

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 662 613**

51 Int. Cl.:

**C08G 18/79** (2006.01)  
**B64F 5/23** (2007.01)  
**C09D 5/00** (2006.01)  
**B64D 15/00** (2006.01)  
**C08G 77/26** (2006.01)  
**C08G 18/62** (2006.01)  
**C09D 175/04** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **27.03.2015 PCT/US2015/022902**  
 87 Fecha y número de publicación internacional: **01.10.2015 WO15148876**  
 96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **27.03.2015 E 15715611 (8)**  
 97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **24.01.2018 EP 3122796**

54 Título: **Método para mitigar la formación de hielo sobre un sustrato**

30 Prioridad:

**27.03.2014 US 201414227351**

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

**09.04.2018**

73 Titular/es:

**PPG INDUSTRIES OHIO, INC. (100.0%)  
3800 West 143rd Street  
Cleveland, Ohio 44111, US**

72 Inventor/es:

**TANG, GUANGLIANG;  
MORAVEK, SCOTT J.;  
RAKIEWICZ, EDWARD F.;  
SCHWARTZMILLER, DAVINA J.;  
ZALICH, MICHAEL A.;  
CONNELLY, BRUCE A. y  
ROPER, TODD M.**

74 Agente/Representante:

**VALLEJO LÓPEZ, Juan Pedro**

ES 2 662 613 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

Método para mitigar la formación de hielo sobre un sustrato

5 **Campo de la invención**

La presente invención se refiere a métodos para mitigar la formación de hielo sobre sustratos, particularmente adecuados para el uso en partes de aeronaves.

10 **Antecedentes de la invención**

El control del hielo es una preocupación importante y práctica para muchas industrias. Por ejemplo, la formación de hielo en aeronaves contribuyó aproximadamente al 12 % de los accidentes totales que ocurrieron entre 1990 y 2000, de acuerdo con la base de datos de accidentes de la Fundación de Seguridad Aérea de la AOPA (Asociación de Propietarios y Pilotos de Aeronaves).

La formación de hielo es muy probable que se produzca cuando la temperatura exterior está entre 0 °C y -20 °C. La formación de hielo puede causar la formación de hielo en las superficies aerodinámicas y otras superficies de la estructura de la aeronave, incluidas las alas, estabilizadores, timón, alerones, entradas del motor, hélices, rotores, fuselaje y similares. El hielo sobre la superficie de la aeronave puede distorsionar el flujo de aire sobre el ala, reduciendo rápidamente la elevación del ala y aumentando considerablemente la resistencia. Los ensayos en túnel aerodinámico y en vuelo han demostrado que las acumulaciones de escarcha, nieve y hielo (sobre el borde delantero o la superficie superior del ala) no más gruesas o duras que una pieza de papel de lija grueso reduce la elevación un 30 por ciento y aumenta la resistencia hasta un 40 por ciento. Acumulaciones mayores pueden reducir la elevación incluso más y pueden aumentar la resistencia un 80 por ciento o más.

La pulverización de la aeronave en el suelo con fluidos basados en glicol es cara y perjudicial para el medio ambiente. Por ejemplo, limpiar de hielo o nieve fina un Cessna 172 puede requerir 10-15 galones de fluido para un coste total de hasta 160 \$; limpiar la escarcha fina en un día completo de un avión de negocios de tamaño medio puede costar 300 \$, y eliminar la lluvia helada de una fuerte nevada del mismo avión de tamaño medio puede costar cerca de 10.000 \$.

Los productos químicos tales como los derivados de glicol éteres se han utilizado para descongelar aeronaves, ya que reducen eficazmente el punto de congelación. Recientemente, sin embargo, Canadá ha prohibido el 2-metoxietanol como producto químico descongelante por razones medio ambientales.

La anticongelación y la descongelación son dos enfoques básicos para prevenir la formación de hielo en aeronaves. La anticongelación se activa antes de que el avión entre en condiciones de formación de hielo, mientras que la descongelación se utiliza después de que el hielo se haya acumulado. Existen varios tipos de sistemas de descongelación y/o anticongelación para aeronaves modernas que se clasifican generalmente como mecánicos, químicos y térmicos. Ejemplos específicos incluyen arranques neumáticos, elementos electroexpulsivos yuxtapuestos múltiples, fluidos descongelantes, aire purgado desviado o aire caliente de etapas de turbina, y elementos electroconductores de calentamiento de resistencia. El consumo de energía para este equipo es grande. Por ejemplo, los vatios requeridos para un sistema de anticongelación en un motor simple y típico de alto rendimiento o aeronaves bimotor ligeras, usando los calentadores de resistencia, es aproximadamente 21.000 vatios.

El revestimiento de poliuretano se aplica actualmente sobre todas las superficies exteriores del avión debido al alto rendimiento tal como durabilidad, resistencia a la intemperie, resistencia a los productos químicos, resistencia a bajas temperaturas, resistencia a la corrosión y resistencia a los fluidos. Sin embargo, la estructura a los productos químicos de poliuretano tiene alta energía superficial y fuerte adherencia al hielo debido al enlace de hidrógeno.

El documento WO 2013/082393 revela un método para mitigar la formación de hielo sobre un sustrato aplicando al sustrato combinaciones de composiciones filmógenas que comprenden polímeros filmógenos funcionales y endurecedores o cualquiera de varios polisiloxanos y opcionalmente silanos con grupos reactivos.

Sería deseable el hecho de proporcionar un método para mitigar la formación de hielo sobre un sustrato usando un revestimiento que pudiera reducir considerablemente la adherencia de hielo y cumplir los requisitos de las especificaciones sobre los materiales de revestimiento de aeronaves.

60 **Sumario de la invención**

La presente invención está dirigida a un método para mitigar la formación de hielo sobre un sustrato, que comprende aplicar al sustrato una composición filmógena endurecible. La composición filmógena endurecible comprende:

65

- (a) un endurecedor que comprende grupos funcionales de isocianato;
- (b) un polímero filmógeno que comprende grupos funcionales reactivos con los grupos isocianato en (a);
- (c) un polímero acrílico que comprende (i) grupos funcionales pendientes reactivos con los grupos isocianato en (a) y (ii) cadenas laterales de polisiloxano; y
- 5 (d) un polisiloxano diferente del polímero filmógeno (b) y el polímero acrílico (c).

### Descripción detallada de la invención

10 A diferencia de cualesquiera otros ejemplos operativos, o donde se indique lo contrario, todos los números que expresan cantidades de ingredientes, condiciones de reacción y otros que se usan en la memoria descriptiva y reivindicaciones están previstos como modificados en todos los casos por el término "aproximadamente". Por consiguiente, a menos que se indique lo contrario, los parámetros numéricos expuestos en la siguiente memoria descriptiva y reivindicaciones adjuntas son aproximaciones que pueden variar dependiendo de las propiedades deseadas que se han de obtener mediante la presente invención. Como mínimo, y no en un intento de limitar la aplicación de la doctrina de los equivalentes al alcance de las reivindicaciones, cada parámetro numérico debe interpretarse al menos a la luz del número de dígitos significativos indicados y aplicando técnicas de redondeo habituales.

15 Independientemente de que los intervalos numéricos y parámetros que explican el amplio alcance de la invención sean aproximaciones, los valores numéricos explicados en los ejemplos específicos se presentan de la forma más precisa posible. Cualquier valor numérico, sin embargo, contiene de forma inherente algunos errores que son necesariamente el resultado de la desviación estándar que se encuentra en sus respectivas mediciones de ensayo.

20 Además, debe entenderse que cualquier intervalo numérico citado en el presente documento pretende incluir todos los subintervalos subincluidos en el mismo. Por ejemplo, un intervalo de "1 a 10" pretende incluir todos los subintervalos entre (y que incluyen) el valor mínimo citado de 1 y el valor máximo citado de 10, es decir, que tiene un valor mínimo igual a o mayor que 1 y un valor máximo igual a o menor que 10.

25 Como se usan en la presente memoria descriptiva y las reivindicaciones adjuntas, los artículos "un," "una," y "el", "la" incluyen referencias en plural, a menos que se limite de forma expresa e inequívoca a una referencia.

Tal y como se usa en la siguiente descripción y las reivindicaciones, los siguientes términos tienen los significados indicados a continuación:

35 La expresión "endurecible", tal y como se usa por ejemplo en conexión con una composición endurecible, significa que la composición indicada es polimerizable o reticulable a través de los grupos funcionales, por ejemplo, por un medio que incluye, pero sin limitación, exposición térmica (incluyendo endurecimiento a temperatura ambiente) y/o catalítica.

