por flujo a un metal recubierto de teflón de 4" cuadradas, y se dejó reposar en condiciones ambientales durante aproximadamente 0 minutos. Después la mezcla se calentó durante aproximadamente 1 hora a aproximadamente 125 °C para producir el revestimiento.

Ejemplo 18

La Parte A se mezcló con la Parte B utilizando agitación simple, a saber, una barra de agitación magnética y una placa para formar la mezcla. La Parte A comprendía 42,88 gramos de trixeno 7683 (disponible comercialmente de Baxenden de Lancashire, Inglaterra) bien mezclado con 33,91 gramos de alcohol de diacetona. La Parte B comprendía 33,91 gramos de alcohol de diacetona bien mezclada con 11,56 gramos de polietilenglicol 3000, 11,56 gramos de polietilenglicol 3000, 0,053 gramos de dibutil dilaurato de estaño (obtenido de Gelest de PA, EE.UU.) y 0,037 gramos de DC-28 (obtenido de Dow Corning). La mezcla se aplicó inmediatamente utilizando revestimiento por flujo a un metal recubierto de teflón de 4" cuadradas, y se dejó reposar en condiciones ambientales durante aproximadamente 10 minutos. Después, la mezcla se calentó durante aproximadamente 1 hora a aproximadamente 125 °C para producir el revestimiento.

Ejemplo 19

La Parte A se mezcló con la Parte B utilizando agitación simple, a saber, una barra de agitación magnética y una placa para formar la mezcla. La Parte A comprendía 42,88 gramos de trixeno 7683 (disponible comercialmente de Baxenden de Lancashire, Inglaterra) bien mezclado con 33,91 gramos de alcohol de diacetona. La Parte B comprendía 33,91 gramos de diacetona bien mezclada con 11,56 gramos de polietileno 12000 glicol (es decir, peso molecular 12000), 11,56 gramos de polietilenglicol 1000, 0,053 gramos de dibutil dilaurato de estaño (obtenido por Gelest de PA, EE.UU.) y 0,037 gramos de DC-28 (obtenido de Dow Corning). La mezcla se aplicó inmediatamente utilizando revestimiento por flujo a un metal recubierto de teflón de 4" cuadradas, y se dejó reposar en condiciones ambientales durante aproximadamente 10 minutos. Después, la mezcla se calentó durante aproximadamente 1 hora a aproximadamente 125 °C para producir el revestimiento.

Ejemplo 20

La Parte A se mezcló con la Parte B utilizando agitación simple, a saber, una barra de agitación magnética y una placa para formar la mezcla. La Parte A comprendía 35,75 gramos de trixeno 7683 (disponible comercialmente de Baxenden de Lancashire, Inglaterra) bien mezclado con 42,98 gramos de alcohol de diacetona. La Parte B comprendía 42,98 gramos de alcohol de diacetona bien mezclada con 21,22 gramos de polietilenglicol 1000, 0,028 gramos de dibutil dilaurato de estaño (obtenido por Gelest de PA, EE.UU.), 0,011 gramos de L-7602 (obtenido de Crompton de Pittsburgh, PA, EE.UU.) y 0,011 gramos de L-7608 (obtenido de Crompton). La mezcla se aplicó inmediatamente utilizando revestimiento por flujo a metal recubierto de teflón de 4" cuadradas, y se dejó reposar en condiciones ambientales durante aproximadamente 10 minutos. Después, la mezcla se calentó durante aproximadamente 1 hora a aproximadamente 125 °C para producir el revestimiento.

Ejemplo 21

La Parte A se mezcló con la Parte B utilizando agitación simple, a saber, una barra de agitación magnética y una placa para formar la mezcla. La Parte A comprendía 35,75 gramos de trixeno 7683 (disponible comercialmente de Baxenden de Lancashire, Inglaterra) bien mezclado con 42,98 gramos de alcohol de diacetona. La Parte B comprendía 42,98 gramos de diacetona bien mezclada con 21,22 gramos de polietilenglicol 1500, 0,028 gramos de dibutil dilaurato de estaño (obtenido por Gelest de PA, EE.UU.), y 0,011 gramos de L-7602 (obtenido de Crompton de Pittsburgh, PA, EE.UU.) y 0,011 gramos de L-7608 (obtenido de Crompton). La mezcla se aplicó inmediatamente utilizando flujo de revestimiento a un metal recubierto de teflón de 4" cuadradas, y se dejó reposar en condiciones ambientales durante aproximadamente 10 minutos. Después, la mezcla se calentó durante aproximadamente 1 hora a aproximadamente 125 °C para producir el revestimiento.

