

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 737 398**

51 Int. Cl.:

C08G 18/62 (2006.01)

C09D 169/00 (2006.01)

C08G 18/40 (2006.01)

C08G 18/44 (2006.01)

C09D 175/04 (2006.01)

C09D 175/06 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **14.01.2016 PCT/EP2016/050654**

87 Fecha y número de publicación internacional: **18.08.2016 WO16128166**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **14.01.2016 E 16700608 (9)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **24.04.2019 EP 3256509**

54 Título: **Composiciones de revestimiento de dos componentes y revestimientos producidos a partir de las mismas para la mejora de la estabilidad a la erosión**

30 Prioridad:

10.02.2015 EP 15154441

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

14.01.2020

73 Titular/es:

**AKZO NOBEL COATINGS INTERNATIONAL B.V.
(100.0%)
Velperweg 76
6824 BM Arnhem, NL**

72 Inventor/es:

**SEEGER, DIRK;
MÜLLER, HARALD y
MEYERJÜRGENS, ANDREAS**

74 Agente/Representante:

LEHMANN NOVO, María Isabel

ES 2 737 398 T3

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

DESCRIPCIÓN

Composiciones de revestimiento de dos componentes y revestimientos producidos a partir de las mismas para la mejora de la estabilidad a la erosión

5 La presente invención se refiere a composiciones de revestimiento de dos componentes, así como a revestimientos producidos a partir de las mismas. La presente invención se refiere también a un procedimiento para la producción de estos revestimientos, así como al empleo de la composición de revestimiento para la producción de revestimientos. No en último término, la presente invención se refiere al empleo de las composiciones de revestimiento para la mejora de la estabilidad a la erosión.

Estado de la técnica

10 En diferentes campos de empleo existe una demanda de revestimientos que cumplan requisitos mecánicos elevados. En este caso se deben citar de manera ejemplar superficies de objetos que están expuestas a altas velocidades con carga simultánea debida a sustancias erosionantes, por ejemplo, materiales sólidos o líquidos, respecto a las condiciones ambientales. Por lo tanto, en principio experimentan una carga erosionante objetos que se mueven por sí mismos por una parte, y que están expuestos a la influencia de sustancias erosionantes por otra parte. En especial se deben citar palas de rotor de instalaciones de energía eólica o helicópteros y hélices marinas, aeronaves y vehículos terrestres (por ejemplo, aviones, ferrocarriles, automóviles) y barcos.

20 En principio se pueden provocar erosiones mediante sustancias líquidas o sólidas, que se presentan en sí mismas o dispersas, o bien disueltas, en otro medio gaseoso o líquido (por ejemplo, aire o agua), y se mueven a través de este medio (por ejemplo, arena volante, lluvia y/o granizo). En la incidencia sobre objetos, o bien sus superficies, se ejerce una fuerza erosionante sobre estos. Son ejemplos a tal efecto la erosión debida a lluvia o arena volante en palas de rotor o en la zona de aletas auxiliares de aviones. Las influencias erosionantes son especialmente fuertes en la zona de los cantos de los correspondientes objetos.

25 Generalmente existe la posibilidad de controlar la protección frente a desgaste, es decir, en especial la estabilidad a la erosión de objetos mediante revestimientos de las superficies de los objetos. Como es sabido, para obtener una buena estabilidad a la erosión es importante una proporción ajustada exactamente de flexibilidad, o bien elasticidad del revestimiento por una parte, y la dureza del revestimiento por otra parte. Una dureza demasiado elevada, o bien una elasticidad demasiado reducida, son más bien perjudiciales para una buena estabilidad a la erosión.

30 Una posibilidad de aumentar la estabilidad a la erosión es el aumento de los grosores de capa de revestimientos. No obstante, por motivos de peso esto no es conveniente en muchas aplicaciones, por ejemplo, en construcción de aviones o construcción de palas de rotor de instalaciones de energía eólica.

35 Además se pueden emplear resinas con componentes resínicos no aromáticos, como por ejemplo, resinas epoxi, en las composiciones de revestimiento en las que se basan los revestimientos. Debido a los componentes moleculares aromáticos, los revestimientos resultantes presentan una alta resistencia al desgaste, pero poseen una estabilidad en UV claramente limitada.

40 Asimismo se pueden emplear composiciones de revestimiento que contienen resinas, con las que se pueden obtener altas densidades de reticulación foto o termoinducidas. A modo de ejemplo, se pueden emplear resinas UV (a través de polimerización radicalaria o iónica) o determinadas resinas de poliadición altamente reactivas. Con estas clases de agentes aglutinantes se puede mejorar igualmente la resistencia al desgaste, pero existen factores limitantes en el caso de empleo en componentes voluminosos, como palas de rotor o componentes de aviones. En este caso, en formulaciones, a modo de ejemplo, a partir de resinas UV, existe una selección de pigmentos limitada, ya que estos pueden presentar máximos de absorción en longitudes de onda de endurecimiento, y los grosores de capa son limitados dependiendo del nivel de pigmentación. Además se plantean desafíos técnicos de instalación en la inhibición de oxígeno de los iniciadores UV. En el caso de empleo de barnices termoinducidos (es decir, en especial barnices monocomponentes conocidos generalmente), existe sobre todo la limitación respecto a las temperaturas de cochura respecto al dimensionado de instalaciones en componentes voluminosos.

50 Por la solicitud de patente internacional WO 2010/122157 son conocidos revestimientos de poliuretano resistentes a la erosión, que se producen bajo empleo de poliesterpolioles alifáticos y un componente de isocianato, por ejemplo, un prepolímero de isocianato modificado con polilactona o compuestos de uretdiona.

En el documento WO 2012/032113 A1 se dan a conocer composiciones de revestimiento antierosión de dos componentes a base de un componente de polioliol y un componente de polilactona terminado con grupos isocianato, que se pueden emplear para la producción de revestimientos en palas de rotores.

Aunque los revestimientos producidos de este modo tienen ya una estabilidad a la erosión mejorada, es deseable una mejora adicional, en especial respecto a los actuales requisitos, a modo de ejemplo, en la construcción de palas de rotor de instalaciones eólicas, en especial respecto a lugares con mucho viento (costa afuera) y altas velocidades de pala en funcionamiento, así como en la construcción de aviones (reducción de peso con el mismo o mejor rendimiento).

A esto se añade que muchos de los sistemas comunes del estado de la técnica están formulados como composiciones de revestimiento exentas de disolventes orgánicos, que presentan, por consiguiente, una viscosidad generalmente elevada, y no se pueden aplicar, o bien no satisfactoriamente, sobre un sustrato a través de procedimientos de aplicación por pulverización. En su lugar, regularmente se seleccionan procedimientos de aplicación por rodillo, extensión o cilindro. Sin embargo, precisamente mediante la aplicación por pulverización es posible una aplicación de composiciones de revestimiento relativamente sencilla y convenientemente controlable. Sin embargo, la composición correspondiente debe presentar a tal efecto una viscosidad relativamente reducida en las condiciones dominantes en la aplicación por pulverización (alta carga por cizallamiento), para poderse atomizar, o bien pulverizar adecuadamente a través de aparatos correspondientes.

Además se debe tener en cuenta que tales composiciones de revestimiento antierosión, en tanto se puedan aplicar convenientemente a través de técnicas de pulverización, tienen que comprender, por regla general, proporciones relativamente elevadas de disolventes orgánicos. Solo de este modo pueden presentar una viscosidad en el intervalo necesario. Una proporción correspondientemente elevada de disolventes orgánicos es a su vez perjudicial para el perfil ecológico de la composición. Por lo tanto, tales composiciones poseen un contenido demasiado elevado en VOC (volatile organic content, es decir, proporción de disolventes orgánicos, indicada como cantidad de disolventes orgánicos en gramo por litro de composición).

Tarea

Por lo tanto, la presente invención tomaba como base la tarea de eliminar los inconvenientes del estado de la técnica descritos anteriormente. Se debían poner a disposición composiciones de revestimiento que se puedan emplear para la producción de revestimientos antierosión, que presenten una estabilidad a la erosión mejorada respecto a revestimientos del estado de la técnica. En este caso, las composiciones de revestimiento debían ser fácilmente obtenibles y fáciles de emplear, en especial también en componentes voluminosos, como palas de rotor de instalaciones eólicas o aviones. Esto significa en especial que las composiciones se deberían poder aplicar adecuadamente sobre sustratos correspondientes mediante aplicación por pulverización, y ser procesables sin el empleo de iniciadores UV y/o altas temperaturas para dar revestimientos. Aún así, las composiciones según la invención deberían presentar un perfil ecológico aceptable, es decir, en especial una proporción no demasiado elevada de disolventes orgánicos.

Solución

Por consiguiente, se descubrió una composición de revestimiento de dos componentes basada en disolvente, que comprende

(1) un componente de barnizado de partida que comprende

(A) al menos un diol de policarbonato,

(B) al menos una resina de acrilato, resina de poliéster y/o resina de poliéster-acrilato que contiene grupos hidroxilo, con un índice de hidroxilo de 75 a 500 mg de KOH/g, y

(C) al menos una carga modificada con al menos un organosilano, así como

(2) un componente endurecedor que comprende

(D) al menos un poliisocianato orgánico,

poseyendo la composición de revestimiento, con una carga por cizallamiento de 1000 1/s y una temperatura de 23°C, una viscosidad de 50 a 2000 mPa.s, y presentando una proporción de disolventes orgánicos de 100 a 350 g/l.