40 El término "endurecer", "endurecimiento" o términos similares, tal y como se usan en conexión con una composición endurecida o endurecible, por ejemplo, una "composición endurecida" de alguna descripción específica, significa que al menos una parte de los componentes polimerizables y/o reticulación que forman la composición endurecible se polimeriza y/o reticula. Adicionalmente, el endurecimiento de una composición polimerizable se refiere a someter a dicha composición a condiciones de endurecimiento tal como, pero sin limitarse, endurecimiento térmico, que conduce a la reacción de los grupos funcionales reactivos de la composición, y que tiene como resultado la polimerización y la formación de una fracción polimerizada. Cuando se somete una composición polimerizable a condiciones de endurecimiento, tras la polimerización y después tiene lugar la reacción de la mayoría de los grupos terminales reactivos, la velocidad de reacción del resto de grupos terminales reactivos que no han reaccionado se vuelve progresivamente más lenta. La composición polimerizable se puede someter a condiciones de endurecimiento hasta que experimente endurecimiento al menos de forma parcial. La expresión "al menos parcialmente endurecida" significa someter a la composición polimerizable a condiciones de endurecimiento, cuando tiene lugar la reacción de al menos una parte de los grupos reactivos de la composición, para formar una fracción polimerizada. La composición polimerizable también se puede someter a condiciones de endurecimiento de forma que se obtenga un endurecimiento sustancialmente completo y en la que el endurecimiento adicional no tiene como resultado una mejora significativa de las propiedades del polímero, tales como dureza.

50 El término "reactivo" se refiere a un grupo funcional capaz de experimentar una reacción química con sí mismo y/u otros grupos funcionales de forma espontánea o tras la aplicación de calor o en presencia de un catalizador o por otros medios conocidos por los expertos en la técnica.

60 Por "polímero" se entiende un polímero incluidos homopolímeros y copolímeros, y oligómeros. Por "material compuesto" se entiende una combinación de dos o más materiales diferentes.

65 En el método de la presente invención, el hielo acumulado sobre un sustrato se mitiga aplicando a la superficie del sustrato una composición filmógena endurecible. Los sustratos adecuados en el método de la presente invención incluyen sustratos metálicos rígidos tales como metales ferrosos, aluminio, aleaciones de aluminio, cobre, y otros

5 sustratos de metal y de aleaciones. Los sustratos de metal ferroso usados en la práctica de la presente invención pueden incluir hierro, acero y aleaciones de los mismos. Los ejemplos no limitantes de materiales de acero útiles incluyen acero laminado en frío, acero galvanizado (revestido con cinc), acero electrogalvanizado, acero inoxidable, acero decapado, aleación de cinc-hierro tal como GALVANNEAL y combinaciones de los mismos. También se  
 10 pueden usar combinaciones o materiales compuestos de metales ferrosos y no ferrosos. En determinadas realizaciones de la presente invención, el sustrato comprende un material compuesto tal como un plástico o un compuesto de fibra de vidrio. En una realización particular, el sustrato es un compuesto de fibra de vidrio y/o de fibra de carbono en forma de pala eólica. El método también es adecuado para mitigar la formación de hielo sobre sustratos usados en turbinas y en partes de aeronaves tales como superficies de sustentación, alas, estabilizadores, timones, alerones, entradas del motor, hélices, rotores, fuselaje y similares.

15 Antes de depositar cualesquiera composiciones de revestimiento sobre la superficie del sustrato, es una práctica común, aunque no necesaria, eliminar las materias extrañas de la superficie limpiando a fondo y desengrasando la superficie. Dicha limpieza tiene lugar normalmente después de formar el sustrato (estampado, soldadura, etc.) en una forma de uso final. La superficie del sustrato se puede limpiar por medios físicos o químicos, tal como abrasión mecánica de la superficie o limpieza/desengrasado con agentes limpiadores alcalinos o ácidos disponibles en el comercio que son bien conocidos por los expertos en la materia, tales como metasilicato de sodio e hidróxido de sodio. Un ejemplo no limitante de un agente limpiador es CHEMKLEEN 163, un limpiador de base alcalina disponible  
 20 comercialmente en PPG Industries, Inc.

A continuación de la etapa de limpieza, el sustrato se puede enjuagar con agua desionizada, con un disolvente, o una solución acuosa de agentes de lavado para eliminar cualquier residuo. El sustrato puede ser secado al aire, por ejemplo, usando una cuchilla de aire, por vaporización instantánea del agua por breve exposición del sustrato a temperatura elevada o por el pasaje del sustrato entre rodillos escurridores.  
 25

El sustrato puede ser una superficie desnuda, limpia; puede ser oleoso, pretratado con una o más composiciones de pretratamiento, y/o prepintado con una o más composiciones de revestimiento, imprimadores, revestimientos de acabado, etc., aplicados a cualquier método incluyendo, aunque no de forma limitativa, electrodeposición, pulverización, revestimiento por inmersión, revestimiento con rodillo, revestimiento en cortina, y similares.  
 30

En el método de la presente invención, una composición filmógena endurecible se aplica a al menos una superficie del sustrato. Un sustrato puede tener una superficie continua, o dos o más superficies tales como dos superficies opuestas. Normalmente, la superficie que está revestida es cualquiera que se prevé que esté expuesta a condiciones propicias a la formación de hielo.  
 35

En determinadas realizaciones, la composición filmógena endurecible aplicada al sustrato en el método de la presente invención incluye:

- (a) un endurecedor que comprende grupos funcionales múltiples de isocianato;
- (b) un polímero filmógeno que comprende grupos funcionales múltiples reactivos con los grupos isocianato en (a);
- (c) un polímero acrílico que comprende (i) grupos funcionales pendientes reactivos con los grupos isocianato en (a) y (ii) cadenas laterales de polisiloxano; y
- (d) un polisiloxano diferente del polímero filmógeno (b) y el polímero acrílico (c).

45 El endurecedor (a) usado en la composición filmógena endurecible se puede seleccionar de uno o más poliisocianatos tales como diisocianatos y triisocianatos incluyendo biurets e isocianuratos. Los diisocianatos incluyen tolueno diisocianato, 4,4'-metilen-bis(ciclohexil isocianato), isoforona diisocianato, una mezcla isomérica de 2,2,4- y 2,4,4-trimetil hexametileno diisocianato, 1,6-hexametileno isocianato, tetrametil xilileno diisocianato y/o 4,4'-difenilmetileno diisocianato. Se pueden usar biurets de cualquier diisocianato adecuado incluyendo 1,4-tetrametileno diisocianato y 1,6-hexametileno diisocianato. Además, se pueden emplear biurets de diisocianatos cicloalifáticos tales como isoforona diisocianato y 4,4'-metileno-bis-(ciclohexil isocianato). Ejemplos de aralquil diisocianatos adecuados a partir de los cuales se pueden preparar biurets son meta-xilileno diisocianato y  $\alpha, \alpha', \alpha'$ -tetrametilmeta-xilileno diisocianato.  
 50

Isocianatos trifuncionales se pueden usar también como endurecedor, por ejemplo, trímeros de isoforona diisocianato, nonano triisocianato, trifenilmetano triisocianato, 1,3,5-benceno triisocianato, 2,4,6-tolueno triisocianato, un aducto de trimetilol y tetrametil xileno diisocianato comercializados con el nombre CYTHANE 3160 en CYTEC Industries, y DESMODUR N 3300, que es el isocianurato de hexametileno diisocianato, disponible en Bayer Corporation. Los poliisocianatos usados específicamente son trímeros de diisocianatos tales como hexametileno diisocianato e isoforona diisocianato.  
 60

El poliisocianato puede ser también uno de los anteriormente descritos, con prolongación de cadena con una o más poliaminas y/o polioles que usan materiales adecuados y técnicas conocidas por los expertos en la técnica para formar un prepolímero de poliuretano teniendo grupos funcionales de isocianato. Los poliisocianatos particularmente adecuados se describen en la solicitud de patente de los Estados Unidos Número de publicación 2013/0344253 A1,  
 65

parágrafos [0012]-[0033].

5 El endurecedor (a) está presente en las composiciones filmógenas en una cantidad que varía en un intervalo de 10 a 90 por ciento en peso, tal como del 40 al 65 por ciento en peso, frecuentemente 45 a 60 por ciento en peso, basado en el peso total de los sólidos de resina en la composición.

10 La composición filmógena endurecible usada en el método de la presente invención comprende además al menos un polímero filmógeno (b) que tiene grupos funcionales múltiples reactivos con los grupos isocianato en (a). Dichos grupos funcionales son normalmente grupos funcionales hidroxilo y/o amina.

15 El polímero filmógeno puede comprender un polímero de adición funcional de hidroxilo, polímero de poliéster, polímero de poliuretano y/o polímero de poliéter. Frecuentemente, se usa un polímero acrílico y/o polímero de poliéster que tiene grupos funcionales hidroxilo múltiples.

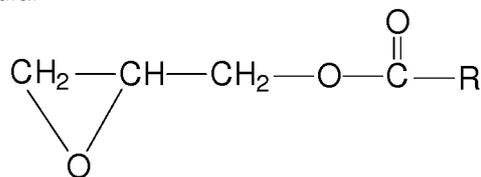
20 Los polímeros de adición adecuados incluyen copolímeros de uno o más monómeros insaturados etilénicamente tales como ésteres alquílicos de ácido acrílico o ácido metacrílico, opcionalmente junto con uno o más monómeros polimerizables etilénicamente insaturados. Los ésteres alquílicos útiles de ácido acrílico o metacrílico incluyen ésteres alquílicos alifáticos que contienen de 1 a 30 y preferentemente de 4 a 18 átomos de carbono en el grupo alquilo. Los ejemplos no limitantes incluyen metacrilato de metilo, metacrilato de etilo, metacrilato de butilo, acrilato de etilo, acrilato de butilo y acrilato de 2-etil-hexilo. Otros monómeros etilénicamente insaturados aptos para copolimerización adecuados incluyen compuestos aromáticos de vinilo tales como estireno y vinil tolueno; nitrilos tales como acrilonitrilo y metacrilonitrilo; haluros de vinilo y vinilideno tales como cloruro de vinilo y fluoruro de vinilideno y ésteres vinílicos tales como acetato de vinilo.