Ejemplo 22

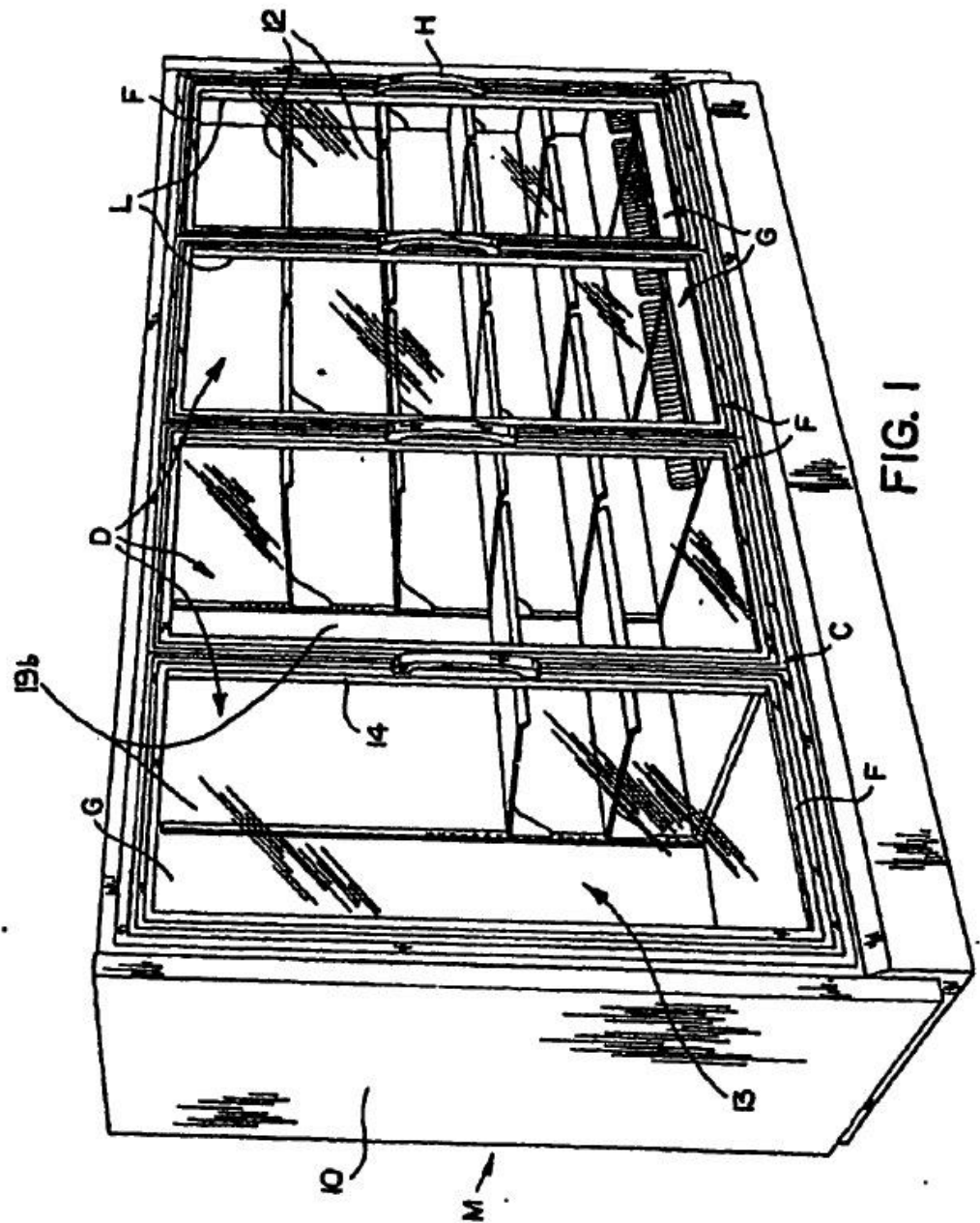
Se realizaron unas pruebas de anti-empañamiento en las puertas de un frigorífico que tenían, entre otros, el revestimiento que se describe en el Ejemplo 14. Más concretamente, la prueba se realizó en frigoríficos que tenían una pluralidad de puertas adyacentes a los revestimientos en las mismas. Las pruebas se realizaron tanto en puertas no calentadas como en puertas calentadas. Las condiciones de prueba para las puertas no calentadas son como sigue: temperatura de bulbo seco de 75 °F; humedad relativa 55%, temperatura del aire de descarga -12 °F; temperatura de la superficie de la puerta en el lado del producto -3 °F; y temperatura de la superficie de la puerta en el lado del consumidor de 64 °F. Las condiciones de la prueba para la puerta calentada son como siguen: temperatura de bulbo seco de 75 °F; humedad relativa 55%, temperatura del aire de descarga -12 °F; temperatura de la superficie de la puerta del lado del producto 9 °F; y temperatura de la superficie de la puerta en el lado del consumidor de 74 °F.

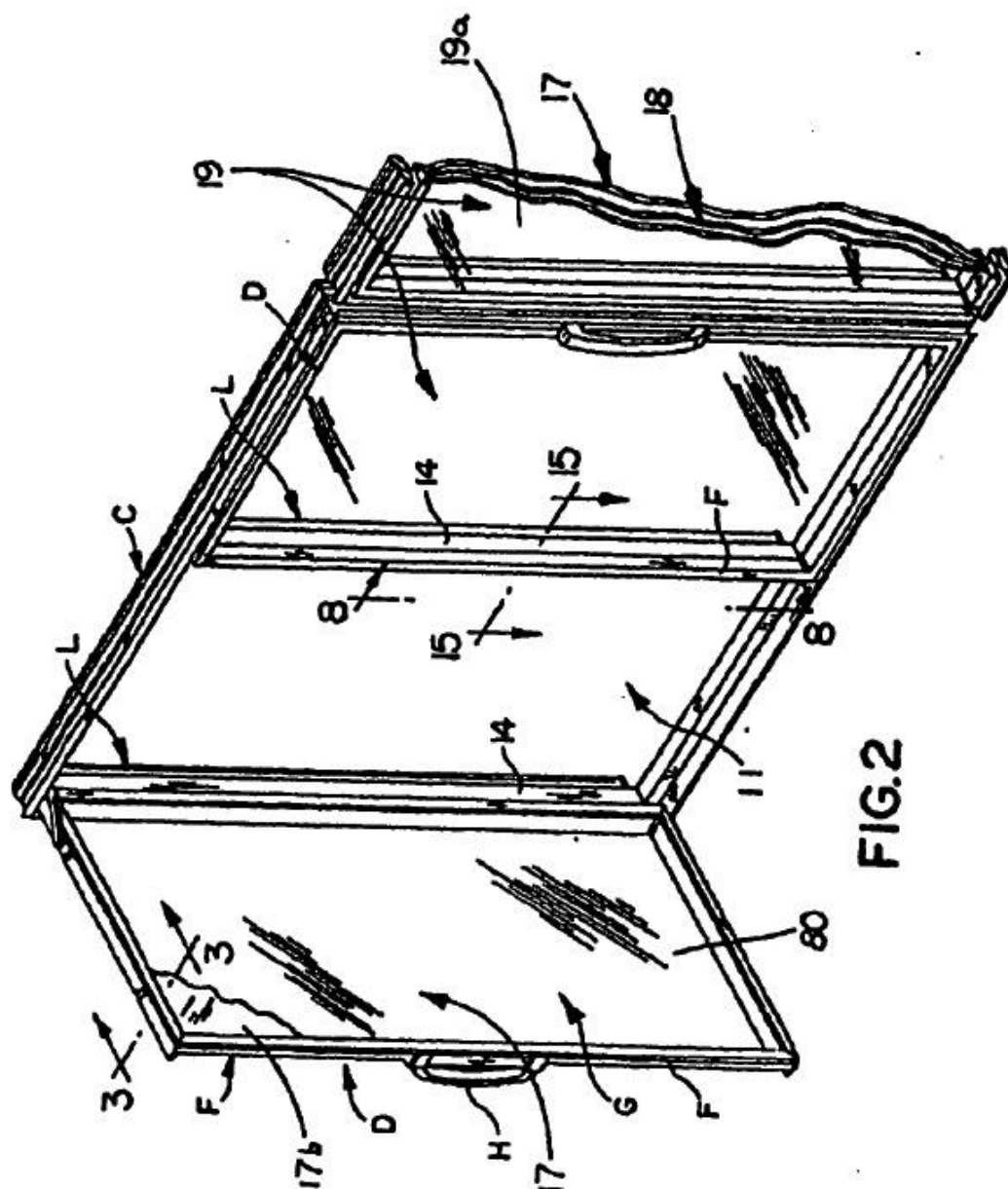
Cuando se evaluaron las muestras, la superficie recubierta estaba seca y no presentaba sustancialmente acumulación de polvo. La trans. visible era entre aproximadamente un 40 y aproximadamente un 50%. Las propiedades anti-empañamiento se evaluaron a determinados intervalos de tiempo. Más particularmente, se evaluaron los siguientes intervalos de tiempo: 6 segundos, 15 segundos, 30 segundos, 1 minuto, 2 minutos, 2 minutos y 30 segundos, 3 minutos, 4 minutos y 5-15 minutos. Cuando se abrieron las puertas recubiertas que presentaban las temperaturas de superficie establecidas anteriormente y, a continuación, se expusieron a las condiciones ambientales descritas anteriormente, no se produjo sustancialmente empañamiento en cualquiera de estos intervalos de tiempo. Del mismo modo, las puertas del frigorífico adyacentes a la puerta abierta tampoco se empañaron durante cualquiera de estos intervalos de tiempo. En otras palabras, cuando se abrió una puerta, dejando que el aire ambiente inundara el frigorífico, las puertas cerradas adyacentes a la puerta abierta no presentaron sustancialmente empañamiento.