La nueva composición de revestimiento de dos componentes es objeto de la presente invención, y también se denomina composición de revestimiento según la invención en lo que sigue. De la siguiente descripción y de las reivindicaciones subordinadas se desprenden formas de realización preferentes.

También es objeto de la presente invención un procedimiento para la producción de revestimientos bajo empleo de la composición de revestimiento según la invención, así como un revestimiento que se obtuvo a partir de la

composición de revestimiento. También es objeto de la invención el empleo de la composición de revestimiento para la mejora de la estabilidad a la erosión.

5 La composición de revestimiento según la invención se puede elaborar fácilmente para dar revestimientos. Esto significa que se puede aplicar sobre sustratos correspondientes mediante aplicación por pulverización, y además se puede endurecer sin el empleo de temperaturas elevadas. Los revestimientos producidos presentan una extraordinaria estabilidad a la erosión. Por consiguiente, la composición de revestimiento, o bien los revestimientos, son apropiados idealmente para sustratos que están expuestos a fuertes influencias erosionantes, a modo de ejemplo, palas de rotor o sustratos en construcción de aviones.

Descripción de la invención

10 La composición de revestimiento según la invención es una composición de revestimiento de dos componentes. Como es sabido, esto significa que, en el ámbito de la presente invención, el componente (1) descrito más abajo (componente de esmalte de partida) y el componente (2) descrito más abajo (componente endurecedor) se producen y se almacenan por separado, y se reúnen solo poco antes de la aplicación. Como es sabido, el tiempo de elaboración, o bien el periodo de vida útil (es decir, el tiempo en el que la composición de revestimiento según la invención se puede elaborar a temperatura ambiente (15 a 25°C, en especial 20°C), sin que, por ejemplo, debido a reacciones de reticulación correspondientes a temperatura ambiente, se produzca un aumento de viscosidad tan fuerte que ya no sea posible una aplicación) depende de los componentes empleados, por ejemplo, los dioles de policarbonato (A) descritos más abajo, resinas de acrilato, resinas de poliéster y/o resinas de poliéster acrilato (B) y los poliisocianatos (D). No obstante, el tiempo de elaboración de la composición de revestimiento asciende en especial a al menos de 0,1 min a 10 min, preferentemente al menos de 0,5 min a 5 min. La ventaja de tal composición de revestimiento de dos componentes consiste sobre todo en que, también en el caso de componentes voluminosos, como palas de rotor de instalaciones de energía eólica o aviones, es posible una elaboración sencilla, en especial no son necesarias temperaturas elevadas para el endurecimiento. El agente de revestimiento según la invención se endurece preferentemente tras la aplicación sobre un sustrato a no más de 80°C, preferentemente no más de 60°C, de modo especialmente preferente a de 15 a 60°C.

Se debe entender por endurecimiento el procedimiento conocido por el especialista, es decir, la transformación de una composición de revestimiento aplicada como capa sobre un sustrato en el estado listo para empleo, es decir, por lo tanto en un estado en el que el sustrato equipado con el respectivo revestimiento se puede transportar, almacenar y emplear según especificaciones. Este endurecimiento se realiza en especial mediante reacción química de grupos funcionales reactivos de los componentes contenidos, que están contenidos como componentes aglutinantes en el agente de revestimiento. En el ámbito de la presente invención se debe citar con ello en especial la reacción de grupos hidroxilo de policarbonato (A), así como de grupos hidroxilo de resina de acrilato, resina de poliéster y/o resina de poliéster-acrilato (B) con los grupos isocianato de poliisocianato (D). Mediante estas reacciones de reticulación y la evaporación de disolventes orgánicos presentes en caso dado y/o agua, que se efectúa paralelamente, se forma una película de revestimiento, es decir, se produce una capa de revestimiento endurecida (revestimiento endurecido). La activación de las reacciones es posible mediante energía térmica, existiendo en el presente caso, no obstante, la ventaja descrita de temperaturas elevadas no necesarias. Bajo el concepto agente aglutinante, o bien componente aglutinante, en este caso se entiende, correspondientemente a la norma DIN EN ISO 4618 aplicable, la proporción no volátil de una sustancia de revestimiento sin pigmentos ni cargas. Además de los componentes (A) y (B), son componentes aglutinantes especiales en este sentido también el componente (D) (que también se puede denominar endurecedor o agente reticulante), o también aditivos típicos para esmaltes, así como todos los demás componentes no volátiles, a excepción de los pigmentos y cargas. No obstante, para una mayor claridad, el concepto agente aglutinante se emplea principalmente respecto a los componentes del componente de barnizado de partida (1) responsables principalmente de la formación de película, es decir, en especial los componentes (A) y (B). El componente (D) se denomina principalmente endurecedor, o también agente reticulante de modo correspondiente.

La composición de revestimiento de dos componentes contiene al menos un diol de policarbonato (A) en el componente de barniz de partida (1).

50 Desde el punto de vista formal, los dioles de policarbonato son productos de esterificación que se pueden formar mediante reacción de ácido carbónico con polioles. Como es sabido, las estructuras de carbonato se introducen en la práctica con ayuda de fosgeno o diésteres de ácido carbónico bajo condiciones de reacción habituales. La reacción con dioles, por ejemplo, con 3-metil-1,5-pentanodiol o 1,6-hexanodiol, conduce entonces a los dioles de policarbonato. Naturalmente, además de las funciones carbonato que unen los componentes de partida, tales dioles de policarbonato pueden contener también proporcionalmente otros grupos funcionales, como grupos éster o éter, según tipo y cantidad de compuestos de partida empleados. En el caso del diol de policarbonato se trata preferentemente de un diol de policarbonato lineal. Los grupos hidroxilo son preferentemente terminales, es decir, están dispuestos en ambos extremos de cadena del diol de policarbonato preferentemente lineal (diol de policarbonato terminado en hidroxilo). De modo muy especialmente preferente se

trata de un diol de policarbonato alifático. Por lo tanto, el diol de policarbonato no contiene preferentemente grupos aromáticos, ya que estos presentan una estabilidad en UV claramente limitada.

5 Los dioles de policarbonato (A), en especial los dioles de policarbonato lineales, alifáticos, poseen preferentemente un índice de hidroxilo de 50 a 500 mg de KOH/g, preferentemente 100 a 400 mg de KOH/g, en especial 150 a 250 mg de KOH/g (medido según la norma DIN 53240). Si en el ámbito de la presente invención se remite a una norma oficial, de este modo se indica naturalmente la versión de la norma vigente el día de la solicitud o, si en este momento no existe una versión vigente, la última versión vigente.

10 Ya que en el caso de los policarbonatos (A) se trata de componentes diólicos, el índice de OH y el peso molecular promedio en número de los componentes es dependiente entre sí, o bien el índice de OH indicado permite sacar conclusiones sobre el peso molecular promedio en número. Un peso molecular promedio en número elevado iría acompañado de un índice de OH más bien reducido. El peso molecular promedio en número puede variar ampliamente, y se sitúa en el intervalo de, a modo de ejemplo, 220 g/mol a 2250 g/mol (medido por medio de análisis por GPC con THF (+ 0,1 % de ácido acético) como eluyente (1 ml/min) en una combinación de columnas de estireno-divinilbenceno, calibrado con patrón de poliestireno).

15 Los dioles de policarbonato (A) apropiados se ofrecen, por ejemplo, bajo la línea de productos DURANOL™ (firma Asahi Kasei), Desmophen® de la firma Bayer MaterialScience AG (Leverkusen, Alemania) o Eternacoll® PH (UBE).

20 La proporción de policarbonatos (A) se sitúa preferentemente en el intervalo de 5 a 50 % en peso, preferentemente 7,5 a 40 % en peso, de modo especialmente preferente 10 a 30 % en peso, referido respectivamente al peso total de la composición de revestimiento según la invención.

La composición de revestimiento de dos componentes contiene en el componente de barnizado de partida (1) al menos una resina de acrilato, resina de poliéster y/o resina de poliéster-acrilato que contiene grupos hidroxilo (B), que posee un índice de hidroxilo de 75 a 500 mg de KOH/g besitzt.

25 Como es sabido, se entiende por resinas de acrilato, también llamadas resinas de poli(met)acrilato, compuestos poliméricos orgánicos que contienen diferentes monómeros de acrilato y/o metacrilato, es decir, aquellos monómeros en su forma transformada. En el ámbito de la presente invención, la denominación (met)acrilato representa acrilatos y/o metacrilatos, o bien aquellos compuestos que contienen acrilatos y/o metacrilatos, o bien están constituidos por los mismos.

30 Como ejemplos de tales monómeros de acrilato y metacrilato se deben citar diferentes (met)acrilatos de alquilo y (met)acrilatos de cicloalquilo, como por ejemplo, los compuestos conocidos por el especialista, acrilato de etilo, metacrilato de etilo, acrilato de propilo, metacrilato de propilo, acrilato de isopropilo, metacrilato de isopropilo, acrilato de butilo, metacrilato de butilo, acrilato de isobutilo, metacrilato de isobutilo, acrilato de terc-butilo, metacrilato de terc-butilo, acrilato de amilo, metacrilato de amilo, acrilato de hexilo, metacrilato de hexilo, acrilato de etilhexilo, metacrilato de etilhexilo, acrilato de 3,3,5-trimetilhexilo, metacrilato de 3,3,5-trimetilhexilo, acrilato de estearilo, metacrilato de estearilo, acrilato de laurilo o metacrilato de laurilo, acrilatos de cicloalquilo, así como acrilato de ciclopentilo, metacrilato de ciclopentilo, acrilato de isobornilo, metacrilato de isobornilo, acrilato de ciclohexilo y metacrilato de ciclohexilo.