25 El copolímero acrílico puede incluir grupos funcionales hidroxilo, que con frecuencia se incorporan en el polímero incluyendo uno o más monómeros funcionales de hidroxilo en los reaccionantes usados para producir el copolímero. Los monómeros funcionales de hidroxilo útiles incluyen acrilatos de hidroxialquilo y metacrilatos, que normalmente tienen de 2 a 4 átomos de carbono en el grupo hidroxialquilo, tales como acrilato de hidroxietilo, acrilato de hidroxipropilo, acrilato de 4-hidroxibutilo, aductos funcionales hidroxilo de caprolactona y acrilatos de hidroxialquilo, y metacrilatos correspondientes, así como también los monómeros funcionales beta-hidroxilo éster descritos a continuación.

30 Los monómeros funcionales de beta-hidroxilo éster se pueden preparar a partir de monómeros funcionales epoxi, etilénicamente insaturados y ácidos carboxílicos que tienen de aproximadamente 13 a aproximadamente 20 átomos de carbono, o a partir de monómeros funcionales de ácido etilénicamente insaturados y compuestos epoxi que contienen al menos 5 átomos de carbono que no son polimerizables con el monómero funcional de ácido etilénicamente insaturado.

35 Los monómeros funcionales epoxi, etilénicamente insaturados útiles usados para preparar los monómeros funcionales de beta-hidroxilo éster incluyen, pero sin limitación, acrilato de glicidilo, metacrilato de glicidilo, alil glicidil éter, metalil glicidil éter, aductos 1:1 (molar) de monoisocianatos etilénicamente insaturados con monoepóxidos funcionales hidroxilo tales como glicidol, y ésteres glicidílicos de ácidos policarboxílicos polimerizables tales como ácido maleico. Se prefieren acrilato de glicidilo y metacrilato de glicidilo. Los ejemplos de ácidos carboxílicos incluyen, pero sin limitación, ácidos monocarboxílicos saturados tales como ácido isoesteárico y ácidos carboxílicos insaturados aromáticos.

40 Los monómeros funcionales de ácido etilénicamente insaturados útiles usados para preparar monómeros funcionales de beta-hidroxilo éster incluyen ácidos monocarboxílicos tales como ácido acrílico, ácido metacrílico, ácido crotónico; ácidos dicarboxílicos tales como ácido itacónico, ácido maleico y ácido fumárico; y monoésteres de ácidos dicarboxílicos tales como maleato de monobutilo e itaconato de monobutilo. El monómero funcional de ácido etilénicamente insaturado y el compuesto epoxi se hacen reaccionar normalmente en una relación equivalente 1:1. El compuesto epoxi no contiene insaturación etilénica que tomaría parte en la polimerización iniciada por radicales libres con el monómero funcional de ácido insaturado. Los compuestos epoxi útiles incluyen óxido de 1,2-penteno, óxido de estireno y glicidil éteres o ésteres, que preferentemente contienen de 8 a 30 átomos de carbono, tales como butil glicidil éter, octil glicidil éter, fenil glicidil éter y para-(butil terciario) fenil glicidil éter. Los ésteres glicidílicos preferidos incluyen los de la estructura:



60 en la que R es un radical hidrocarburo que contiene de aproximadamente 4 a aproximadamente 26 átomos de carbono. Preferentemente, R es un grupo hidrocarburo ramificado que tiene de aproximadamente 8 a

aproximadamente 10 átomos de carbono, tal como neopentanoato, neoheptanoato o neodecanoato. Los ésteres glicídicos adecuados de ácidos carboxílicos incluyen VERSATI ACID 911 y CARDURA E, cada uno de los cuales se encuentran comercialmente disponibles en Shell Chemical Co.

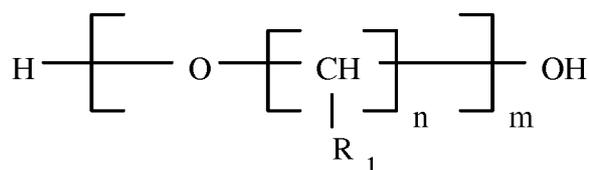
5 En determinadas realizaciones de la presente invención, el plímero usado en la composición filmógena endurecible comprende un polímero fluorado. Ejemplos no limitantes de fluoropolímeros adecuados incluyen copolímeros alternantes de fluoroetileno-alquil vinil éter (tales como los descritos en la patente de Estados Unidos N.º 4.345.057) disponible en Asahi Glass Company con el nombre LUMIFLON; ésteres poliméricos fluoroalifáticos disponibles en el comercio en 3M de St. Paul, Minnesota con el nombre FLUORAD; y resinas de (met)acrilato funcionales de hidroxilo perfluoradas.

10 Se puede usar un polímero de poliéster en la composición filmógena endurecible. Dichos polímeros se pueden preparar de forma conocida por medio de condensación de alcoholes polihídricos y ácidos policarboxílicos. Los alcoholes polihídricos adecuados incluyen, pero sin limitación, etilenglicol, propilenglicol, butilenglicol, 1,6-hexilenglicol, neopentilglicol, dietilenglicol, glicerol, trimetilol propano y pentaeritrol. Los ácidos policarboxílicos adecuados incluyen, pero sin limitación, ácido succínico, ácido adípico, ácido azelaico, ácido sebácico, ácido maleico, ácido fumárico, ácido ftálico, ácido tetrahidroftálico, ácido hexahidroftálico y ácido trimelítico. Además de los ácidos policarboxílicos mencionados anteriormente, se pueden usar equivalentes funcionales de los ácidos tales como anhídridos donde existen o se pueden usar ésteres alquílicos inferiores de los ácidos tales como ésteres metílicos. Los poliésteres derivados de ésteres cíclicos tales como caprolactona son también adecuados.

15 Los poliuretanos se usan también en la composición filmógena endurecible. Entre los poliuretanos que se pueden usar están los polioles poliméricos que generalmente se preparan haciendo reaccionar los poliéster polioles o polioles acrílicos, tales como los mencionados anteriormente, con un poliisocianato de forma que la relación equivalente de OH/NCO sea mayor que 1:1, para que los grupos hidroxilo libres estén presentes en el producto. El poliisocianato orgánico que se usa para preparar el poliuretano polioliol puede ser un poliisocianato aromático o alifático o una mezcla de los dos. Se prefieren diisocianatos, aunque se pueden usar poliisocianatos superiores en lugar de, o en combinación con, los diisocianatos. Los ejemplos de diisocianatos aromáticos adecuados son 4,4'-difenilmetano diisocianato y tolueno diisocianato. Los ejemplos de diisocianatos alifáticos adecuados son 2,2,4,4-tetraclorobis(4-clorofenil) metano diisocianato y tolueno diisocianato. Los ejemplos de diisocianatos alifáticos de cadena lineal tales como 1,6-hexametileno diisocianato. Además, se pueden emplear los diisocianatos cicloalifáticos. Los ejemplos incluyen isoforona diisocianato y 4,4'-metilen-bis-(ciclohexil isocianato). Los ejemplos de poliisocianatos superiores adecuados son 1,2,4-benceno triisocianato y polimetileno polifenil isocianato. Como en el caso de los poliésteres, los poliuretanos se pueden preparar con grupos ácido carboxílico que no han reaccionado, que tras neutralización con bases tales como aminas permiten la dispersión en un medio acuoso.

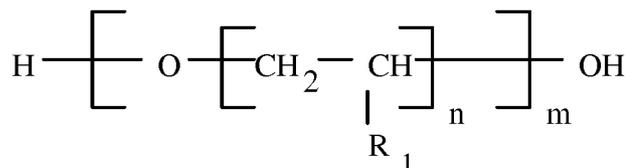
20 Ejemplos de poliéter polioles son los polialquileno éter polioles que incluyen aquellos que tienen la siguiente fórmula estructural:

(i)



40 o

(ii)



45 donde el sustituyente R<sub>1</sub> es hidrógeno o alquilo inferior conteniendo de 1 a 5 átomos de carbono incluyendo sustituyentes mixtos, y n es normalmente de 2 a 6 y m es de 8 a 100 o superior. Se incluyen glicoles de poli(oxitetrametieno), poli(oxitetraetieno) glicoles, poli(oxi-1,2-propileno) glicoles, y poli(oxi-1,2-butileno) glicoles.