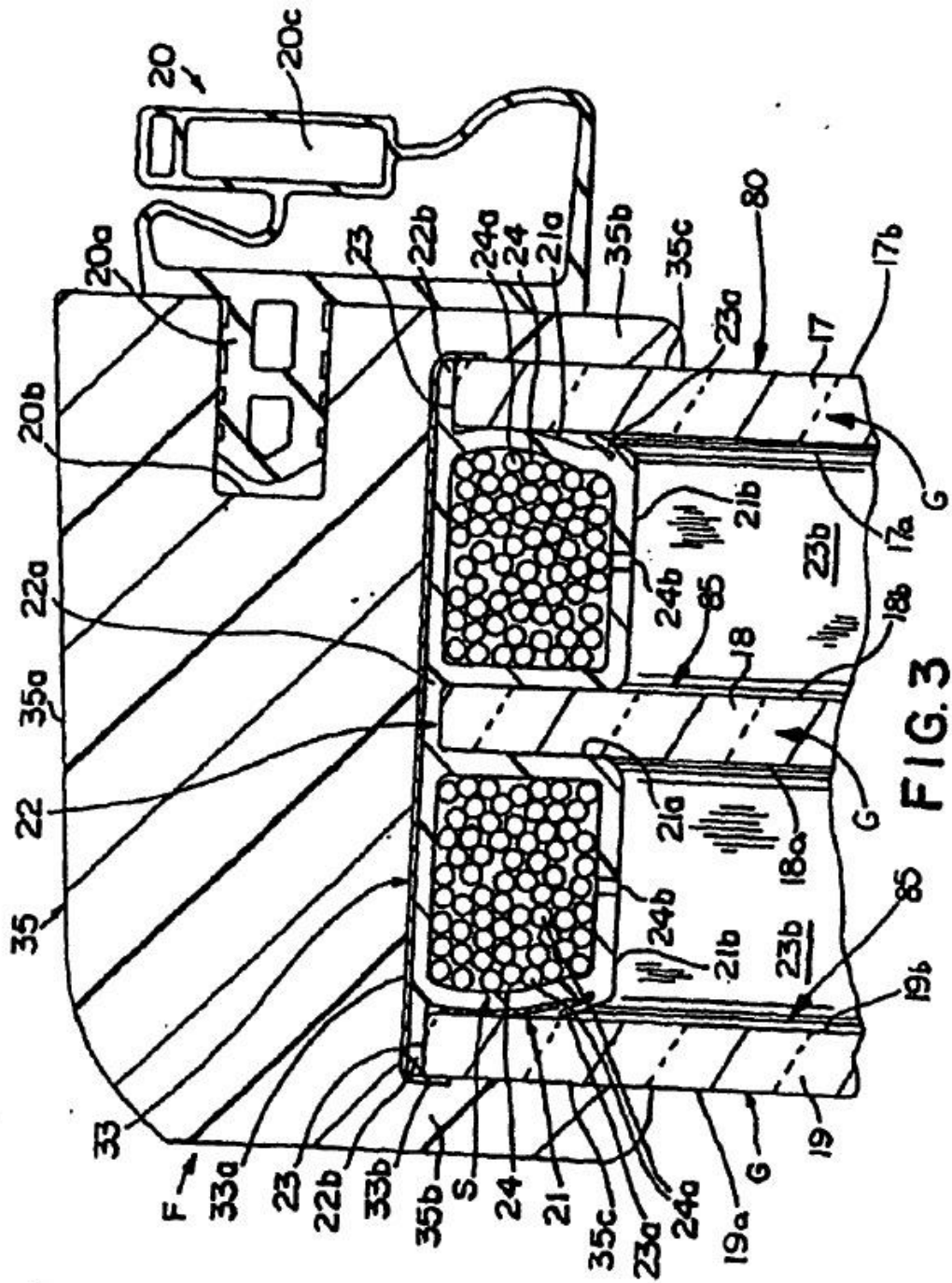
REIVINDICACIONES

1. Procedimiento para fabricar una puerta de un frigorífico que tiene un sustrato sustancialmente transparente, comprendiendo el procedimiento, los actos de:
5 mezclar de un isocianato bloqueado con un polioli para formar una mezcla;
aplicar la mezcla a por lo menos una parte del sustrato sustancialmente transparente; y
curar la mezcla,
10 en el que el sustrato forma parte de una puerta de un frigorífico o se utiliza para fabricar una puerta de un frigorífico.
2. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, en el cual el isocianato bloqueado comprende por lo menos uno de diisocianato de hexametileno, diisocianato de tolueno, diisocianato de difenilmetano, diisocianato de bis(metilciclohexilo), diisocianato de hexametileno bloqueado de oxima, diisocianato de tolueno bloqueado de dietil malonato, diisocianato de tolueno bloqueado con 3,5 dimetil pirazol y combinaciones de los mismos.
3. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 2, en el cual el isocianato bloqueado comprende diisocianato de tolueno bloqueado con 3,5 dimetil pirazol.
- 20 4. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, en el cual el isocianato comprende por lo menos uno de un biuret, diisocianato de diisoforona, diisocianato de hexametileno, isocianurato de un diisocianato, diisocianato de tolueno, diisocianato de difenilmetano, diisocianato de bis(metilciclohexilo), diisocianato de hexametileno bloqueado de oxima, diisocianato de tolueno bloqueado de dietil malonato, diisocianato de tolueno bloqueado con 3,5 dimetil pirazol y combinaciones de los mismos.
- 25 5. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, en el cual el isocianato incluye un componente de un agente de bloqueo que incluye por lo menos uno de oxima, pirazol, fenol y combinaciones de los mismos.
- 30 6. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, en el cual el curado de la mezcla se lleva a cabo entre aproximadamente 80 °C y aproximadamente 180 °C.
7. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, en el cual el curado de la mezcla se realiza a entre aproximadamente 125 °C y aproximadamente 135 °C.
- 35 8. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, en el cual el curado de la mezcla tiene lugar durante por lo menos aproximadamente 10 minutos.
9. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, en el cual el polioli comprende por lo menos uno de polietilenglicol, polipropilenglicol, polímeros en bloque de los mismos, y combinaciones de los mismos.
- 40 10. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, en el cual el polioli tiene un peso molecular igual o entre aproximadamente 600 y aproximadamente 800.
11. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, en el cual el polioli tiene un peso molecular igual o entre aproximadamente 800 y aproximadamente 1500.
- 45 12. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, en el cual el polioli tiene un peso molecular igual o entre aproximadamente 1500 a aproximadamente 4600.
13. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, en el cual el polioli tiene un peso molecular igual o mayor de aproximadamente 4600.
- 50 14. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, en el cual la mezcla está sustancialmente libre de reticulantes.
15. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, en el cual la mezcla está sustancialmente libre de surfactantes.
- 55 16. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, en el cual el acto de mezclado comprende, además, añadir un catalizador a la mezcla.
- 60 17. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, en el cual la mezcla comprende entre aproximadamente un 10 y aproximadamente un 85 por ciento de polioli y entre aproximadamente un 15 por ciento y aproximadamente un 90 por ciento en peso de isocianato.

18. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 17, en el cual la mezcla comprende, además, por lo menos uno de un catalizador, un disolvente, un agente reológico, y una combinación de los mismos.
- 5 19. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, en el cual la puerta del frigorífico comprende un sustrato adicional que tiene una superficie de baja emisividad o un revestimiento de baja emisividad sobre la misma.
20. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 19, en el cual la superficie o el revestimiento de baja emisividad no emite radiación por encima de aproximadamente 0,7 micras.
- 10 21. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 19, en el cual la superficie o el revestimiento de baja emisividad no emite radiación entre aproximadamente 0,7 y aproximadamente 2,7 micras.
22. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 19, en el cual la superficie de baja emisividad tiene una transmitancia visible de entre aproximadamente un 70% y aproximadamente un 90%.
- 15 23. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, en el cual el revestimiento comprende una superficie hidrófoba que tiene una tensión superficial y un interior hidrófilo que tiene hidrofilicidad.
- 20 24. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 23, en el cual la tensión superficial es menor de aproximadamente 30 dinas/cm.
- 25 25. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 23, en el cual la hidrofilicidad está entre aproximadamente un 20% de aumento de peso y un 150% de aumento de peso, cuando el revestimiento se sumerge en agua durante aproximadamente 96 horas a aproximadamente entre 20 y 25 °C.
- 30 26. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, en el cual el revestimiento tiene una turbidez *Taber* de menos de aproximadamente 10% a 100 ciclos con una carga de 500 gramos y una carga CS-10F utilizando pruebas ASTM D 4060.
- 35 27. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, en el cual no se forma sustancialmente empañamiento en la parte del sustrato que tiene el revestimiento sobre el mismo cuando el sustrato tiene una temperatura superficial inicial de menos de aproximadamente 0 °C, y se expone después a un entorno de aire húmedo con una temperatura de punto de rocío igual o mayor que la temperatura de la superficie durante un período de tiempo, siendo el período de tiempo mayor de aproximadamente 6 segundos.
28. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 27, en el cual el período de tiempo es mayor de cinco minutos.
- 40 29. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, en el cual no se forma sustancialmente empañamiento en la parte del sustrato que tiene el revestimiento sobre el mismo cuando el sustrato tiene una temperatura superficial inicial de menos de aproximadamente -18 °C, y se expone después a un entorno de aire húmedo con una temperatura de punto de rocío igual o mayor que la temperatura de la superficie durante un período de tiempo, siendo el período de tiempo mayor de aproximadamente 6 segundos.
- 45 30. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 29, en el cual el período de tiempo es mayor de cinco minutos.