40 Como se ha citado anteriormente, las resinas de acrilato (B) contienen grupos hidroxilo. Correspondientemente, en el esqueleto polimérico están incorporadas preferentemente determinadas proporciones de tales monómeros de acrilato y metacrilato, que presentan grupos hidroxilo y, por lo tanto, constituyen la funcionalidad OH de las resinas de poliácilato. Como componentes monoméricos que contienen grupos hidroxilo para la producción de las resinas de poliácilato se emplean (met)acrilatos de hidroxialquilo, como por ejemplo, acrilato de 2-hidroxietilo, metacrilato de 2-hidroxietilo, acrilato de 2-hidroxipropilo, metacrilato de 2-hidroxipropilo, acrilato de 3-hidroxipropilo, metacrilato de 3-hidroxipropilo, acrilato de 3-hidroxibutilo, metacrilato de 3-hidroxibutilo, así como especialmente acrilato de 4-hidroxibutilo y/o metacrilato de 4-hidroxibutilo.

45 Como componentes monoméricos adicionales para las resinas de poliácilato se pueden emplear hidrocarburos aromáticos vinílicos, como viniltolueno, alfa-metilestireno o, en especial, estireno, amidas o nitrilos de ácido acrílico o metacrílico, ésteres vinílicos o éteres vinílicos, así como, en especial, ácido acrílico y/o metacrílico.

50 La producción de tales resinas de acrilato (B) se puede efectuar de modo conocido en sí, por ejemplo, con ayuda de los métodos de copolimerización continua o discontinua, iniciada por vía radicalaria, en masa, disolución, emulsión, miniemulsión o microemulsión, habituales y conocidos en el campo de materiales sintéticos, bajo presión normal o sobrepresión en calderas de agitación, autoclaves, reactores tubulares, columnas de burbujas con circulación en bucles o reactores de Taylor, a modo de ejemplo, a temperaturas de 50 a 200°C.

5 Son igualmente conocidos poliésteres o resinas de poliéster. Se trata de resinas poliméricas que se producen mediante reacción de polioles orgánicos polivalentes y ácidos carboxílicos polivalentes. En este caso, los polioles y los ácidos policarboxílicos se enlazan entre sí mediante esterificación, es decir, mediante reacciones de condensación. Según tipo, funcionalidad y proporciones empleadas y condiciones empleadas de los componentes de partida, en este caso se obtienen, a modo de ejemplo, productos lineales o ramificados. Mientras que los productos lineales se forman principalmente en el caso de empleo de componentes de partida difuncionales (dioles, ácidos dicarboxílicos), a modo de ejemplo, mediante el empleo de alcoholes de funcionalidad superior (funcionalidad OH, es decir, número de grupos OH por molécula, mayor que 2) se obtiene una ramificación. Naturalmente, en la producción también es posible el empleo parcial de componentes monofuncionales, a modo de ejemplo, ácidos monocarboxílicos. Como es sabido, para la producción de poliésteres, en lugar o además de los correspondientes ácidos carboxílicos orgánicos, también se pueden emplear los anhídridos de ácidos carboxílicos, en especial los anhídridos de ácidos dicarboxílicos. Es igualmente posible la producción mediante el empleo de ácidos hidroxicarboxílicos o las lactonas derivadas de los ácidos hidroxicarboxílicos mediante esterificación intramolecular.

15 Como dioles cítense a modo de ejemplo, etilenglicol, propilenglicol, butilenglicol, 1,4-butanodiol, 1,6-hexanodiol, neopentilglicol y dimetilolciclohexano. Como polioles de funcionalidad más elevada cítense trimetilolpropano, glicerina y pentaeritrita. Como ácidos dicarboxílicos cítense, a modo de ejemplo, ácido o-ftálico, ácido isoftálico, ácido tereftálico, ácido tetrahidrotálico, ácido hexahidrotálico, ácido ciclohexanodicarboxílico, ácido succínico, ácido adípico, ácido acelaico, ácido sebáico, ácido maleico, ácido fumárico, ácido glutárico, ácido hexafluoroheptanodicarboxílico, ácido tetraclorotálico y/o ácidos grasos dimerizados.

20 También la producción de las resinas de poliéster (B) se puede efectuar de modo conocido en sí, a modo de ejemplo, con ayuda de los métodos de copolimerización habituales y conocidos en el campo de materiales sintéticos.

25 Las resinas de poliéster-acrilato son correspondientemente polímeros mixtos (híbridos) que comprenden proporciones estructurales de ambos tipos de resinas citados anteriormente. Éstas se pueden producir mediante procedimientos de producción conocidos en sí, a modo de ejemplo, mediante polimerización paralela de monómeros correspondientes que tiene lugar en una misma mezcla, polimerización por injerto y procedimientos conocidos similares.

30 El índice de hidroxilo de las resinas de acrilato, resinas de poliéster y/o resinas de poliéster-acrilato (B) es de 75 a 500 mg de KOH/g, preferentemente 100 a 450 mg de KOH/g, nuevamente de modo preferente 175 a 400 mg de KOH/g, y de modo muy especialmente preferente de 250 a 350 mg de KOH/g.

En el comercio se pueden obtener resinas de acrilato, resinas de poliéster y/o resinas de poliéster-acrilato (B) correspondientes bajo las denominaciones comerciales Worleecryl o Synthalat.

35 La proporción de resina de acrilato, resina de poliéster y/o resina de poliéster-acrilato (B) se sitúa preferentemente en el intervalo de 1 a 25 % en peso, preferentemente 2 a 20 % en peso, de modo especialmente preferente 3 a 15 % en peso, referido respectivamente al peso total de la composición de revestimiento según la invención.

La composición de revestimiento de dos componentes contiene al menos una carga (C) modificada con al menos un organosilano en el componente de barnizado de partida (1).

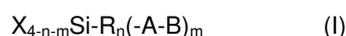
40 Como cargas a modificar (es decir, aún no modificadas con organosilanos) entran en consideración generalmente todas las cargas conocidas por el especialista en relación con composiciones de revestimiento, en especial cargas inorgánicas. Se debe entender por estas diferentes sustancias, a modo de ejemplo, empleadas en forma granulada o de polvo, que se emplean para la consecución de determinadas propiedades físicas de composiciones de revestimiento, y son insolubles en el respectivo medio de aplicación. A tal efecto pertenecen en especial cargas inorgánicas, esto es, carbonatos, como carbonato de calcio, dolomita o carbonato de bario, sulfatos, como sulfato de calcio y sulfato de bario, así como silicatos, y en caso dado filosilicatos, como talco, pirofilita, mica, caolín, feldespato, silicatos de calcio, aluminio, calcio/aluminio, sodio/aluminio precipitados, mulita, volastonita, nefelina, como nefelina-sienita, y dióxido de silicio, como cuarzo y cristobalita. En el ámbito de la presente invención, los dióxidos de silicio se asignan al grupo de los silicatos. Otras cargas inorgánicas son ácidos silícicos precipitados o ácidos silícicos pirógenos, así como óxidos metálicos, como hidróxido de aluminio y magnesio. Son cargas inorgánicas preferentes los silicatos.

55 En el caso de la carga (C) se trata de una carga modificada con organosilano. Por lo tanto, la carga a modificar sirve como sustrato sobre el que se aplican los organosilanos. Tal revestimiento de cargas se puede efectuar bajo condiciones conocidas generalmente, teniendo lugar una fisisorción y/o quimisorción de organosilanos en función de las condiciones de reacción o las propiedades del sustrato. El procedimiento de revestimiento, o bien modificación, se puede efectuar, a modo de ejemplo, en disolución acuosa, en caso dado en presencia de catalizadores, como ácidos o bases, a través de hidrólisis y subsiguiente condensación. Un ejemplo clásico es la hidrólisis de enlaces

hidrolizables correspondientemente en el organosilano (a modo de ejemplo, enlace -Si-OCH₃-) y la subsiguiente condensación con grupos hidroxilo sobre la superficie de la carga, a modo de ejemplo, los grupos hidroxilo de una superficie de silicato.

5 Los organosilanos son conocidos por el especialista. Se trata de componentes (derivados de silanos puros) derivados de silanos puros (es decir, compuestos binarios constituidos por Si y H), en los que el hidrógeno está sustituido al menos en parte por un resto orgánico, y este resto está unido a silicio a través de un átomo de carbono. En el ámbito de la presente invención, los compuestos se denominan organosilanos si contienen al menos un enlace Si-C. Como restos orgánicos entran en consideración, a modo de ejemplo, restos alquilo puros o también restos alquilo en los que al menos un resto hidrógeno está sustituido por un grupo funcional, como un grupo epóxido o 10 amino. De acuerdo con definiciones de empleo común, también se denominan organosilanos compuestos en los que todos los restos hidrógeno presentes en el silano puro, unidos a Si, están sustituidos por otros restos, en tanto exista al menos un enlace Si-C. Los restos comunes, a través de los que están sustituidos los restos hidrógeno, son, además de los restos orgánicos descritos anteriormente, a modo de ejemplo, grupos hidroxilo, grupos alcoxi o halógenos. Tales organosilanos pueden tener carácter monomérico, oligomérico o también polimérico (para la 15 definición de organosilanos oligoméricos y poliméricos véase más abajo).

