



OFICINA ESPAÑOLA DE PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11) Número de publicación: 2 795 700

51 Int. Cl.:

C09D 5/34 (2006.01)
C09D 169/00 (2006.01)
C09D 175/04 (2006.01)
C09D 175/06 (2006.01)
C08G 18/38 (2006.01)
C08G 18/44 (2006.01)
C08G 18/66 (2006.01)
C08G 18/78 (2006.01)
C08G 18/79 (2006.01)

(12)

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: 30.05.2017 PCT/EP2017/062957

(87) Fecha y número de publicación internacional: 07.12.2017 WO17207521

(96) Fecha de presentación y número de la solicitud europea: 30.05.2017 E 17728112 (8)

(97) Fecha y número de publicación de la concesión europea: 22.04.2020 EP 3464487

(54) Título: Masilla bicomponente, método para recubrir un sustrato con dicha masilla, sustratos recubiertos con dicha masilla y uso de dicha masilla para mejorar la resistencia a la erosión

(30) Prioridad:

31.05.2016 EP 16172084

(45) Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente: 24.11.2020

(73) Titular/es:

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

(72) Inventor/es:

SEEGER, DIRK y FELKER, JOHANNES

(74) Agente/Representante:

LEHMANN NOVO, María Isabel

DESCRIPCIÓN

Masilla bicomponente, método para recubrir un sustrato con dicha masilla, sustratos recubiertos con dicha masilla y uso de dicha masilla para mejorar la resistencia a la erosión

Campo de la invención

La presente invención se refiere a una masilla bicomponente, a un método para recubrir un sustrato con dicha masilla, a un sustrato recubierto que puede obtenerse por dicho método y al uso de dicha masilla para mejorar la resistencia a la erosión de un sustrato.

Antecedentes de la invención

- En diversas áreas de aplicación existe la necesidad de recubrimientos protectores que satisfagan altas demandas mecánicas. Los ejemplos incluyen superficies de objetos que se exponen a sustancias erosivas a alta velocidad, como las hojas del rotor de turbinas eólicas o helicópteros, hélices de barcos y vehículos de transporte como aviones, trenes, automóviles y barcos. La erosión es ocasionada típicamente por sustancias líquidas o sólidas, como la arena aerotransportada, la lluvia o el granizo que inciden sobre las superficies de los objetos. Las influencias erosivas son particularmente fuertes en las regiones de los bordes de los objetos en cuestión.
- Las superficies de los objetos están típicamente protegidas contra el desgaste, en particular, contra la erosión, por aplicación de un recubrimiento protector o un sistema de recubrimiento protector con múltiples capas de recubrimiento, a dichas superficies. Para que sea eficaz la resistencia a la erosión, es importante equilibrar la flexibilidad o la elasticidad del recubrimiento y la dureza del recubrimiento. Una dureza excesiva o una elasticidad inadecuada tienden a ser perjudiciales para una resistencia efectiva a la erosión.
- Existen diversos materiales de recubrimiento conocidos que pueden usarse para la protección de las hojas del rotor de turbinas eólicas contra la erosión. Los recubrimientos protectores a base de poliuretano se describen, por ejemplo, en la Patente Internacional WO 2010/122157, la Patente Internacional WO 2012/032113 y la Patente Internacional WO 2016/000845.
- A pesar de las propiedades protectoras de dichos recubrimientos, es inevitable la reparación o el mantenimiento regular de los recubrimientos. Las influencias erosivas son típicamente demasiado importantes para asegurar una protección permanente de los objetos. La capa de recubrimiento exterior se elimina típicamente, exponiéndose de ese modo las capas de recubrimiento subyacentes por ejemplo, un recubrimiento de imprimación o un recubrimiento de masilla o incluso la superficie del propio sustrato.
- Las masillas se aplican, en general, a secciones de la superficie de un objeto que están expuestas, en particular, a fuerzas erosivas o que son sensibles a las mismas. La masilla normalmente se usa para suavizar o recubrir partes de la superficie del objeto que son irregulares o incluyen grietas y cavidades. Estas pueden ser, por ejemplo, las secciones del objeto donde se unen varios componentes individuales durante su construcción. También se usa una masilla para cubrir las secciones de la superficie de un objeto que han sido dañadas, por ejemplo, por la erosión. Dichas secciones también muestran desigualdades e irregularidades superficiales, lo que las hace muy sensibles a más erosión.
- Las secciones de la superficie de un objeto que incluyen bordes, esquinas o cavidades, ofrecen puntos para que ataquen las fuerzas erosivas y son, por lo tanto, muy sensibles a la erosión. El hecho de que los sustratos de construcción ligeros, típicamente plásticos reforzados de fibra de vidrio, cuando se usan en hojas del rotor para turbinas eólicas, sean muy frágiles conduce a problemas incluso mayores.
- Tan pronto como las partes rellenas de masilla de un objeto exponen su superficie, debido al desgaste de otras capas de recubrimiento protectoras externas, hay el riesgo de un desgaste rápido del recubrimiento de masilla, puesto que dicho recubrimiento de masilla no está diseñado, en general, para la protección de la erosión. Con posterioridad, puede ocurrir un daño importante en el propio objeto.