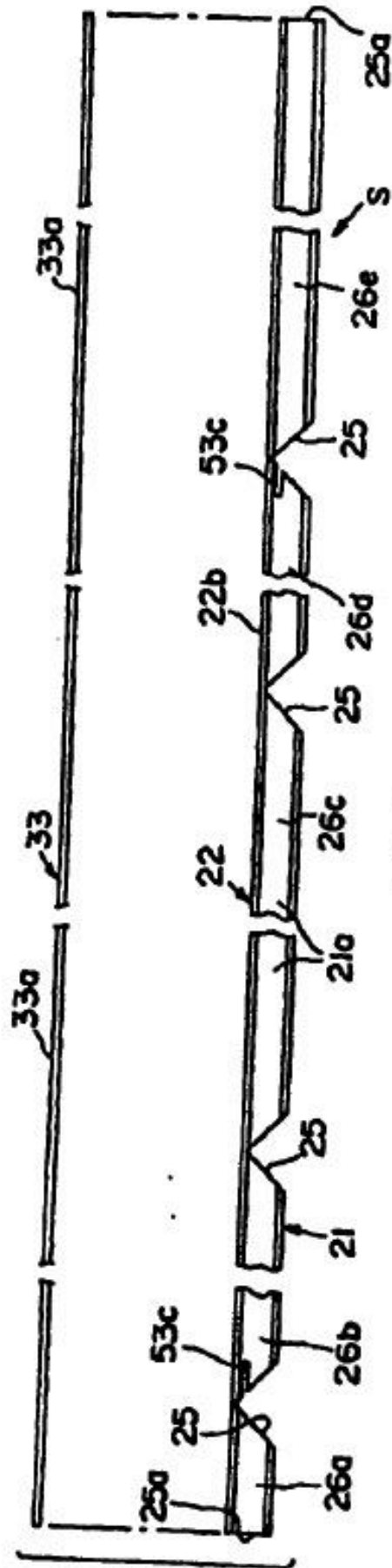
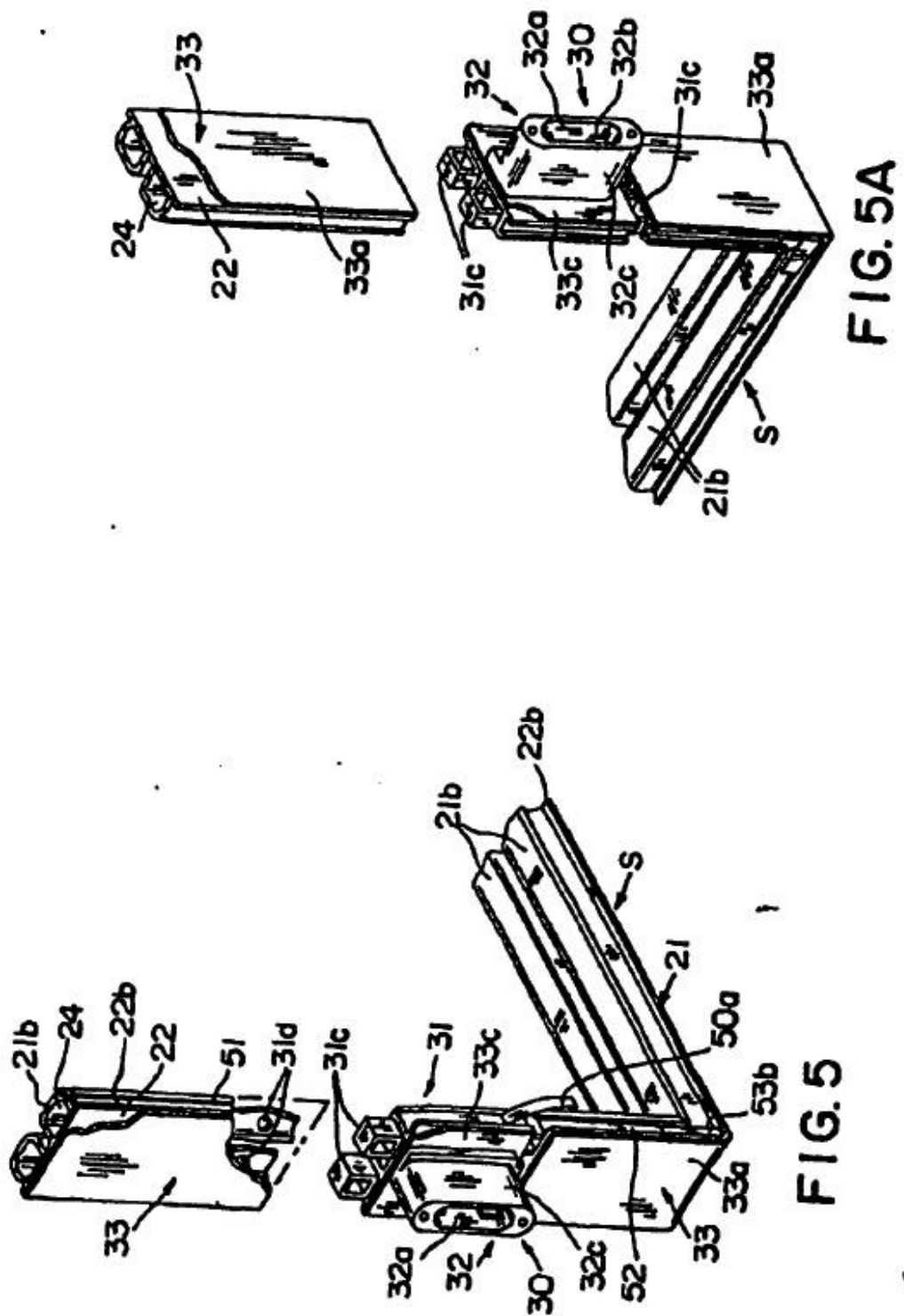