Organosilanos preferentes, empleados para la modificación, se pueden describir a través de la siguiente Fórmula general (I)



20 donde

X = OH, halógeno, alcoxi, en especial metoxi y etoxi, ariloxi,

R = alquilo, preferentemente C₁ a C₁₂-alquilo, fenilo o H,

25 A = resto orgánico bienlazante, en especial resto alquilenos bienlazante, preferentemente C₁ a C₆-alquilenos, en especial C₁ a C₃-alquilenos,

B = grupo amino, hidroxilo, epoxi, epoxipropiloxi, hidroxialquilo, acetoxi, isocianato, acriloxi, metacriloxi, imidazol, ureido, vinilo,

n, m = 0, 1, 2, 3, con n+m ≤ 3, preferentemente 1 ≤ n+m ≤ 3.

30 Por lo tanto, los organosilanos preferentes presentan al menos un grupo X que se sabe que es fácilmente hidrolizable, a modo de ejemplo, en disolución acuosa, y se puede enlazar a través de una subsiguiente condensación con una superficie de carga que presenta grupos hidroxilo, a modo de ejemplo, una superficie de silicato. X es preferentemente un grupo metoxi o etoxi.

35 Por lo tanto, mediante selección correspondiente de los sustituyentes se puede efectuar una modificación de la superficie de carga adaptada individualmente. En cualquier caso, la superficie de las cargas inorgánicas se hidrofobiza mediante la adición de los organosilanos. De este modo se posibilita que los componentes de carga, que presentan una polaridad predeterminada por el carácter inorgánico sin la modificación, pero que son más hidrófobos con la modificación, se puedan unir adecuadamente a la matriz polimérica orgánica hidrófoba del sistema de revestimiento mediante correspondiente adsorción física, y en caso dado, reacción química, ya que estos presentan en especial una compatibilidad con los polímeros mejorada correspondientemente. De este modo se garantiza en 40 especial una excelente efectividad de los componentes de carga. Es decir, la función de las cargas, mejorar la estabilidad mecánica de revestimientos, se cumple muy convenientemente.

45 En este caso se puede efectuar una modificación exclusiva con silanos que portan grupos alquilo (m = 0) o una modificación con grupos funcionales, como por ejemplo, grupos epóxido o amino (m > 0). También se pueden emplear mezclas de diversos silanos, a modo de ejemplo, aquellas únicamente con funcionalidad de grupos alquilo (m = 0), y aquellos que contienen grupos funcionales, como grupos amino, al menos parcialmente (m > 0).

50 Además del empleo, o en lugar del empleo de organosilanos de la Fórmula (I), para la modificación también es posible el empleo de otros organosilanos, a modo de ejemplo, organosilanos de peso molecular más elevado. Tales organosilanos se pueden denominar también organosilanos oligoméricos o poliméricos, en los que, a modo de ejemplo, varios de los organosilanos de la Fórmula (I) citados anteriormente se presentan condensados a través de los grupos hidrolizables contenidos, y se aplican sobre la superficie de las cargas solo a través de otros grupos hidrolizables presentes. Por lo demás, una condensación de silanos monoméricos entre sí como se describe se puede producir naturalmente por motivos puramente estadísticos también durante el procedimiento para la modificación de cargas con los organosilanos de la Fórmula (I). Es decir, a modo de ejemplo, se emplean organosilanos de la Fórmula (I), pudiéndose enlazar estos a la superficie de la carga no solo en su forma de partida

monomérica, sino también en forma oligomérica o polimérica tras una condensación entre sí. En el ámbito de la presente invención, un organosilano se considera oligomérico cuando está constituido en promedio por de dos a cinco unidades de organosilano monoméricas iguales o diferentes (es decir, aquellas que contienen solo un átomo de silicio). Un organosilano polimérico presenta correspondientemente más de 5 unidades.

5 A modo de ejemplo, cítense los siguientes organosilanos. Propiltrimetoxisilano, propiltriethoxisilano, isobutiltrimetoxisilano, n-octiltrimetoxisilano, i-octiltrimetoxisilano, n-octiltriethoxisilano, n-deciltrimetoxisilano, dodeciltrimetoxisilano, hexadeciltrimetoxisilano, viniltrimetoxisilano, 3-aminopropiltrimetoxisilano, 3-metacriloxitrimetoxisilano, 3-glicidiloxipropiltrimetoxisilano, beta-(3,4-epoxiciclohexil)-etiltrimetoxisilano, gamma-isocianatopropiltrimetoxisilano, 1,3-bis(3-glicidiloxipropil)-1,1,3,3-tetrametildisiloxano, ureidopropiltriethoxisilano, así
10 como sus oligómeros y polímeros homogéneos y heterogéneos. Tales silanos son obtenibles, a modo de ejemplo, bajo los nombres comerciales Dynasylan o Geniosil.

En el ámbito de la presente invención se emplean preferentemente silanos que contienen grupos epóxido o amino, en especial restos orgánicos que contienen grupos epóxido o amino, que están unidos a silicio a través de un átomo de carbono. Por una parte, a través de estos grupos epóxido o amino se puede nuevamente adaptar el perfil de polaridad de las cargas con mayor precisión para configurar de modo más efectivo la adsorción física descrita anteriormente. Además, las cargas (C) se pueden hacer reaccionar, a modo de ejemplo, con los grupos funcionales de los componentes (A) y (B) que contienen grupos hidroxilo y/o los poliisocianatos (D) en el endurecimiento de las composiciones de revestimiento, y de este modo se insertan mejor en el retículo que se forma. Por lo tanto, además del efecto soporte de la adsorción física descrita anteriormente, en caso dado también se efectúa adicionalmente una inserción química en la matriz.
15
20

El tamaño de partícula de las cargas modificadas (C) no es un parámetro crítico en sí, y se sitúa, a modo de ejemplo, en los intervalos comunes para cargas, de algunos micrómetros (en especial tamaño de partícula medio (valor d_{50}) 0,1 a 100 μm , preferentemente 1 a 50 μm , medido por medio de difracción láser según la norma ISO 13320:2009). La cantidad de revestimientos de organosilano de tales cargas se sitúa, a modo de ejemplo, entre 0,2 y 5 % en peso, referido al peso total de la carga modificada.
25

Tales cargas (C) se pueden adquirir en el comercio, a modo de ejemplo, bajo las denominaciones comerciales Tremin, Treminex, Tremica o Silbond de la firma HPF - The Mineral Engineers.

La proporción de cargas (C) se sitúa preferentemente en el intervalo de 10 a 50 % en peso, preferentemente 15 a 40 % en peso, de modo especialmente preferente 20 a 30 % en peso, referido respectivamente al peso total de la composición de revestimiento según la invención.
30

La composición de revestimiento de dos componentes contiene al menos un poliisocianato orgánico (D) en el componente endurecedor (2).

Los poliisocianatos orgánicos son conocidos por el especialista. Se trata de componentes alifáticos y aromáticos que contienen en promedio más de un grupo isocianato por molécula. Se pueden emplear los poliisocianatos conocidos en sí, como poliisocianatos alifáticos y aromáticos, en especial diisocianatos y sus dímeros y trímeros, como uretdionas e isocianuratos. De manera ejemplar remítase a diisocianato de hexametileno, diisocianato de octametileno, diisocianato de decametileno, diisocianato de dodecametileno, diisocianato de tetradecametileno, diisocianato de trimetilhexano, diisocianato de tetrametilhexano, diisocianato de isoforona (IPDI), isocianato de 2-isocianatopropilciclohexilo, 2,4'-diisocianato de dicitlohexilmetano, 4,4'-diisocianato de dicitlohexilmetano, 1,4- o 1,3-bis(isocianatometil)ciclohexano, 1,4- o 1,3- o 1,2-diisocianatociclohexano y 2,4- o 2,6-diisocianato-1-metilciclohexano, sus dímeros y trímeros, así como mezclas de estos poliisocianatos. Se pueden emplear igualmente los poliisocianatos modificados con poliéster o poliéter conocidos, es decir, poliisocianatos que se pueden obtener mediante reacción parcial, a modo de ejemplo, de poliésteres hidroxifuncionales, como polímeros de polilactona, o poliésteres hidroxifuncionales con los citados diisocianatos y/o sus dímeros y/o trímeros.
35
40
45

Preferentemente se emplean los dímeros y/o trímeros de los citados diisocianatos conocidos en sí, es decir, en especial uretdionas e isocianuratos conocidos en sí, y también disponibles en el comercio, de los diisocianatos citados anteriormente.

De modo especialmente preferente se emplean poliisocianatos alifáticos. Son poliisocianatos muy especialmente preferentes diisocianato de hexametileno y diisocianato de isoforona, así como mezclas de los mismos, así como sus diferentes trímeros y dímeros, como isocianuratos y uretdionas. De nuevo es preferente el isocianurato de diisocianato de hexametileno.
50

Los grupos isocianato en estos componentes (D) pueden ser libres o estar bloqueados mediante agentes de bloqueo conocidos. Preferentemente, los grupos isocianuratos no están bloqueados (es decir, son libres). Por lo tanto, la composición de revestimiento contiene preferentemente de manera exclusiva componentes que
55

contienen grupos poliisocianato que no están bloqueados, empleándose estos preferentemente de manera exclusiva en el componente endurecedor.