50 También son útiles los poliéter polioles formados a partir de la oxalquilación de varios polioles, por ejemplo, dioles tales como etilenglicol, 1,6-hexanodiol, Bisfenol A y similares, u otros polioles superiores tales como

trimetilolpropano, pentaeritritol, y similares. Los polioles de funcionalidad superior que se pueden utilizar como se ha indicado pueden obtenerse, por ejemplo, por la oxialquilación de compuestos tales como sacarosa o sorbitol. Un método de oxialquilación utilizado habitualmente es la reacción de un poliol con un óxido de alqueno, por ejemplo, óxido de propileno o etileno, en presencia de un catalizador ácido o básico. Los poliéteres particulares incluyen aquellos comercializados con los nombres TERATHANE y TERACOL, disponibles en E. I. Du Pont de Nemours and Company, Inc., y POLYMEG, disponible en Q O Chemicals, Inc., una empresa filial de Great Lakes Chemical Corp.

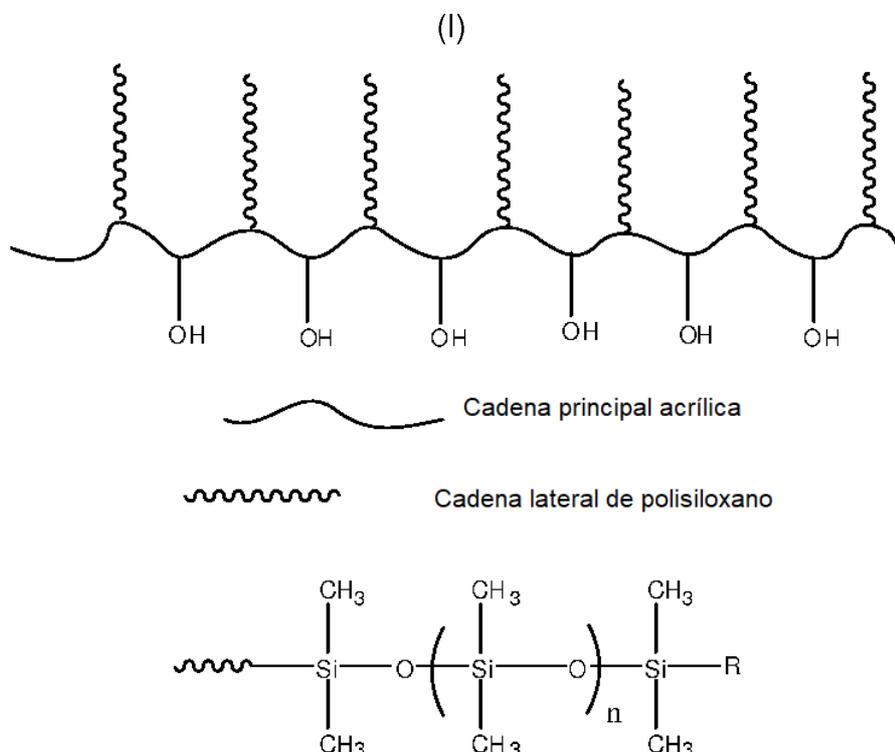
Los polímeros filmógenos funcionales de aminas son aminas de polioxipropileno disponibles en el comercio con la denominación comercial registrada JEFFAMINE®; también son adecuados los polímeros acrílicos funcionales de aminas y polímeros de poliésteres preparados como se conoce en la técnica.

El polímero filmógeno (b) está presente en las composiciones filmógenas en una cantidad que varía en un intervalo de 10 a 90 por ciento en peso, tal como del 35 al 60 por ciento en peso, frecuentemente 40 a 50 por ciento en peso, basado en el peso total de los sólidos de resina en la composición.

En determinadas realizaciones de la presente invención, el endurecedor (a) que tiene grupos funcionales de isocianato se utiliza en exceso relativo para el polímero filmógeno en la composición filmógena endurecible. Por ejemplo, la proporción equivalente de grupos isocianato en el endurecedor para los grupos funcionales en el polímero filmógeno puede ser 1,1 a 2,0:1, frecuentemente 1,1 a 1,7:1, o 1,5 a 1,7:1.

En realizaciones particulares de la presente invención, la composición de resina de varios componentes DESOTHANE CA 8905HP o DESOTHANE HS CA 8925/I1050, ambos disponibles en PPG Aerospace, se usa como el endurecedor (a) y el polímero filmógeno (b) en el método de la presente invención.

La composición filmógena endurecible usada en el método de la presente invención comprende además (c) un polímero acrílico que comprende (i) grupos funcionales pendientes reactivos con grupos isocianato en (a) y (ii) cadenas laterales de polisiloxano. Dichos polímeros, conocidos como polímeros acrílicos modificados con silicona, tienen normalmente una pluralidad de cadenas laterales de polisiloxano a lo largo de la cadena principal del polímero, así como una pluralidad de grupos funcionales pendientes y/o terminales reactivos con los grupos isocianato en (a). Una estructura funcional de hidroxilo (I) representativa se muestra a continuación:



donde n se selecciona de manera que el peso molecular ponderado medio de cada cadena lateral se encuentre entre 1000 y 30.000.

Los polímeros acrílicos funcionales de hidroxilo demuestran valores de hidroxilo en el intervalo de 5 a 100, frecuentemente de 10 a 80, y más frecuentemente de 20 a 60 mg de KOH/g. El peso molecular ponderado medio del polímero acrílico (c) se encuentra en el intervalo de 3.000 a 100.000, frecuentemente de 4.000~80.000 y más

frecuentemente de 5.000~60.000. Los polímeros acrílicos adecuados (c) se divulgan en la Patente de los Estados Unidos Número 7.122.599, columna 2, línea 35-columna 7, línea 40. Un polímero acrílico particularmente adecuado es BYK-SILCLEAN 3700, disponible en BYK-Chemie.

- 5 Las cantidades típicas de polímero acrílico (c) en la composición filmógena endurecible varían de 1 a 40 por ciento en peso, tal como del 2 al 30 por ciento en peso, frecuentemente de 3 a 20 por ciento en peso, basado en el peso total de los sólidos de resina de la composición de formación de película endurecible.

- 10 La composición filmógena endurecible usada en el método de la presente invención comprende además (d) un polisiloxano. El polisiloxano es diferente del polímero filmógeno (b) y el polímero acrílico (c), y tiene un peso molecular ponderado medio de 200 a 100.000, tal como de 500 a 100.000, frecuentemente de 1.000 a 75.000 y más frecuentemente de 2.000 a 50.000. Los polisiloxanos adecuados incluyen polisiloxanos poliméricos tal como el polidimetilsiloxano (PDMS). El polisiloxano es no funcional; es decir, no es reactivo con grupos funcionales sobre otros componentes en la composición filmógena endurecible, o bien el polisiloxano tiene al menos un grupo funcional que es reactivo con los grupos funcionales sobre al menos otro componente en la composición filmógena endurecible. Por ejemplo, el polisiloxano puede tener al menos un grupo funcional de hidroxilo y/o amina, tal como PDMS con al menos dos grupos funcionales, permitiendo que reaccione con el endurecedor que tiene grupos funcionales de isocianato. Los ejemplos de polisiloxanos disponibles en el comercio incluyen WACKER FLUID NH 130D, de WACKER Chemie AG; Shin-Etsu KF-6003, disponible en Shin-Etsu; MCR-C18, MCR-C62, y DMS-S31, disponible en GELEST, Inc.; y DC 200-1000, disponible en Dow Corning. El polisiloxano (d) está presente en la composición filmógena endurecible en una cantidad suficiente para mitigar la formación de hielo sobre el sustrato cuando se somete a condiciones que conducen a la formación de hielo; las cantidades típicas de polisiloxano en la composición filmógena endurecible varían de 1 a 40 por ciento en peso, tal como del 2 al 30 por ciento en peso, frecuentemente de 3 a 20 por ciento en peso, basado en el peso total de los sólidos de resina de la composición de formación de película endurecible.
- 25

- Cabe destacar que la presencia del polímero acrílico (c) en la composición filmógena endurecible mejora la compatibilidad entre el polisiloxano (d) y otros componentes en la composición filmógena endurecible. Cuando el polímero acrílico (c) no está presente en la composición filmógena endurecible, el revestimiento resultante está sujeto a los defectos superficiales tales como ojos de pescado y cráteres, y tiene apariencia oleosa.
- 30

- Las composiciones filmógenas de la presente invención pueden comprender además un agente de carga. Los ejemplos de los agentes de carga que pueden estar presentes incluyen minerales finamente divididos tales como sulfato de bario, sílice, incluyendo sílice ahumada y sílice coloidal, alúmina, alúmina coloidal, dióxido de titanio, circonia, circonia coloidal, arcilla, mica, dolomita, talco, carbonato de magnesio, carbonato de calcio, sulfato de calcio, silicato de calcio, y/o metasilicato de calcio. Se considera que los agentes de carga, en combinación con las resinas en la composición, permiten propiedades reológicas útiles tales como viscosidad elevada a baja cizalladura. La combinación de agentes de carga y resinas en la composición de revestimiento también permite rellenar y/o colmar los defectos superficiales sobre un sustrato, haciendo la superficie del sustrato más lisa de lo que sería posible con otras composiciones de revestimiento. La capacidad de la primera capa de revestimiento para alisar los defectos superficiales sobre el sustrato disminuye sustancialmente o incluso elimina la necesidad de la preparación de la superficie del sustrato tal como por lijado o con el uso de masilla de poliéster, lo que puede requerir mucho tiempo, ser laborioso y necesitar etapas de producción costosas. Esta ventaja es particularmente útil en el revestimiento de partes grandes del sustrato o sustratos con una rugosidad superficial significativa, tal como sustratos de fibra de vidrio usados en la producción de palas eólicas. En determinadas realizaciones de la presente invención, al menos el 80 por ciento de los defectos superficiales de un sustrato se corrigen hasta un grado aceptable (es decir, sin requerir preparación superficial adicional) después de la aplicación de la primera capa de revestimiento.
- 35
- 40
- 45