FIG. 4



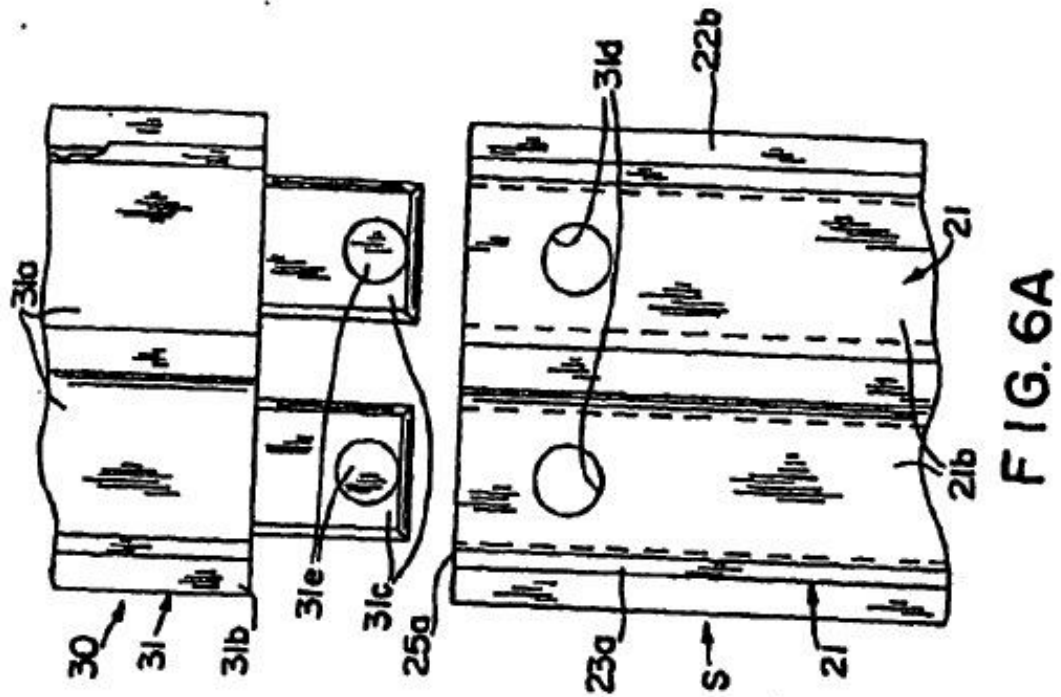


FIG. 6A

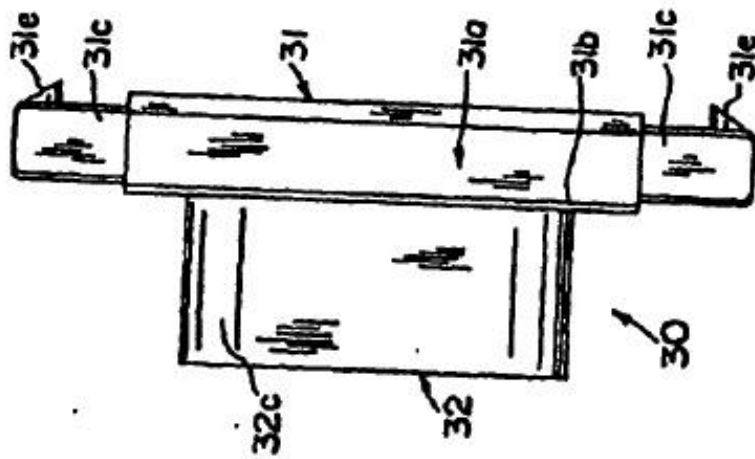