Para el especialista es claro que, en la producción de los correspondientes poliisocianatos, en especial en la producción de los dímeros y trímeros descritos, debido simplemente a la síntesis, el componente producido contiene no solo los dímeros y trímeros, sino, en caso dado, también proporcionalmente monómeros residuales y/o también proporcionalmente aductos de peso molecular más elevado, que se pueden producir, a modo de ejemplo, mediante reticulación de dos anillos de isocianurato. A pesar de ello, aquellos componentes que se sintetizan en último término como mezcla de diversas moléculas, como es lógico con proporción de dímeros o trímeros claramente predominante, se denominan dímeros y trímeros para una mayor claridad.

Las circunstancias debidas a la síntesis descritas se consideran, a modo de ejemplo, mediante el contenido en isocianato de un componente de poliisocianato. A modo de ejemplo, mientras que el isocianurato de diisocianato de hexametileno posee teóricamente un contenido en isocianato de 25 %, algunos productos comerciales indicados como trímeros de diisocianato de hexametileno presentan un contenido en isocianato de 23 %. Por lo tanto, el contenido en isocianato real es insignificamente menor que el contenido teórico, lo que permite concluir con una formación insignificante de aductos de peso molecular más elevado.

El poliisocianato (D) posee, a modo de ejemplo, un contenido en isocianato de 10 a 25 %, preferentemente de 16 a 24 %, de modo especialmente preferente de 20 a 23,5 %. En el ámbito de la presente invención, el contenido en isocianato se determina según la norma DIN EN ISO 11909 mediante reacción de la respectiva muestra con dietilamina en exceso y retrotitración del exceso con ácido clorhídrico frente a azul de bromofenol.

Los citados poliisocianatos se encuentran disponibles en el comercio. Por supuesto, es preferente que todos los poliisocianatos empleados en la composición de revestimiento estén presentes exclusivamente en el componente endurecedor (2).

La proporción de poliisocianato (D), al menos uno, se sitúa preferentemente en el intervalo de 5 a 40 % en peso, preferentemente de 10 a 30 % en peso, de modo especialmente preferente de 15 a 25 % en peso, referido respectivamente al peso total de la composición de revestimiento según la invención.

Como componentes adicionales, la composición de revestimiento según la invención puede contener los más diversos componentes de barnizado conocidos por el especialista en el sector.

Sin embargo, es preferente que los componentes (A), (B), (C) y (D) constituyan en total una proporción de al menos 40 % en peso, en especial preferentemente al menos 50 % en peso, referido al peso total de la composición de revestimiento.

La composición de revestimiento según la invención puede contener un tamiz molecular o varios tamices moleculares. Tamiz molecular es la denominación para zeolitas naturales o sintéticas. Como es sabido, estas presentan una superficie interna relativamente elevada (aproximadamente 600 a 700 m²/g) y diámetro de poro unitario. De este modo se produce un poder de adsorción relativamente fuerte. Los tamices moleculares apropiados presentan un tamaño de poro de 2 a 10, preferentemente de 3 a 4 Angström. Por ejemplo, se pueden utilizar silicatos de aluminio altamente porosos con un tamaño de poro de 3 Angström. La proporción de tamiz molecular se puede situar, a modo de ejemplo, en el intervalo de 1 a 20 % en peso, preferentemente de 2 a 15 % en peso, de modo especialmente preferente de 3 a 10 % en peso, referido respectivamente al peso total de la composición de revestimiento según la invención.

La composición de revestimiento según la invención puede contener también catalizadores para la catálisis de la reacción de grupos hidroxilo con grupos isocianato. La composición de revestimiento contiene preferentemente de 0,01 a 1 % en peso, referido al peso total de la composición, de al menos un catalizador. Son catalizadores apropiados los catalizadores metálicos conocidos, como por ejemplo, catalizadores de estaño, molibdeno, circonio o estaño, así como catalizadores amínicos, como por ejemplo, 2-(2-dimetilaminoetoxi)etanol. Son catalizadores especialmente apropiados compuestos de estaño como dilaurato de dimetilestaño o dilaurato de dibutilestaño, que catalizan, como todos los catalizadores citados anteriormente, una reacción entre los poliisocianatos (D) y los componentes que contienen grupos hidroxilo (A) y (B).

Finalmente, las composiciones de agentes de revestimiento según la invención pueden contener otros componentes diferentes a los componentes descritos anteriormente. En este caso, estos componentes comprenden, por ejemplo, aditivos para barnices típicos, como antioxidantes, agentes de ventilación, agentes humectantes, agentes dispersantes, agentes eluyentes y antiespumantes, por ejemplo, aquellos a base de polisiloxano, agentes adhesivos, por ejemplo, aquellos a base de silano, adyuvantes reológicos, como agentes espesantes, agentes antiaglomerantes y agentes tixótrpos, ceras y compuestos ceráceos, biocidas, agentes de mateado, capturadores de radicales, agentes antisolares, preferentemente filtros UV con un máximo de absorción por debajo de 370 nm y/o aminas con impedimento estérico (HALS), inhibidores de corrosión,

agentes ignífugos o inhibidores de polimerización, pero también colorantes solubles, pigmentos, así como cargas o catalizadores ulteriores. La proporción de tales componentes se sitúa en los intervalos comunes a tal efecto, por ejemplo, de 0,1 a 30 % en peso, referido a la cantidad total de composición de revestimiento. La composición de agente de revestimiento puede contener en especial pigmentos, como por ejemplo, pigmentos blancos, pigmentos negros y/o pigmentos de color, como pigmentos rojos. Las cantidades típicas de tales pigmentos se sitúan, a modo de ejemplo, en de 10 a 30 % en peso, referido a la cantidad total de la composición de revestimiento.

La composición de revestimiento está basada en disolvente, es decir, en cualquier caso contiene al menos un disolvente orgánico.

El concepto de "disolvente orgánico" empleado en este caso corresponde a la normativa 1999/13/EG del consejo del 11 de marzo de 1999 (publicada en el boletín oficial de las Comunidad Europea el 29 de marzo de 1999). Por consiguiente, un "disolvente orgánico" es un "compuesto orgánico volátil", que se disuelve sin modificarse químicamente, por separado o en combinación con otras sustancias, materias primas, productos o materiales de desecho, o como agente de limpieza para la disolución de contaminaciones, como disolvente, como agente dispersante o como agente para el ajuste de la viscosidad o de la tensión superficial, o como plastificante o agente conservante. Se define como "compuesto orgánico volátil" un "compuesto orgánico" que tiene a 293,15 K una presión de vapor de 0,01 kPa o más, o presenta una volatilidad correspondiente bajo las condiciones de empleo respectivas. A su vez, un "compuesto orgánico" es un compuesto que contiene al menos carbono y uno de los elementos hidrógeno, halógenos, oxígeno, azufre, fósforo, silicio o nitrógeno, o varios de ellos, exceptuando óxidos de carbono, así como carbonatos y bicarbonatos inorgánicos.

A modo de ejemplo, cítense los siguientes disolventes: hidrocarburos alifáticos y/o aromáticos, como tolueno, xileno, nafta disolvente, Solvesso 100 o Hydrosol® (firma ARAL), cetonas, como acetona, metilacetona o metilamylcetona, ésteres, como acetato de etilo, acetato de butilo, acetato de butilglicol, acetato de 3-metoxi-n-butilo, acetato de pentilo, acetato de metoxipropilo o etoxipropionato de etilo, éteres, como dipropilenglicolmetiléter, alcoholes o hidrocarburos clorados.

No obstante, la cantidad de disolventes orgánicos se selecciona de modo que la composición de revestimiento según la invención presente una proporción de disolventes orgánicos de 100 a 350 g/l, preferentemente de 150 a 325 g/l, de modo especialmente preferente de 200 a 300 g/l.

Por lo tanto, la proporción de disolventes orgánicos se puede ajustar, o bien determinar fácilmente mediante consideración de la masa de disolventes orgánicos y el volumen de la composición de revestimiento.

Como disolventes orgánicos se emplean, a modo de ejemplo, los disolventes para barnices habituales. Éstos presentan un comportamiento químico sensiblemente inerte frente a los demás componentes de una composición de revestimiento, y pertenecen a la proporción volátil de la composición. Como disolventes orgánicos son especialmente apropiados disolventes apróticos. Son muy especialmente apropiados ésteres, en especial ésteres de ácido acético, como por ejemplo, ésteres de C₁₋₄-alquilo de ácido acético o ésteres de C₁₋₄-alcoxialquilo de ácido acético. Son ejemplos de ésteres muy especialmente apropiados como disolventes acetato de butilo, acetato de 1- y 2-metoxipropilo, acetato de butilglicol y acetato de 3-metoxi-n-butilo. Otros disolventes orgánicos apropiados muy especialmente apropiados son cetonas, como por ejemplo, metilisobutilcetona, o dicetonas, como acetilacetona. Por lo demás, la composición de agente de revestimiento según la invención puede contener también hidrocarburos como disolventes, como por ejemplo, hidrocarburos aromáticos, como Shellsol A, o alquilbencenos, como xileno y tolueno.