- 50 La composición filmógena puede incluir adicionalmente varios ingredientes opcionales y/o aditivos que son parcialmente dependientes de la aplicación particular de la composición endurecible, tales como otros catalizadores de endurecimiento, pigmentos u otros colorantes, refuerzos, agentes tixotrópicos, aceleradores, tensioactivos, plastificantes, expansores, estabilizadores, inhibidores de la corrosión, diluyentes, estabilizadores de luz de amina impedida, absorbentes de luz UV, y antioxidantes. La composición filmógena endurecible puede ser un revestimiento de color o revestimiento transparente; puede ser opaca, translúcida, transparente tintada, o transparente incolora.
- 55

- La composición endurecible usada en la presente invención se puede preparar como una composición en dos envases, normalmente endurecible a temperatura ambiente. Las composiciones endurecibles en dos envases se preparan normalmente combinando los ingredientes inmediatamente antes del uso.
- 60

- Las composiciones se pueden aplicar al sustrato por uno o más de varios métodos que incluyen pulverización, inmersión/sumersión, cepillado o revestimiento por flujo, pero con más frecuencia se aplican por pulverización. Se pueden usar técnicas de pulverización comunes y equipamiento para pulverización al aire y la pulverización electrostática, ya sean métodos manuales o automáticos. La capa de revestimiento normalmente tiene un espesor de película seca de 1-25 mils (25,4-635 micrómetros), frecuentemente 5-25 mils (127-635 micrómetros).
- 65

Las composiciones filmógenas se pueden aplicar directamente a la superficie del sustrato o sobre una capa de imprimación u otro revestimiento, tal como una electrodeposición o revestimiento de acabado, sobre el sustrato. Los imprimadores adecuados incluyen HSP-7401, disponibles en el comercio en PPG Industries, Inc., e imprimadores  
 5 aerospaciales disponibles en el comercio tales como imprimadores epoxi con alto contenido de sólidos. Como alternativa, puede no usarse un imprimador y se pueden aplicar las composiciones filmógenas directamente a un revestimiento de base u otro revestimiento. Un revestimiento pigmentado aerospacial adecuado es CA 8000, disponible en PPG Aerospace. Capas múltiples de revestimiento tales como un imprimador y un revestimiento de base de color se pueden aplicar al sustrato antes de la aplicación de la composición filmógena endurecible usada en el método de la presente invención.

10 Después de formar una película del revestimiento sobre el sustrato, la composición se puede endurecer dejándola permanecer a temperatura ambiente, o una combinación de endurecimiento a temperatura ambiente y cocción, o solo cocción. La composición se puede endurecer a temperatura ambiente normalmente en un periodo que varía de aproximadamente 24 horas a aproximadamente 36 horas. Si se utilizan temperatura ambiente y cocción en  
 15 combinación, la composición se deja permanecer normalmente durante un período de aproximadamente 5 horas a aproximadamente 24 horas seguido de cocción a una temperatura hasta aproximadamente 140 °F (60 °C), durante un periodo de tiempo que varía de aproximadamente 20 minutos hasta aproximadamente 1 hora.

20 Después de la aplicación de la composición filmógena endurecible al sustrato y después del endurecimiento, el sustrato recubierto demuestra una fuerza de carga promedio máxima de 200 N o 100 N, cuando se somete a ENSAYO DE ADHERENCIA DE HIELO descrito a continuación.

25 Adicionalmente, después de 1600 horas de intemperización acelerada como se describe a continuación, el sustrato recubierto demuestra una fuerza de carga promedio máxima de 400 N cuando se somete a ENSAYO DE ADHERENCIA DE HIELO.

30 Cabe destacar que una segunda capa de la composición filmógena endurecible se puede aplicar en la parte superior de la capa original de la composición filmógena endurecible, ya sea inmediatamente después del endurecimiento de la capa original o posteriormente, sin perder las propiedades y sin la necesidad de tratamiento de la superficie de la capa original tal como por lijado, eliminación parcial o completa de la composición filmógena endurecible o aplicación de promotor de adherencia.

35 Los ejemplos siguientes están previstos para ilustrar varias realizaciones de la invención, y no deben interpretarse como limitantes de la invención en ningún caso.

### Ejemplos

40 Para evaluar la efectividad de los cambios de formulación en la adherencia de hielo, se desarrolló un ENSAYO DE ADHERENCIA DE HIELO. El método de ensayo usado se describió en el documento número ERDC/CRREL TR-06-11 del Centro de Investigación y Desarrollo del Cuerpo de Ingeniería del Ejército de los Estados Unidos. El diseño de del dispositivo de ensayo como se describe en el presente documento se modificó para interactuar con el equipamiento de ensayo existente y para recibir los paneles de ensayo de aproximadamente 0,032 pulgadas de espesor. En general, el procedimiento fue el siguiente: Un panel de ensayo de 4 pulgadas de ancho se revistió por  
 45 ambos lados con el o los revestimientos deseados. Después del tiempo de endurecimiento apropiado, cinco tiras de 1 x 4 pulgadas se cortaron del panel de ensayo. Las tiras reactivas se fijaron en su sitio en el centro de montaje de ensayo de modo que el dispositivo de ensayo se pudo rellenar con agua con una profundidad de una pulgada. Se usó agua helada para rellenar los dispositivos de ensayo cerciorándose de que ambos lados del panel recubierto estaban en contacto con una pulgada de agua. El dispositivo de ensayo entero se colocó en un congelador a -20 °C durante la noche. Después el dispositivo de ensayo se transfirió a un probador de tracción (por ejemplo, INSTRON  
 50 5567) provisto de una cámara medioambiental también ajustada a -20 °C. El dispositivo de ensayo se montó de tal manera que el extremo fijo del probador de tracción se conecta a un dispositivo de ensayo y la mordaza móvil se conecta al panel de ensayo. Esta disposición de ensayo crea un movimiento relativo entre la tira reactiva y el hielo que se formó a partir del agua. La fijación que sujetaba la tira reactiva y el agua en su sitio se retiró y después, usando una velocidad de extensión constante, se registró la fuerza máxima requerida para retirar el panel del hielo.  
 55 Normalmente, cinco muestras de cada variación de revestimiento se ensayaron y se presentó una carga máxima promedio.

60 El ensayo de intemperización acelerada se realizó de la siguiente manera: El revestimiento que se debía someter a ensayo se aplicó a ambos lados de un panel de aluminio que se revistió primero con un imprimador o un revestimiento de base. El revestimiento se dejó endurecer completamente, de manera que se dejó endurecer a temperatura ambiente durante 14 días antes de realizar el ensayo. Los paneles revestidos se sometieron a exposición de QUV-B convencional, alternando 8 horas de irradiación ultravioleta a 60 °C y 4 horas a 45 °C y 100 por cien de humedad relativa sin irradiación ultravioleta. La irradiancia se ajusta a 0,68 w/m<sup>2</sup>. Después de 1600 horas de exposición en un lado del panel, los paneles se invirtieron para exponer el otro lado durante 1600 horas.  
 65 Por lo tanto, ambos lados del panel revestido se expusieron durante 1600 horas de luz QUV-B.

## Ejemplos

Los materiales siguientes se usaron para preparar ambas composiciones de control y composiciones experimentales:

5 DESOTHANE CA 8905HP es un barniz de poliuretano de endurecimiento a temperatura ambiente de dos componentes suministrado por PPG Aerospace. El componente de base CA8905HP es una mezcla de solución de resinas de polioles con un contenido de sólidos de 33,7 % en peso, El componente de activador CA8905B es una mezcla de poliisocianatos alifáticos con contenido de sólidos del 100 % en peso.

10 DESOTHANE HS CA8925/11050 es un revestimiento de acabado de poliuretano blanco de endurecimiento a temperatura ambiente de tres componentes suministrado por PPG Aerospace. El componente de base CA8925 es una mezcla de resinas de polioles y una mezcla de pigmentos y cargas con un contenido de sólidos de 71,0 % en peso, El componente de activador CA8925B es una mezcla de poliisocianatos alifáticos con un contenido de sólidos del 100 %, el componente de disolvente CA8925C es una mezcla de disolventes con el 0 % de contenido de sólidos.

15 DESOPRIMER CA 7700 es un imprimador epoxi resistente a la corrosión suministrado por PPG Aerospace. Una parte de CA7700A se mezcló con una parte de CA7700BE y se aplicó a la superficie de aluminio pulida con scotch-brite para un espesor de película seca de 1 mil (25 micrómetros).

20 DESOTHANE® CA 8000 es un barniz de poliuretano de endurecimiento a temperatura ambiente de dos componentes suministrado por PPG Aerospace. Dos partes de componente de base CA8000 se mezclan con una parte de activador CA8000B y una parte de disolvente.