FIG. 6

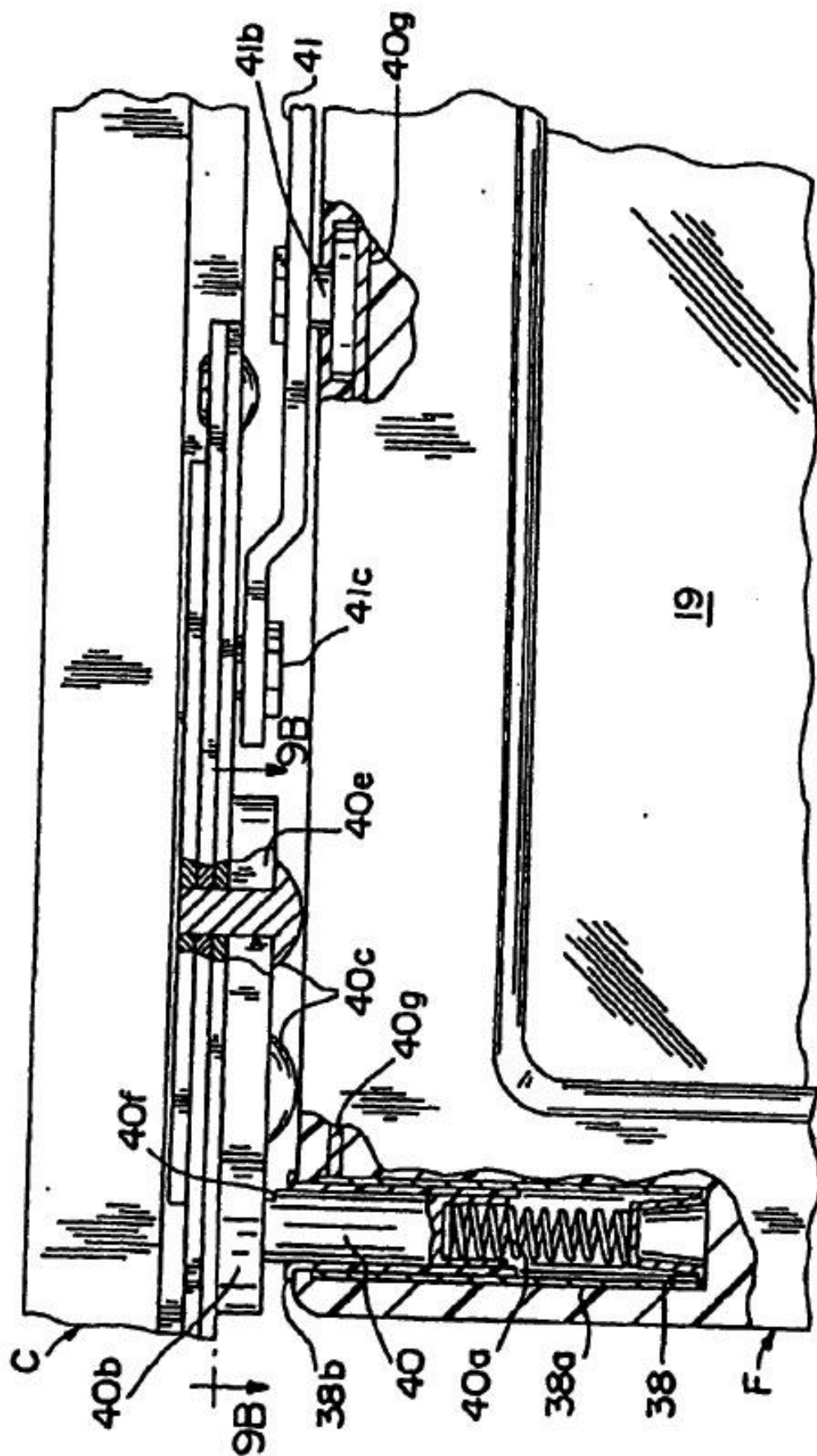
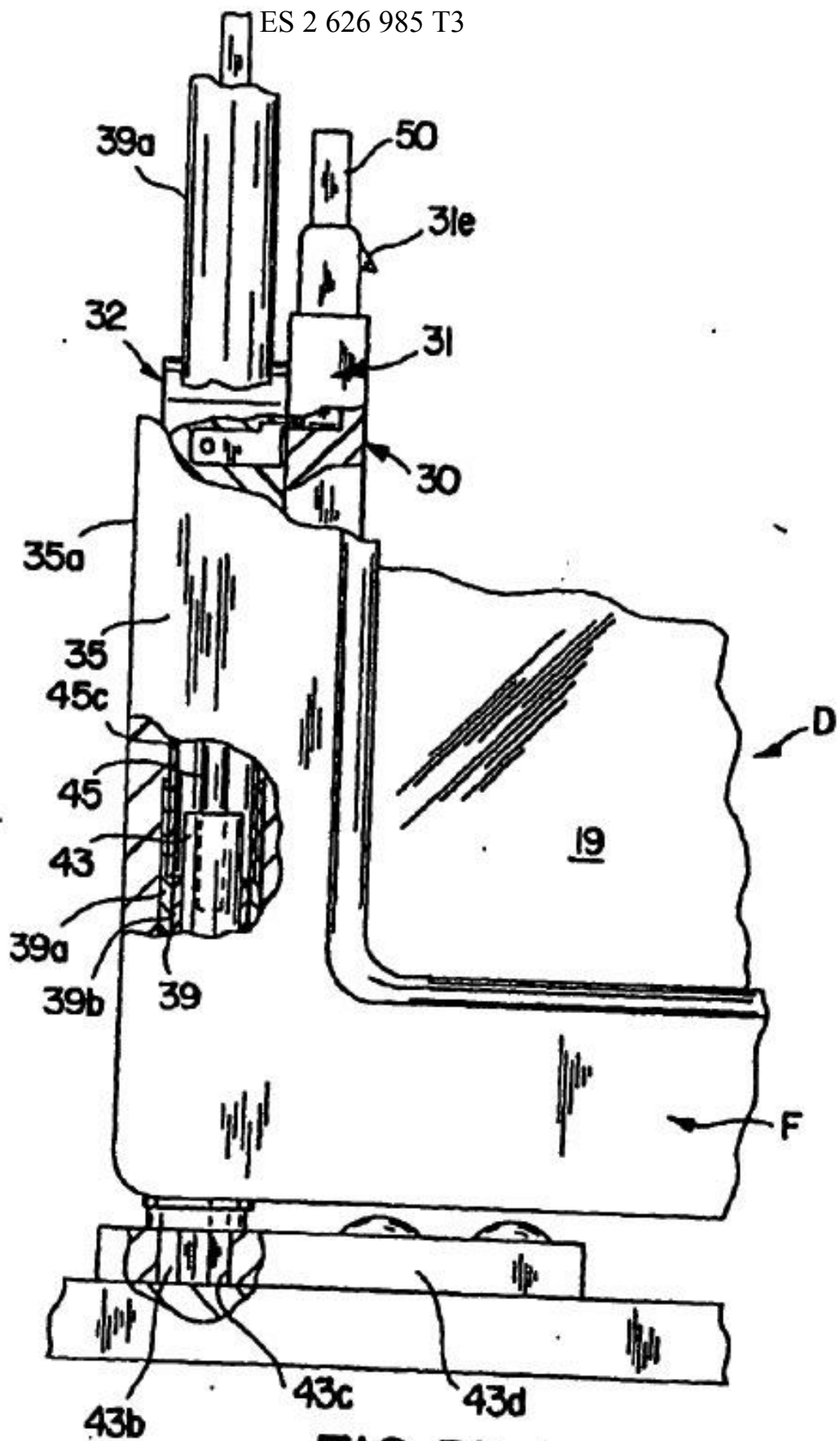