La densidad de la composición de revestimiento según la invención se sitúa, a modo de ejemplo, en el intervalo de 1100 a 1700 g/l, preferentemente de 1200 a 1650 g/l, nuevamente de modo preferente de 1300 a 1600 g/l.

Preferentemente, la composición de revestimiento no contiene agua, o bien contiene solo cantidades subordinadas de agua (anhidra). De modo especialmente preferente contiene menos de 1,0 % en peso, preferentemente menos de 0,2 % en peso, de nuevo preferentemente menos de 0,01 % en peso de agua, referido al peso total de la composición de revestimiento. Por lo tanto, en su caso es preferente únicamente que esta se utilice mediante el empleo, a modo de ejemplo, de aditivos de barnizado típicos en la composición, o puede estar contenida como impureza insignificante.

El contenido en cuerpo sólido de las composiciones de revestimiento puede variar según requisitos del caso individual, dependiendo este naturalmente de la proporción de disolventes orgánicos en la composición. Por consiguiente, el contenido en cuerpo sólido de la composición de revestimiento según la invención se sitúa en de 70 a 95 %, de modo especialmente preferente de 75 % a 92,5 %, y de modo muy especialmente preferente en de 80 a 90 %.

Se debe entender por contenido en cuerpo sólido (proporción no volátil) aquella proporción ponderal que permanece como residuo en la evaporación bajo condiciones determinadas. En la presente solicitud, el cuerpo sólido se determina según la norma DIN EN ISO 3251. A tal efecto, la composición se evapora durante 60 minutos a 130°C.

- 5 En tanto no se indique lo contrario, este método de ensayo se puede aplicar igualmente para establecer, o bien predeterminar, a modo de ejemplo, la proporción de diferentes componentes, o bien integrantes de la composición de revestimiento, a modo de ejemplo, de un diol de policarbonato (A) o de una resina de acrilato, resina de poliéster y/o resina de poliéster-acrilato (B), en el peso total de la composición. Por lo tanto, se puede determinar el cuerpo sólido de una dispersión de un componente, que se debe añadir a la composición. Mediante consideración del
- 10 cuerpo sólido de la dispersión y de la cantidad de dispersión empleada en la composición se puede determinar, o bien establecer entonces la proporción de componente en la composición total. Naturalmente, este método de determinación se puede efectuar también naturalmente, a modo de ejemplo, si se adquiere un componente en el comercio y este se califica de exento de disolvente o anhídrido por el distribuidor. En este caso, el cuerpo sólido del producto comercial a emplear ascenderá, a modo de ejemplo, aproximadamente a 100 %.
- 15 La composición de revestimiento según la invención presenta una viscosidad de 50 a 2000 mPa.s con una carga por cizallamiento de 1000 1/s y una temperatura de 23°C. Los intervalos preferentes se sitúan en de 75 a 1800 mPa.s, de modo especialmente preferente de 200 a 1000 mPa.s (medición por medio de viscosímetro de rotación, véase también la norma DIN 53019).

20 Por consiguiente, la composición de revestimiento según la invención posee una viscosidad relativamente baja con la elevada carga por cizallamiento indicada. Por consiguiente, la composición se puede aplicar muy convenientemente sobre un sustrato a través de la aplicación por pulverización, ya que, como es sabido, una composición se expone a una elevada carga por cizallamiento al abandonar la tobera de aplicación en la aplicación por pulverización. De este modo se consigue formar una película de revestimiento completa, uniforme, sobre el sustrato mediante la aplicación por pulverización.

25 La composición de revestimiento según la invención presenta preferentemente una viscosidad de 1000 a 10000 mPa.s con una carga de cizallamiento de 1 1/s y una temperatura de 23°C, siendo esta viscosidad, con una carga por cizallamiento de 1 1/s (23°C) de una composición de revestimiento considerada, en cada caso, más elevada en el factor de 4 a 20 que la viscosidad de esta composición con una carga por cizallamiento de 1000 1/s (23°C) (medición de la viscosidad por medio de viscosímetro de rotación, véase también la norma DIN 53019). Los

30 intervalos preferentes de viscosidad, o bien del correspondiente factor, son los siguientes: 1500 a 7500 mPa.s, factor de 5 a 15, de nuevo preferentemente 2500 a 5000 mPa.s, factor de 6 a 10.

De esto se deduce que la composición de revestimiento según la invención presenta preferentemente una marcada viscosidad estructural. Esto significa que, en el proceso de aplicación con el cizallamiento elevado dado, la composición tiene una viscosidad más reducida que se puede pulverizar convenientemente (véase más arriba). Por

35 otra parte, tras la aplicación sobre un sustrato, y entonces cizallamiento reducido dado, esta presenta una viscosidad tan elevada que es suficientemente estable, y no se escurre del sustrato, o bien forma lágrimas de barniz.

En una forma de realización preferente, la composición de revestimiento según la invención comprende

- (1) en el componente de barnizado de partida
- 40 (A) de 5 a 50 % en peso de al menos un diol de policarbonato,
 (B) de 1 a 25 % en peso de al menos una resina de acrilato, resina de poliéster y/o resina de poliéster-acrilato que contiene grupos hidroxilo, con un índice de hidroxilo de 75 a 500 mg de KOH/g,
 (C) de 10 a 50 % en peso de al menos una carga modificada con al menos un organosilano,

así como

- 45 (2) en el componente endurecedor
- (D) de 10 a 50 % en peso de al menos un poliisocianato orgánico,

refiriéndose los datos ponderales respectivamente al peso total de la composición de revestimiento, constituyendo los componentes (A), (B), (C) y (D) en total una proporción de al menos 40 % en peso, referido al peso total de la composición de revestimiento, y poseyendo la composición de revestimiento una viscosidad de 50 a 2000 mPa.s

50 con una carga por cizallamiento de 1000 1/s y una temperatura de 23°C, y presentando una proporción de disolventes orgánicos de 100 a 350 g/l.

En esta forma de realización preferente se sobrentiende que todas las demás variantes ventajosas descritas anteriormente, a modo de ejemplo, respecto a los componentes (A) a (D), se pueden considerar ventajosas. Esto es

válido para la combinación de las formas de realización preferente con solo una, o también varias, de las variantes ventajosas descritas anteriormente.

5 Es preferente que la proporción de la cantidad total molar de grupos hidroxilo en el componente de barnizado de partida respecto a la cantidad molar de grupos isocianato en el componente endurecedor se sitúe en de 1,0/0,9 a 1,0/1,5. Por consiguiente, es especialmente preferente que la proporción de la cantidad total molar de grupos hidroxilo de los componentes (A) y (B) en el componente de barnizado de partida respecto a la cantidad molar de grupos isocianato en el componente endurecedor adopte el valor citado.

Es preferente que en la composición de revestimiento esté contenido en cada caso exactamente un componente de los citados componentes (A), (B), (C) y (D).

10 Todas las formas de realización preferentes indicadas se deben considerar preferentes en sí mismas y en combinación con todas los demás acondicionamientos preferentes. Las formas de realización preferentes se consideran no solo para la composición de revestimiento según la invención, sino también para los objetos descritos en lo que sigue, por ejemplo, un procedimiento en el que se emplea la composición de revestimiento.

15 En el caso de una posible especificación de composiciones de revestimiento que contienen componentes preferentes, a modo de ejemplo, dioles de policarbonato (A) preferentes, en un intervalo de proporciones especial, se considera lo siguiente. Naturalmente, los dioles de policarbonato (A), que no corresponden al grupo preferente, pueden estar contenidos además en la composición de revestimiento. El intervalo de proporciones especial se considera entonces solo para el grupo preferente de dioles de policarbonato. Sin embargo es preferente que, para la proporción total de dioles de policarbonato constituidos por dioles de policarbonato del grupo preferente y dioles de policarbonato (A), que no corresponden al grupo preferente, se considere igualmente el intervalo de proporciones especial.

20 Por lo tanto, si se realiza una limitación a un intervalo de proporciones de 10 a 30 % en peso y un grupo preferente de dioles de policarbonato, de este modo, en primer término, este intervalo de proporciones se considera evidentemente solo para el grupo preferente de dioles de policarbonato. No obstante, sería preferente que en total estuviera contenido igualmente en de 10 a 30 % en peso de todos los dioles de policarbonato (A) comprendidos originalmente, constituidos por dioles de policarbonato del grupo preferente y dioles de policarbonato (A). Por lo tanto, si se emplea 20 % en peso de dioles de policarbonato del grupo preferente, como máximo se puede emplear 10 % en peso de dioles de policarbonato (A) del grupo no preferente.

25 El citado principio se considera en el ámbito de la presente invención para todos los citados componentes de la composición de revestimiento y sus intervalos de proporciones.