25 BYK-SILCLEAN 3700 es una solución transparente de resina con un contenido de sólidos del 25 % en 1-metoxi-2-propanol acetato con un valor hidroxido de 30 mgKOH/g basado en la resina sólida y un peso molecular ponderado medio de 15.000, suministrado por BYK-Chemie.

30 WACKER NH130D es un polidimetilsiloxano terminado con aminopropilo con un contenido de sólidos del 100 % con un peso molecular de 12.500, suministrado por WACKER.

SHIN-ETSU KF-6003 es un polidimetilsiloxano terminado con biscarbinol con un contenido de sólidos del 100 % con un peso molecular de 5.000, suministrado por Shin-Etsu.

35 GELEST MCR-C18 es un polidimetilsiloxano terminado con monocarbinol con un contenido de sólidos del 100 % con un peso molecular de 5.000, suministrado por GELEST Inc.

40 GELEST MCR-C62 es un polidimetilsiloxano terminado con monodicabinol con un contenido de sólidos del 100 % con un peso molecular de 5.000, suministrado por GELEST Inc.

45 GELEST DSM-S31 es un polidimetilsiloxano terminado con silanol con un contenido de sólidos del 100 % con un peso molecular de 26.000, suministrado por GELEST Inc.

45 DC200-1000 es un fluido de silicona de polidimetilsiloxano con un contenido de sólidos del 100 % con una viscosidad de 1000 cSt, suministrado por Dow Corning.

## Preparación del sustrato

### Preparación del sustrato de imprimador:

50 El panel de aluminio se limpió con disolventes tales como cetonas para eliminar la grasa, se pulió con scotch-brite y se limpió de nuevo con disolventes. Un imprimador de calidad aeroespacial se aplicó sobre la superficie limpiada hasta un espesor de película seca de 1,0 mil (25 micrómetros). Para un ensayo de adherencia, ambos lados del panel de aluminio se limpiaron, se pulieron con scotch-brite, se limpiaron y revistieron con imprimador.

### Preparación del sustrato de revestimiento de base:

60 Después de 2-5 horas de endurecimiento a temperatura ambiente del imprimador, se aplicó un revestimiento de base CA8000 sobre el imprimador para obtener un espesor de película seca de alrededor de 2 mils (50 micrómetros). Para un ensayo de adherencia, ambos lados del panel de aluminio se limpiaron, se pulieron con SCOTCH-BRITE, se limpiaron y revistieron con imprimador.

**Preparación de revestimiento de poliuretano de liberación de hielo****• Barniz de poliuretano de liberación de hielo**

5 DESOTHANE® CA8905HP se seleccionó como la matriz de revestimiento para preparar el barniz de liberación de hielo. Un fluido de silicona se mezcló con un poliol acrílico modificado con silicona con mezcla a baja cizalladura y se añadió lentamente al componente de base CA8905HP mezclándolo. El activador A8905B se añadió a la mezcla anterior y se mezcló. El barniz de liberación de hielo se aplicó al Sustrato de revestimiento de base como se describe anteriormente (Preparación del sustrato de revestimiento de base) con una varilla de arrastre para obtener un  
10 espesor de película de 2 mils (50 micrómetros).

Se dejó endurecer completamente el sistema de revestimiento, mediante endurecimiento a temperatura ambiente durante 7~14 días antes de realizar el ensayo. Para un ensayo de adherencia, el revestimiento se aplicó a ambos  
15 lados del sustrato de revestimiento de base.

**• Revestimiento de acabado de poliuretano de liberación de hielo**

DESOTHANE® CA8925 se seleccionó como el revestimiento de acabado. Un fluido de silicona se mezcló con un poliol acrílico modificado con silicona con mezcla a baja cizalladura y se añadió lentamente al componente de base  
20 CA8925 mezclándolo. Se añadieron activador CA8925B y disolvente CA8925C a la mezcla anterior y se mezcló. El revestimiento de acabado de liberación de hielo se aplicó al sustrato de imprimador como se ha descrito anteriormente (Preparación del sustrato de imprimador) con varilla de arrastre para obtener un espesor de película seca de alrededor de 2 mils (50 micrómetros).

25 Se dejó endurecer completamente el sistema de revestimiento, mediante endurecimiento a temperatura ambiente durante 7~14 días antes de realizar el ensayo. Para un ensayo de adherencia, el revestimiento se aplicó a ambos lados del sustrato de imprimador.

**Ejemplos de los experimentos de control**

30

**• Control 1: Barniz de poliuretano**

Se mezclaron 34,39 partes de activador CA8905B con 100 partes de componente de base CA 8905HP. El  
35 revestimiento se aplicó al **Sustrato de revestimiento de base** para un espesor de película seca de 2 mils (50 micrómetros).

**• Control 2: Barniz de poliuretano con fluido de silicona de PDMS terminada con amina**

40 Se mezclaron 4,72 partes de WACKER NH130D con 100 partes de componente de base CA 8905HP con mezcla a alta cizalladura. Después, se mezclaron 34,39 partes de activador CA 8905B con la mezcla anterior. El revestimiento se aplicó al **Sustrato de revestimiento de base** para un espesor de película seca de 2 mils (50 micrómetros).

**• Control 3: Barniz de poliuretano con fluido de silicona de PDMS terminada con carbinol**

45 Se mezclaron 4,72 partes de SHIN-ETSU KF-6003 con 100 partes de componente de base CA 8905HP con mezcla a alta cizalladura. Después, se mezclaron 34,39 partes de activador CA 8905B con la mezcla anterior. El revestimiento se aplicó al **Sustrato de revestimiento de base** para un espesor de película seca de 2 mils (50 micrómetros).

**• Control 4: Barniz de poliuretano con fluido de silicona de PDMS terminada con monocarbinol**

50 Se mezclaron 4,72 partes de GELEST MCR-C18 con 100 partes de componente de base CA 8905HP con mezcla a alta cizalladura. Después, se mezclaron 34,39 partes de activador CA 8905B con la mezcla anterior. El revestimiento se aplicó al **Sustrato de revestimiento de base** para un espesor de película seca de 2 mils (50 micrómetros).

**• Control 5: Barniz de poliuretano con fluido de silicona de PDMS terminada con monodicarbinol**

55 Se mezclaron 4,72 partes de GELEST MCR-C62 con 100 partes de componente de base CA 8905HP con mezcla a alta cizalladura. Después, se mezclaron 34,39 partes de activador CA 8905B con la mezcla anterior. El revestimiento se aplicó al **Sustrato de revestimiento de base** para un espesor de película seca de 2 mils (50 micrómetros).

**Control 6: Barniz de poliuretano con fluido de silicona de PDMS terminada con silanol**

60 Se mezclaron 4,72 partes de GELEST DMS-S31 con 100 partes de componente de base CA 8905HP con mezcla a alta cizalladura. Después, se mezclaron 34,39 partes de activador CA 8905B con la mezcla anterior. El revestimiento se aplicó al **Sustrato de revestimiento de base** para un espesor de película seca de 2 mils (50 micrómetros).

65

• **Control 7: Barniz de poliuretano con fluido de silicona de PDMS**

5 Se mezclaron 4,72 partes de DC200-1000 con 100 partes de componente de base CA 8905HP con mezcla a alta cizalladura. Después, se mezclaron 34,39 partes de activador CA 8905B con la mezcla anterior. El revestimiento se aplicó al **Sustrato de revestimiento de base** para un espesor de película seca de 2 mils (50 micrómetros).

• **Control 8: Barniz de poliuretano con poliol acrílico modificado con silicona, BYK-SILCLEAN 3700**

10 Se mezclaron 16,23 partes de BYK-SILCLEAN 3700 con 100 partes de componente de base CA 8905HP con mezcla a alta cizalladura. Después, se mezclaron 34,39 partes de activador CA 8905B con la mezcla anterior. El revestimiento se aplicó al **Sustrato de revestimiento de base** para un espesor de película seca de 2 mils (50 micrómetros).

15 • **Control 9: Revestimiento de acabado de poliuretano**

Se añadieron 40,0 partes de activador CA8925B y 29,2 partes de disolvente CA8925C a 100 partes de componente de base CA 8925/11050 y se mezcló. El revestimiento se aplicó a **Sustrato de imprimador** para un espesor de película seca de 2 mils (50 micrómetros).

20 • **Control 10: Revestimiento de acabado blanco de poliuretano con poliol acrílico modificado con silicona**

25 Se añadieron 32,2 partes de BYK SILCLEAN 3700 a 100 partes de componente de base CA 8925/11050 y se mezcló con una pala mezcladora a baja cizalladura. Después, se añadieron 40,0 partes de activador CA8925B y 29,2 partes de disolvente CA8925C y se mezcló. El revestimiento se aplicó a **Sustrato de imprimador** para un espesor de película seca de 2 mils (50 micrómetros).

• **Control 11: Revestimiento de acabado blanco de poliuretano con poliol acrílico modificado con silicona**

30 Se añadieron 64,4 partes de BYK SILCLEAN 3700 a 100 partes de componente de base CA 8925/11050 y se mezcló con una pala mezcladora a baja cizalladura. Después, se añadieron 40,0 partes de activador CA8925B y 29,2 partes de disolvente CA8925C y se mezcló. El revestimiento se aplicó a **Sustrato de imprimador** para un espesor de película seca de 2 mils (50 micrómetros).