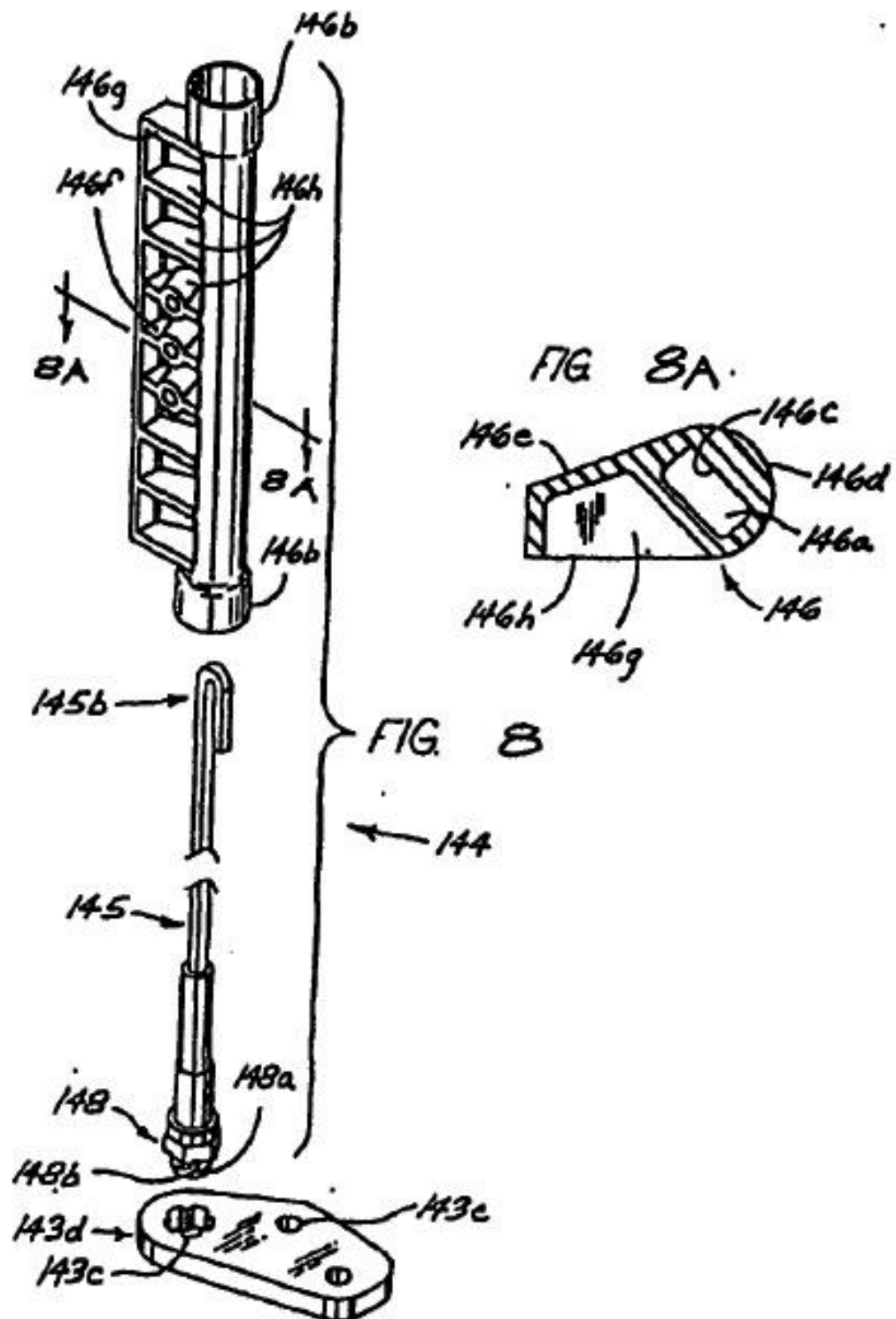
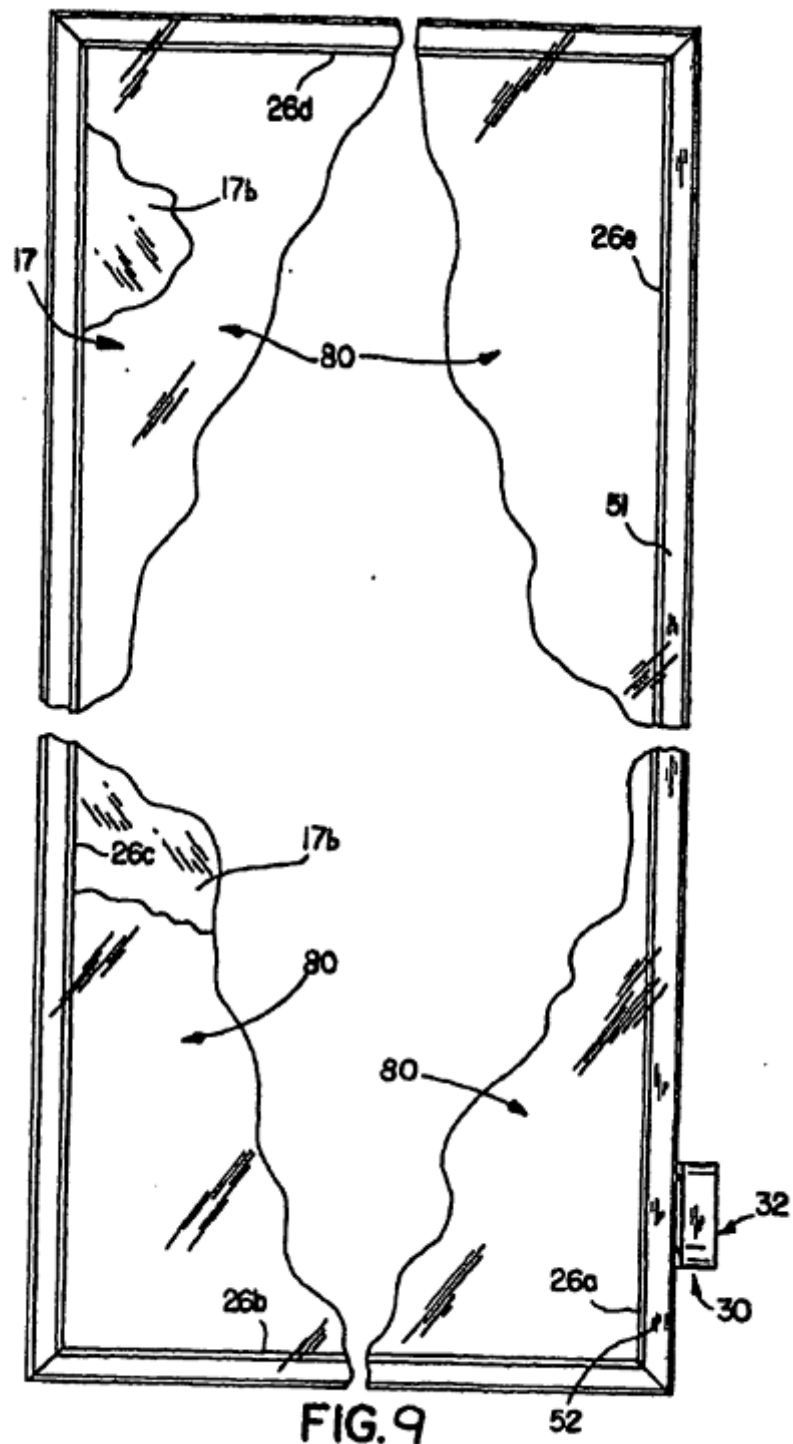