30 La presente invención se refiere también a un procedimiento para la producción de la composición de revestimiento según la invención. La producción de esta se puede efectuar bajo empleo de los procedimientos de mezclado y agregados de mezclado habituales y conocidos, como calderas de agitación, molinos de mecanismo agitador, extrusoras o amasadoras. En este caso se debe considerar que, en el caso de la composición de revestimiento según la invención, se trata de una composición de dos componentes, y el componente de barnizado de partida, así como el componente endurecedor, se producen y se almacenan por separado, y se reúnen y se mezclan entonces, como se describe más arriba, poco antes de la aplicación de la composición de revestimiento. En este caso, el componente de esmalte de partida contiene generalmente los aditivos, o bien aditivos de esmalte, presentes en caso dado, además de los componentes (A), (B) y (C) según la invención. A este componente de esmalte de partida se añade entonces el componente endurecedor, que contiene el componente (D) esencial para la invención, poco antes de la aplicación de la composición de revestimiento sobre un sustrato.

Otro objeto de la presente invención se refiere a un revestimiento producido a partir de la composición de revestimiento según la invención, así como a un procedimiento para la producción de tales revestimientos.

35 El procedimiento para la producción de un revestimiento comprende la aplicación de la composición de revestimiento sobre un sustrato. La aplicación se puede efectuar a través de los procedimientos habituales, como pulverización, aplicación por cilindro, aplicación por rodillo, extensión, vertido o a través de un cartucho. No obstante es preferente la aplicación a través de métodos de aplicación por pulverización, como pulverización por aire comprimido, pulverización Airless, aplicación por campana de alta rotación, procedimientos Airmix, pulverización electrostática (ESTA), en caso dado unida a aplicación por pulverización en caliente, como por ejemplo, pulverización en caliente Hot-Air, o también mezclado por inducción. Como ya se ha descrito inicialmente, la composición de revestimiento según la invención tiene la ventaja de que se puede aplicar especialmente bien a través de métodos de aplicación por pulverización, no en último término debido a sus propiedades reológicas especiales, en especial una baja viscosidad con carga por cizallamiento elevada.

5 Para producir un revestimiento endurecido, la composición de revestimiento aplicada se endurece tras la aplicación. El endurecimiento se efectúa preferentemente por vía térmica. La composición de revestimiento aplicada, o bien el revestimiento constituido por la composición, se expone preferentemente a temperaturas de no más de 80°C, preferentemente no más de 60°C en este caso. Es especialmente preferente un intervalo de temperaturas de 15 a 60°C, muy especialmente de 15 a 50°C.

El tiempo que se requiere para un endurecimiento completo puede variar en gran medida según la temperatura de endurecimiento seleccionada, y se sitúa, por ejemplo, en el intervalo de 30 min a 10 días. Por ejemplo, se puede endurecer durante un tiempo de 30 min a de 40°C a 60°C, o bien se puede endurecer a tan solo de 15 a 25°C durante un tiempo de 7 días.

10 Durante el endurecimiento o antes del mismo se pueden aplicar también dispositivos de endurecimiento térmicos habituales y/o procedimientos de convección, por ejemplo, hornos de paso continuo, calefactores NIR e IR, ventiladores y túneles de soplado. Estos dispositivos también se pueden combinar entre sí. En este caso se puede favorecer mediante convección un endurecimiento controlado por la temperatura.

15 Los revestimientos pueden presentar en cada caso un grosor de capa de película seca, a modo de ejemplo, de 100 a 500 µm, preferentemente de 150 a 400 µm.

20 Los revestimientos según la invención se pueden producir sobre cualquier sustrato en sí mediante aplicación de una composición de revestimiento según la invención sobre el sustrato. Los sustratos pueden estar constituidos por los más diversos materiales y combinaciones de materiales. Éstos están constituidos preferentemente por metales, como acero o aluminio, así como materiales sintéticos, como materiales sintéticos basados en resina epoxi, que pueden estar reforzados con fibra de vidrio (GFK), fibra de aramida (AFK) y/o fibra de carbono (CFK), o reforzados con fibras naturales, por ejemplo, con cáñamo o sisal y/o vidrio. Son sustratos preferentes materiales sintéticos de resina epoxídica reforzados con fibra de vidrio. Los sustratos pueden presentar cualquier tamaño y forma.

25 No obstante, es ventajoso que se puedan revestir precisamente sustratos muy voluminosos, como por ejemplo, palas de rotor, sin dificultades técnicas de procedimiento especiales. La composición de revestimiento según la invención se puede aplicar a través de procedimientos de aplicación por pulverización y endurecer además a temperatura ambiente (es decir, de 15 a 25°C), de modo que no es necesaria una alimentación explícita de calor, es decir, energía térmica, en el ámbito de una técnica de instalación compleja, para producir un revestimiento endurecido. Por lo tanto, a partir de un revestimiento producido en primer lugar mediante la aplicación de la composición de revestimiento se produce finalmente un revestimiento endurecido mediante almacenamiento simple a temperatura ambiente.

30 Debido a la muy buena estabilidad a la erosión de los revestimientos, son sustratos preferentes aquellos que están especialmente expuestos a la erosión por lluvia o arena. Como sustratos pueden entrar en consideración palas de rotor, aeronaves o vehículos terrestres, barcos, construcciones u oleoductos. Son sustratos preferentes palas de rotor de instalaciones de energía eólica, helicópteros o hélices marinas, así como aeronaves, como por ejemplo, aviones. En especial son sustratos apropiados palas de rotor de instalaciones de energía eólica y aviones.

35 De lo dicho anteriormente se deduce que también es objeto de la presente invención un sustrato que está revestido con un revestimiento según la invención. De lo dicho anteriormente se deduce asimismo que también son objeto de la presente invención el empleo de la composición de revestimiento según la invención, así como el empleo de un revestimiento según la invención para la mejora de la resistencia a la erosión de sustratos, en especial de los sustratos citados anteriormente.

40 También es posible producir un revestimiento de varias capas empleando una composición de revestimiento según la invención. También es objeto de la presente invención tal revestimiento de varias capas. Por lo tanto, el revestimiento producido a partir de la composición de revestimiento está contenido en un revestimiento de varias capas. Son preferentes revestimientos de varias capas en los que un revestimiento según la invención constituye el revestimiento final. De este modo se aprovecha óptimamente un efecto técnico del revestimiento según la invención, esto es, la excelente resistencia a la erosión. Esto significa que todas las capas de revestimiento adicionales están dispuestas por debajo del revestimiento según la invención y, por lo tanto, entre el sustrato y el revestimiento según la invención. Por lo tanto, un sustrato que está revestido con un revestimiento según la invención no tiene que estar en contacto directo con este revestimiento. Entre medias pueden estar dispuestas otras capas, por ejemplo, al menos una capa de imprimación conocida en sí.

En lo que sigue se explica la presente invención por medio de ejemplos.

Ejemplos

55 1. Métodos de ensayo

1.1 General

Para la determinación técnica en laboratorio de la resistencia a la erosión se pueden emplear generalmente instalaciones diferentes, en las que el sustrato revestido a erosionar se mueve a través del medio de erosión, o bien el sustrato se fija y se inunda con el medio de erosión. Un cuerpo de ensayo fijado se puede someter a ensayo, por ejemplo, mediante una técnica de chorro de agua de alta presión, que se emplea, por ejemplo, en el corte por chorro de agua. La acción erosionante se controla mediante presión de agua, distancia a la pieza de trabajo, así como tamaño y tipo de tobera. Mediante el empleo concomitante de arena, corindón o carburo de silicio se puede intensificar la acción adicionalmente. Además es concebible un tratamiento con chorro de arena o chorro de vapor, pudiéndose variar y adaptar a las condiciones reales la acción erosionante, asimismo mediante la presión de inyección, el tamaño de tobera y la distancia a la pieza de trabajo.

En el ensayo de erosión por lluvia para cuerpos sólidos agitados, el sustrato revestido a erosionar se fija a un rotor o a un disco y se mueve a través de una cortina de gotas de agua o mezclas con sal o arena mediante la velocidad radial generada. El escenario de ensayo más común actualmente, que se emplea, por ejemplo, en el sector de energía eólica, trabaja con velocidades de 140 m/s y una cantidad de lluvia de 30 l/h. En el sector de la industria aeronáutica se examinan velocidades de hasta 220 m/s con cantidad de lluvia comparable. Los controles para la resistencia a la erosión por lluvia se pueden efectuar según la norma ASTM G 73. Las superestructuras que corresponden a esta norma son individuales, y se pueden comparar entre sí a través de patrones.

A las citadas posibilidades de control es común que se simulen velocidades reales, como, por ejemplo, velocidades tangenciales de palas de rotor o velocidades de crucero de aviones, y que los daños sean similares a los daños que se producen realmente.

1.2 Condiciones de ensayo

En el ámbito de los ejemplos se efectuó el control de la resistencia a la erosión por lluvia según la norma ASTM G 73. Los ensayos se llevaron a cabo en un banco interno de ensayo de erosión por lluvia. Los cuerpos de ensayo se lanzaron a través de una cortina de gotas a determinados intervalos de tiempo (15 minutos) a velocidad definida (140 m/s). En este caso, la cantidad de lluvia se mantuvo igualmente constante a través de la tasa de flujo establecida (30 l/h). Los tamaños de gota de la "lluvia" establecida ascienden en este caso a 5-6 mm en promedio. Los controles se efectúan a una temperatura de 20 a 25°C. La valoración se efectúa visualmente. La resistencia a la erosión corresponde al tiempo hasta la primera transparencia de sustrato.