35 **Ejemplos de Revestimiento de poliuretano de liberación de hielo inventivo**

• **Ejemplo 1: Barniz de poliuretano de liberación de hielo con una resina de poliol acrílico modificado con silicona y un PDMS terminado con amina, WACKER NH130D**

40 Se mezclaron 4,72 partes de WACKER NH130D con 16,23 partes de poliol acrílico modificado con silicona con mezcla a baja cizalladura y se añadieron lentamente a 100 partes de componente de base CA8905HP mezclándolo. Se añadieron 34,39 partes de activador CA8905B a la mezcla anterior y se mezcló. El barniz de liberación de hielo se aplicó al **Sustrato de revestimiento de base** como se describe anteriormente (*Preparación del sustrato de revestimiento de base*) con una varilla de arrastre para obtener un espesor de película de 2 mils (50 micrómetros).

45 • **Ejemplo 2: Barniz de poliuretano de liberación de hielo con una resina de poliol acrílico modificado con silicona y PDMS terminado con biscarbinol, Shin-Etsu KF-6003**

50 Se mezclaron 4,72 partes de SHIN-ETSU KF-6003 con 16,23 partes de poliol acrílico modificado con silicona con mezcla a baja cizalladura y se añadieron lentamente a 100 partes de componente de base CA8905HP mezclándolo. Se añadieron 34,39 partes de activador CA8905B a la mezcla anterior y se mezcló. El barniz de liberación de hielo se aplicó al **Sustrato de revestimiento de base** como se describe anteriormente (*Preparación del sustrato de revestimiento de base*) con una varilla de arrastre para obtener un espesor de película de 2 mils (50 micrómetros).

55 • **Ejemplo 3: Barniz de poliuretano de liberación de hielo con una resina de poliol acrílico modificado con silicona y PDMS terminado con monocarbinol, GELEST MCR-C18**

60 Se mezclaron 4,72 partes de GELEST MCR-C18 con 16,23 partes de poliol acrílico modificado con silicona con mezcla a baja cizalladura y se añadieron lentamente a 100 partes de componente de base CA8905HP mezclándolo. Se añadieron 34,39 partes de activador CA8905B a la mezcla anterior y se mezcló. El barniz de liberación de hielo se aplicó al **Sustrato de revestimiento de base** como se describe anteriormente (*Preparación del sustrato de revestimiento de base*) con una varilla de arrastre para obtener un espesor de película de 2 mils (50 micrómetros).

65 **Ejemplo 4: Barniz de poliuretano de liberación de hielo con una resina de poliol acrílico modificado con silicona y un PDMS terminado con monodicarbinol, GELEST MCR-C62**

Se mezclaron 4,72 partes de GELEST MCR-C62 con 16,23 partes de poliol acrílico modificado con silicona con

mezcla a baja cizalladura y se añadieron lentamente a 100 partes de componente de base CA8905HP mezclándolo. Se añadieron 34,39 partes de activador CA8905B a la mezcla anterior y se mezcló. El barniz de liberación de hielo se aplicó al **Sustrato de revestimiento de base** como se describe anteriormente (*Preparación del sustrato de revestimiento de base*) con una varilla de arrastre para obtener un espesor de película de 2 mils (50 micrómetros).

- 5 • **Ejemplo 5: Barniz de poliuretano de liberación de hielo con una resina de poliol acrílico modificado con silicona y un PDMS terminado con silanol, GELEST DMS-S31**

10 Se mezclaron 4,72 partes de GELEST DMS-S31 con 16,23 partes de poliol acrílico modificado con silicona con mezcla a baja cizalladura y se añadieron lentamente a 100 partes de componente de base CA8905HP mezclándolo. Se añadieron 34,39 partes de activador CA8905B a la mezcla anterior y se mezcló. El barniz de liberación de hielo se aplicó al **Sustrato de revestimiento de base** como se describe anteriormente (*Preparación del sustrato de revestimiento de base*) con una varilla de arrastre para obtener un espesor de película de 2 mils (50 micrómetros).

- 15 • **Ejemplo 6: Barniz de poliuretano de liberación de hielo con una resina de poliol acrílico modificado con silicona y un PDMS terminado con metilo, Fluido 1000CST de Dow Corning 200**

20 Se mezclaron 4,72 partes de Fluido 1000CST de DOW CORNING 200 con 16,23 partes de poliol acrílico modificado con silicona con mezcla a baja cizalladura y se añadieron lentamente a 100 partes de componente de base CA8905HP mezclándolo. Se añadieron 34,39 partes de activador CA8905B a la mezcla anterior y se mezcló. El barniz de liberación de hielo se aplicó al **Sustrato de revestimiento de base** como se describe anteriormente (*Preparación del sustrato de revestimiento de base*) con una varilla de arrastre para obtener un espesor de película de 2 mils (50 micrómetros).

- 25 • **Ejemplo 7: Revestimiento de acabado de poliuretano de liberación de hielo con una resina de poliol acrílico modificado con silicona y un PDMS terminado con amina, WACKER NH130D**

30 Se mezclaron 8,07 partes de WACKER NH130D con 26,44 partes de poliol acrílico modificado con silicona con mezcla a baja cizalladura y se añadieron lentamente a 100 partes de componente de base CA8925/11050 mezclándolo. Se añadieron 40,00 partes de activador CA8905B y 29,20 partes de disolvente CA8925C a la mezcla anterior y se mezclaron. El revestimiento de acabado de liberación de hielo se aplicó al sustrato de imprimador como se ha descrito anteriormente (Preparación del sustrato de imprimador) con varilla de arrastre para obtener un espesor de película seca de alrededor de 2 mils (50 micrómetros).

- 35 • **Ejemplo 8: Revestimiento de acabado de poliuretano de liberación de hielo con resina de poliol acrílico modificado con silicona y PDMS terminado con amina, WACKER NH130D**

40 Se mezclaron 16,14 partes de WACKER NH130D con 26,44 partes de poliol acrílico modificado con silicona con mezcla a baja cizalladura y se añadieron lentamente a 100 partes de componente de base CA8925/11050 mezclándolo. Se añadieron 40,00 partes de activador CA8905B y 29,20 partes de disolvente CA8925C a la mezcla anterior y se mezclaron. El revestimiento de acabado de liberación de hielo se aplicó al sustrato de imprimador como se ha descrito anteriormente (Preparación del sustrato de imprimador) con varilla de arrastre para obtener un espesor de película seca de alrededor de 2 mils (50 micrómetros).

#### 45 **Métodos de ensayo adicionales**

Las propiedades de los revestimientos de la muestra totalmente endurecida se sometieron a ensayo con los procedimientos descritos siguientes.

- 50 • **Brillo**

El brillo se determinó de acuerdo con ASTM D523 usando un medidor de brillo Haze-Gloss de BYK-Gardner.

- 55 • **Resistencia a SKYDROL**

El revestimiento aplicado a los paneles de ensayo se sumergió en el fluido hidráulico, tal como SKYDROL LD-4 (de Solutia Inc.) a la temperatura de 140 °F durante 24 horas. La dureza del lápiz de la película de los revestimientos se determinó de acuerdo con ASTM D3363.

- 60 • **Adherencia por trama cruzada**

65 La adherencia por trama cruzada se determinó de acuerdo con ASTM D3359, método B. Un patrón de trama cruzada se trazó a través del revestimiento hacia abajo del sustrato. Se aplicó una tira de cinta adhesiva de 1 pulgada de ancho tal como 3M 250 o equivalente. La cinta se presionó hacia abajo usando dos pasadas de un rodillo recubierto de caucho de 4,5 libras. La cinta se retiró con un movimiento brusco perpendicular al panel. La adherencia se evaluó por un examen visual de la pintura en el área de la trama cruzada usando el sistema de evaluación

provisto. La adherencia en seco se ensayó después del endurecimiento completo del sistema de revestimiento. La adherencia en húmedo se evaluó con el sistema de revestimiento totalmente endurecido después de sumergirse en agua a 140 °F durante 24 horas. Se apartó el panel del agua, se limpió hasta quedar seco con papel absorbente y se comprobó la adherencia en 5 minutos.

5

- Dureza del lápiz

La dureza del lápiz se determinó de acuerdo con ASTM D3363. La dureza se determinó con respecto a un conjunto estándar de minas de lápiz rayando las minas a través de la película de revestimiento a un ángulo de 45 grados y durante aproximadamente una raya de ¼ pulgadas. El proceso se repitió hasta que se identificó que una mina no rayaba la película. El número de la mina se registró como la dureza.

10

- Flexibilidad a baja temperatura con probador de mandril cilíndrico

15

Se determinó de acuerdo con ASTM D522, Método B. Los paneles revestidos y el probador de mandril se sometieron a una temperatura de -65 grados F (-54 grados C) durante 2 horas. Mientras se encontraba a esta temperatura, se colocó el panel de ensayo por un mandril con el lado no revestido en contacto y al menos 2 pulgadas de voladizo a cada lado. Usando una presión firme de los dedos, se dobló el panel aproximadamente 180 grados alrededor del mandril a una velocidad uniforme. Se retiró y examinó el panel inmediatamente para comprobar cualquier agrietamiento, o pérdida de adherencia.