FIG. 7







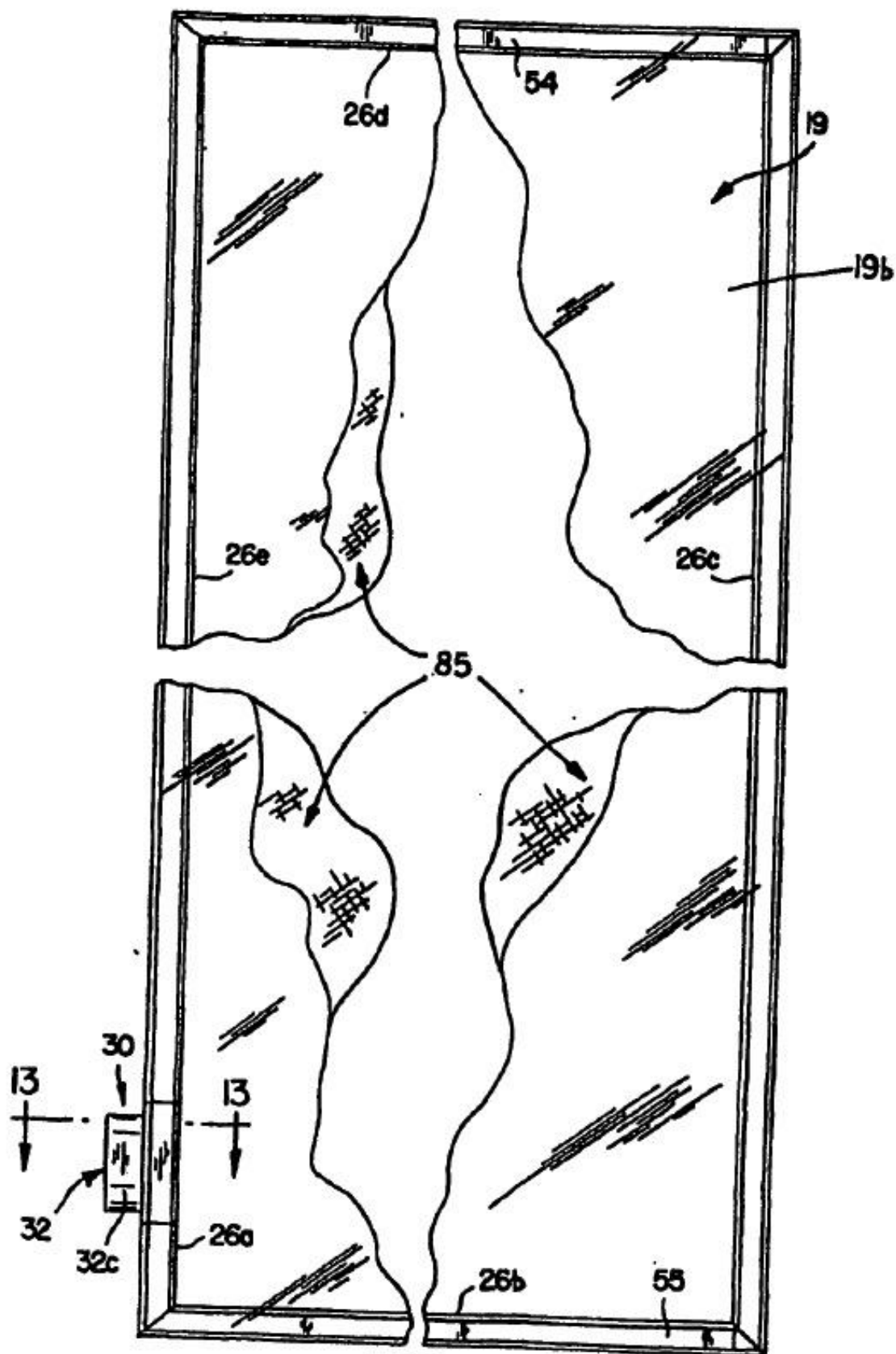


FIG. 10