2. Producción de composiciones de revestimiento y revestimientos endurecidos

Los componentes de barnizado de partida y los componentes endurecedores de diferentes composiciones de revestimiento (E = según la invención, V = comparación) se produjeron mediante reunión de los respectivos componentes y mezclado homogéneo en un Dissolver (Tabla 1). La viscosidad indicada en cada caso se midió con un viscosímetro de rotación (aparato HAAKE RheoStress 600, Thermo Electron Corporation) a 23°C.

Tabla 1

Componente	Partes en peso						
	E1	E2	E3	V1	E4	E5	V2
Componente de barnizado de partida							
Diol de policarbonato lineal, alifático (A) con grupos hidroxilo terminales, exento de disolvente, índice de OH = 225	16,0	16,6	16,0	16,0	16,0	16,0	-
Resina de poliéster-acrilato (B), al 75 % en acetato de metoxipropilo/acetato de butilo, índice de OH = 270	8,7	9,0	8,7	8,7	-	-	-
Resina de poliéster-acrilato (B), al 60 % en acetato de butilo/acetato de metoxipropilo, índice de OH = 198	-	-	-	-	8,7	8,7	24,9
Poliéster/poliéter	-	-	-	-	-	-	4,0

ES 2 737 398 T3

Componente	Partes en peso						
	E1	E2	E3	V1	E4	E5	V2
Componente de barnizado de partida							
Carga de silicato no modificada con organosilano	-	-	-	24,8	-	-	-
Nefelina-sienita modificada con epoxiorganosilano (carga (C))	30,8	32,0	24,8	-	24,8		-
Volastonita modificada con aminoorganosilano (carga (C))	-	-	-	-	-	24,8	23,2
Tamiz molecular	3,7	3,9	3,7	3,7	3,9	3,7	-
Aditivos, en caso dado disueltos en disolventes orgánicos	4,1	4,3	4,1	4,1	4,1	4,1	4,6
Pigmento de color, blanco	15,4	-	21,4	21,4	21,4	21,4	21,3
Pigmento de color, rojo	-	12,0	-	-	-	-	-
Pasta de pigmento, negra	0,6						0,5
Pasta de pigmento, amarilla	0,8	-	0,1	0,1	0,1	0,1	0,7
Agente de mateado a base de ácidos silícicos pirógenos	3,3	2,6	3,3	3,3	3,3	3,3	3,0
Otros disolventes orgánicos	16,6	19,6	17,9	17,9	17,9	17,9	17,8
Suma	100	100	100	100	100	100	100
Componente endurecedor							
Isocianurato de HDI (D), contenido en isocianato 23 %	21,3	21,3	21,3	21,3	21,3	21,3	17,8
Acetato de metoxipropilo	-	-	-	-	-	-	4,4
Suma	121,3	121,3	121,3	121,3	121,3	121,3	122,2
Densidad (kg/l)	1,5	1,52	1,53	1,48	1,5	1,51	1,49

Componente	Partes en peso						
	E1	E2	E3	V1	E4	E5	V2
Componente de barnizado de partida							
Proporción de disolventes orgánicos (g/l)	242	284	264	255	275	276	403
Viscosidad con una carga de cizallamiento de 1000 1/s	500	450	570	400	520	530	600
Viscosidad con una carga de cizallamiento de 1 1/s	4100	4020	3820	3500	3750	3800	4500

5 A continuación se mezclaron de manera homogénea los respectivos componentes de barnizado de partida con los respectivos componentes endurecedores en las proporciones cuantitativas indicadas en la tabla, y se aplicaron directamente sobre un cuerpo de ensayo de resina epoxi revestido previamente con un tapaporos basado en poliurea (aplicación por pulverización Airmix). El endurecimiento se efectuó mediante almacenamiento durante un intervalo de tiempo de siete días a de 20 a 25°C. El grosor de capa seca asciende a 300 micrómetros.

A continuación, se analizaron los revestimientos de varias capas dispuestos sobre el sustrato respecto a la estabilidad a la erosión debida a lluvia (Tabla 2).

Tabla 2

	E1	E2	E3	V1	E4	E5	V2
Duración de ensayo de erosión debida a lluvia	> 300	> 300	> 300	240	270	265	135
	Minutos						

10 Se muestra que los revestimientos de varias capas dispuestos sobre el sustrato, que contienen un revestimiento según la invención como revestimiento final, presentan una muy buena estabilidad a la erosión. La estabilidad es además significativamente mejor que en el caso de revestimientos de varias capas, en cuya producción no se empleó ninguna composición de revestimiento según la invención.

15 Por lo tanto, los sistemas según la invención tienen la ventaja de que las composiciones base son fáciles de elaborar sobre un sustrato, en especial mediante procedimientos de aplicación por pulverización, pero aún así presentan un contenido relativamente reducido en disolventes orgánicos, y además conducen a revestimientos que son muy estables frente a la erosión.

REIVINDICACIONES

1. Composición de revestimiento de dos componentes basada en disolvente, que comprende
- (1) un componente de barnizado de partida que comprende
- (A) al menos un diol de policarbonato,
- 5 (B) al menos una resina de acrilato, resina de poliéster y/o resina de poliéster-acrilato que contiene grupos hidroxilo, con un índice de hidroxilo de 75 a 500 mg de KOH/g, y
- (C) al menos una carga modificada con al menos un organosilano, así como
- (2) un componente endurecedor que comprende
- (D) al menos un poliisocianato orgánico,
- 10 poseyendo la composición de revestimiento, con una carga por cizallamiento de 1000 1/s y a una temperatura de 23°C, una viscosidad de 50 a 2000 mPa.s, y presentando una proporción de disolventes orgánicos de 100 a 350 g/l, determinándose la viscosidad según la norma DIN 53019.
2. Composición de revestimiento de dos componentes según la reivindicación 1, caracterizada por que el diol de policarbonato (A), al menos uno, presenta un índice de hidroxilo de 50 a 500 mg de KOH/g.
- 15 3. Composición de revestimiento de dos componentes según la reivindicación 1 o 2, caracterizada por que el diol de policarbonato (A), al menos uno, es un diol de policarbonato alifático y lineal.
4. Composición de revestimiento de dos componentes según una de las reivindicaciones 1 a 3, caracterizada por que la resina de acrilato, resina de poliéster y/o resina de poliéster-acrilato (B), al menos una, presenta un índice de hidroxilo de 175 a 400 mg de KOH/g.
- 20 5. Composición de revestimiento de dos componentes según una de las reivindicaciones 1 a 4, caracterizada por que la carga (C), al menos una, modificada con al menos un organosilano, se selecciona a partir del grupo de silicatos modificados con al menos un organosilano.
6. Composición de revestimiento de dos componentes según una de las reivindicaciones 1 a 5, caracterizada por que la carga (C) modificada con al menos un organosilano es obtenible mediante modificación de una carga
- 25 inorgánica con organosilanos de la Fórmula (I)
- $$X_{4-n-m}Si-R_n(-A-B)_m \quad (I)$$
- donde
- 30 X = OH, halógeno, alcoxi, en especial metoxi y etoxi, ariloxi,
- R = alquilo, preferentemente C₁ a C₁₂-alquilo, fenilo o H,
- A = resto orgánico bienlazante, en especial resto alquileo bienlazante, preferentemente C₁ a C₆-alquileo, en especial C₁ a C₃-alquileo,
- 35 B = grupo amino, hidroxilo, epoxi, epoxipropiloxi, hidroxialquilo, acetoxi, isocianato, acriloxi, metacriloxi, imidazol, ureido, vinilo,
- n, m = 0,1,2,3, con n+m ≤ 3, preferentemente 1 ≤ n+m ≤ 3.
7. Composición de revestimiento de dos componentes según una de las reivindicaciones 1 a 6, caracterizada por que el poliisocianato orgánico, al menos uno, presenta un contenido en isocianato de 16 a 24 %.
8. Composición de revestimiento de dos componentes según una de las reivindicaciones 1 a 7, caracterizada por que el poliisocianato orgánico, al menos uno, es un isocianurato de diisocianato de hexametileno.
- 40 9. Composición de revestimiento de dos componentes según una de las reivindicaciones 1 a 8, caracterizada por que presenta una proporción de disolventes orgánicos de 150 a 300 g/l.
10. Composición de revestimiento de dos componentes según una de las reivindicaciones 1 a 9, caracterizada por que, con una carga por cizallamiento de 1 1/s y a una temperatura de 23°C, presenta una viscosidad de 1000 a
- 45 10000 mPa.s, con la condición de que la viscosidad en el caso de 1 1/s, 23°C sea más elevada en el factor de 4 a

20 que la viscosidad de la composición de revestimiento con una carga por cizallamiento de 1000 1/s, 23°C, determinándose la viscosidad según la norma DIN 53019.

11. Procedimiento para la producción de un revestimiento sobre un sustrato que comprende la aplicación por pulverización de una composición de revestimiento según una de las reivindicaciones 1 a 10 sobre un sustrato.

5 12. Procedimiento según la reivindicación 11, caracterizado por que el revestimiento producido mediante aplicación se endurece a una temperatura de no más de 80°C, preferentemente 15 a 60°C.

13. Revestimiento obtenible conforme a un procedimiento según una de las reivindicaciones 11 o 12.

14. Revestimiento de varias capas que comprende un revestimiento según la reivindicación 13 como revestimiento final.

10 15. Empleo de un revestimiento según la reivindicación 13 o de un revestimiento de varias capas según la reivindicación 14 para la mejora de la estabilidad a la erosión de sustratos.