20

**Tabla 1 Propiedades de los revestimientos**

	Notas	Aspecto	20 ° Brillo	60° Brillo
Control 1	Barniz en sí mismo	Brillo alto	86,0	94,1
Control 2	Barniz con WACKER NH130D	Superficie grasienta		
Control 3	Barniz con SHIN-ETSU KF-6003	Superficie grasienta		
Control 4	Barniz con GELEST MCR-C18	Superficie grasienta		
Control 5	Barniz con GELEST MCR-C62	Superficie grasienta		
Control 6	Barniz con GELEST DMS-S31	Superficie grasienta		
Control 7	Barniz con fluido 1000CST de DOW CORNING 200	Superficie grasienta		
Control 8	Barniz con BYK SILCLEAN 3700	Brillo alto	86,2	93,7
Ejemplo 1	Barniz con SILCLEAN 3700 y WACKER NH130D	Brillo alto	84,8	94,4
Ejemplo 2	Barniz con SILCLEAN 3700 y SHIN-ETSU KF-6003	Brillo alto	84,8	93,60
Ejemplo 3	Barniz con SILCLEAN 3700 y GELEST MCR-C18	Brillo alto	85,6	94,00
Ejemplo 4	Barniz con SILCLEAN 3700 y GELEST MCR-C62	Brillo alto	88,3	94,00
Ejemplo 5	Barniz con SILCLEAN 3700 y GELEST DMS-S31	Brillo alto	87,2	94,20
Ejemplo 6	Barniz con SILCLEAN 3700 y fluido 1000CST de DC200	Brillo alto Brillo alto	86,3	93,50
Control 9	Revestimiento de acabado en sí mismo	Brillo alto	82,4	93,1
Control 10	Revestimiento de acabado con SILCLEAN 3700	Brillo alto	85,5	93,2
Control 11	Revestimiento de acabado con SILCLEAN 3700	Brillo alto	85,3	93,4
Ejemplo 7	Revestimiento de acabado con SILCLEAN 3700 y WACKER NH130D	Brillo alto	82,5	93,9
Ejemplo 8	Revestimiento de acabado con SILCLEAN 3700 y WACKER NH130D	Brillo alto	80,4	92,3

Ejemplo	Ángulo de contacto con agua (°)	Carga Máx. de adherencia de hielo (N)	Carga Máx. de adherencia de hielo % de Control	Reducción de la adherencia de hielo del control	Desviación estándar	Dureza del lápiz después de SKYDROL
Control 1	80,6	1345	100,0 %	0,0 %	285	3H
Control 8	102,9	513	38,1 %	61,9 %	132	3H
Ejemplo 1	104,8	181	13,5 %	86,5 %	71	HB
Ejemplo 2	102,3	187	13,9 %	86,1 %	10	F
Ejemplo 3	103,6	99	7,4 %	92,6 %	56	F
Ejemplo 4	105,7	101	7,5 %	92,5 %	48	F
Ejemplo 5	101,9	181	13,5 %	86,5 %	63	HB
Ejemplo 6	101,8	177	13,2 %	86,8 %	58	HB
Control 9	84,6	1032	100,0 %	0,0 %	174	3H
Control 10	99,4	626	60,7 %	39,3 %	86	3H
Ejemplo 7	104,5	36	3,5 %	96,5 %	10	HB
Ejemplo 8	105,5	44	4,3 %	95,7 %	23	2B

## Sumario de Resultados

### 1. Reducción de la adherencia de hielo significativa (85-95 % de Reducción)

5

#### Barniz de poliuretano de liberación de hielo (Control 1/8 versus Ejemplo 3)

Barniz de poliuretano con 5,62 % de poliol acrílico modificado con silicona mostró **61,9 %** de reducción de adherencia de hielo.

10

La adición de una combinación de un poliol acrílico modificado con silicona con fluido de silicona GELEST MCR-C18 (polidimetilsiloxano terminado con hidroxietoxipropilo con un peso molecular de 5.000) mostró **una reducción de la adherencia de hielo de 92,6 %**.

15

#### Revestimiento de acabado de poliuretano de liberación de hielo (Control 9/10 versus Ejemplo 7)

Revestimiento de acabado de poliuretano con 6,76 % de poliol acrílico modificado con silicona mostró una reducción de adherencia de hielo de **39,3 %**.

20

La adición de una combinación de un poliol acrílico modificado con silicona con fluido de silicona Wacker NH130D (polidimetilsiloxano terminado con aminopropilo con un peso molecular de 12.500) mostró **una reducción de la adherencia de hielo de 96,5%**.

25

### 2. Brillo alto (20 ° brillo: >80)

El fluido de silicona tiene poca compatibilidad con el revestimiento de poliuretano y mostró una superficie grasienta y oleosa. La adición de una resina de poliol acrílico modificado con silicona mejoró la compatibilidad del revestimiento de poliuretano y dio como resultado una superficie de revestimiento de brillo alto.

30

### 3. Revestimiento muy hidrofóbico (Ángulo de contacto de agua: >100)

La superficie del revestimiento de poliuretano con la adición de una combinación del fluido de silicona y la resina de poliol acrílico modificado con silicona se volvió muy hidrofóbica y presentó consistentemente un ángulo de contacto de agua mayor de 100 grados.

35

**Tabla 2: Resultados de adherencia de hielo después del ensayo de resistencia a la intemperización**

Experimento	Carga Máx. de adherencia de hielo (N)	Carga Máx. de adherencia de hielo % de Control	Reducción de la adherencia de hielo del control	Desviación estándar
Control 11	515	49,8 %	50,2 %	98
Control 11 después de la exposición a QUV-B	1050	101,7 %	-1,7 %	312
Ejemplo 7	36	3,5 %	96,5 %	10
Ejemplo 7 después de la exposición a QUV-B	333	32,2 %	67,8 %	98

El ejemplo inventivo (7) que contiene el polirol acrílico modificado con PDMS y el fluido de silicona presentó una reducción de la adherencia de hielo excelente (liberación de hielo) después de 1600 horas de exposición a luz UV-B. Mientras que el mismo revestimiento de poliuretano modificado con polirol acrílico modificado con PDMS (Control 11) mostró solo una reducción de la adherencia de hielo leve.

REIVINDICACIONES

- 5 1. Un método para mitigar la formación de hielo sobre un sustrato, que comprende la aplicación, sobre al menos una porción del sustrato, de una composición de formación de película endurecible que comprende:
- (a) un endurecedor que comprende grupos funcionales de isocianato;
  - (b) un polímero filmógeno que comprende grupos funcionales reactivos con los grupos isocianato de (a);
  - (c) un polímero acrílico que comprende (i) grupos funcionales pendientes reactivos con los grupos isocianato de (a) y (ii) cadenas laterales de polisiloxano; y
  - 10 (d) un polisiloxano diferente del polímero filmógeno (b) y del polímero acrílico (c).
- 15 2. El método de la reivindicación 1, en el que el endurecedor (a) comprende un prepolímero de poliuretano que tiene grupos funcionales de isocianato.
3. El método de la reivindicación 1, en el que el polímero filmógeno (b) comprende un polímero acrílico, un polímero de poliéter y/o un polímero de poliéster.
- 20 4. El método de la reivindicación 1, en el que el polímero acrílico (c) está presente en la composición filmógena endurecible en una cantidad del 1 al 40 por ciento en peso, basado en el peso total de los sólidos de resina de la composición de formación de película endurecible.
5. El método de la reivindicación 1, en el que la composición filmógena endurecible se puede endurecer a temperatura ambiente.
- 25 6. El método de la reivindicación 1, en el que el sustrato comprende metal, plástico, un compuesto de fibra de vidrio y/o un compuesto de fibra de carbono.
- 30 7. El método de la reivindicación 1, en el que se aplica un imprimador y/o una composición filmógena de revestimiento de base a al menos una porción del sustrato antes de la aplicación de la composición filmógena endurecible, y la composición filmógena endurecible se aplica posteriormente a al menos una porción del imprimador y/o del revestimiento de base.
- 35 8. El método de la reivindicación 1, en el que el polisiloxano (d) comprende al menos un grupo funcional que es reactivo con los grupos funcionales sobre al menos otro componente de la composición filmógena endurecible.
9. El método de la reivindicación 1, en el que el polisiloxano (d) no es reactivo con los grupos funcionales sobre otros componentes en la composición filmógena endurecible.
- 40 10. El método de la reivindicación 1, en el que el polisiloxano (d) tiene un peso molecular ponderado medio de 200 a 100.000.
- 45 11. El método de la reivindicación 1, en el que el polisiloxano (d) está presente en la composición filmógena endurecible en una cantidad del 1 al 40 por ciento en peso, basado en el peso total de los sólidos de resina de la composición de formación de película endurecible.
- 50 12. El método de la reivindicación 11, en el que el polisiloxano (d) está presente en la composición filmógena endurecible en una cantidad del 2 al 30 por ciento en peso, basado en el peso total de los sólidos de resina de la composición de formación de película endurecible.