Por lo tanto, hay la necesidad de una masilla que satisfaga los requerimientos básicos de una masilla como compuesto de relleno, si bien también presentando una resistencia destacada a la erosión.

45 Sumario de la invención

50

Los presentes autores han encontrado una nueva masilla bicomponente que da como resultado, después de curado, un recubrimiento de masilla con resistencia significativamente mejorada a la erosión en comparación con recubrimientos de masilla conocidos.

De acuerdo con esto, la invención proporciona en un primer aspecto una masilla bicomponente que comprende: (1) un componente de base y (2) un componente de curado, en donde el componente de base comprende:

• un policarbonatodiol que tiene un índice de hidroxilo en el intervalo de 50 mg KOH/g a 500 mg KOH/g;

- un componente adicional de la resina que tiene un índice de hidroxilo de al menos 300 mg KOH/g y
- una carga inorgánica,

en donde el componente de curado comprende un poliisocianato,

y en donde la cantidad de la carga inorgánica está en el intervalo del 35 % en peso al 60 % en peso, basado en el peso total de la masilla, la masilla contiene menos del 5 % en peso de disolvente orgánico y la viscosidad de la masilla medida por medio de un viscosímetro rotatorio a una velocidad de cizallamiento de 1 s⁻¹ y una temperatura de 23 °C, 30 segundos después de que se haya combinado y mezclado el componente de base y el componente de curado, está en el intervalo de 30 000 mPa·s a 250 000 mPa·s.

Una ventaja de la masilla bicomponente de la invención es que es fácil de aplicar sobre objetos grandes como hojas del rotor de turbinas eólicas o aviones. Otra ventaja es que no son necesarias altas temperaturas para el curado. Después de la aplicación a un sustrato, la masilla según la invención puede curarse a una temperatura de a lo sumo 80 °C.

En un segundo aspecto, la invención proporciona además un método para recubrir un sustrato que comprende aplicar una masilla como se definió anteriormente a un sustrato y permitir que cure la masilla aplicada, preferiblemente a una temperatura de a lo sumo 80 °C, más preferiblemente en el intervalo de 15 °C a 60 °C.

También se describe un sustrato recubierto obtenible por un método según el segundo aspecto de la invención. En un aspecto final, la invención proporciona el uso de una masilla bicomponente según el primer aspecto de la invención para mejorar la resistencia a la erosión de un sustrato.

La masilla de la invención es fácil de procesar en un recubrimiento de masilla. En particular, los recubrimientos formados en el curado de la masilla de la invención presentan una excelente resistencia a la erosión. La masilla es, por lo tanto, particularmente adecuada para mejorar la resistencia a la erosión de sustratos expuestos a influencias erosivas importantes, como las hojas del rotor o las superficies en construcciones de aeronaves.

Descripción detallada de la invención

15

45

50

La presente invención se refiere a una masilla. Una masilla, también denominada compuesto de relleno, es un material de recubrimiento que es de tipo pasta y que presenta una viscosidad en las condiciones del procedimiento mayor que la de los materiales de recubrimiento líquidos típicos.

Debido a su carácter tipo pasta y a la alta viscosidad, se usa típicamente una masilla para recubrir o suavizar irregularidades, huecos o agujeros sustanciales en las superficies. Su alta resistencia al corrimiento asegura que el material no se desplace del sustrato después de la aplicación y previamente al curado.

- Una masilla comprende típicamente una cantidad relativamente alta de carga y presenta un contenido alto en sólidos (fracción no volátil). Como resultado, los efectos de contracción durante el secado o el curado se minimizan. Debido a la alta cantidad de masilla que se requiere típicamente para recubrir o suavizar puede ocurrir cierta contracción visible, sin embargo. Por lo tanto, las masillas se aplican a menudo generosamente y se elimina lijando el exceso de material después de secado o curado.
- La masilla según la invención es una masilla bicomponente. Comprende un componente de base (1) y un componente de curado (2). Los componentes (1) y (2) individuales se fabrican y se almacenan por separado y se combinan poco después de su uso para obtener la masilla. El tiempo de empleo útil (el tiempo durante el que puede aplicarse una masilla a una temperatura de 15 °C a 25 °C sin que aumente la viscosidad como resultado de las reacciones de reticulación en una extensión tal que la aplicación ya no sea posible) depende de los constituyentes usados, en particular el policarbonatodiol, el componente adicional de la resina, y el poliisocianato. Típicamente, el tiempo de empleo útil de la masilla es de 0.1 minutos a 10 minutos, preferiblemente de 0.5 minutos a 5 minutos.

El curado de la masilla bicomponente tiene lugar por reacción química de los grupos funcionales reactivos de los constituyentes aglutinantes en la masilla, en particular por reacción de los grupos hidroxilo del policarbonatodiol y del componente adicional de la resina con los grupos isocianato del poliisocianato. A través de estas reacciones de reticulación se forma una película de recubrimiento, es decir, se forma una capa de recubrimiento curada. El término «aglutinante» se usa en la presente memoria con relación a estos componentes del componente de base que son principalmente responsables de la formación de la película, en particular, el policarbonatodiol, la resina adicional y el poliisocianato. El poliisocianato también se refiere como agente de curado o agente reticulante.

Los policarbonatodioles son productos de esterificación que pueden formarse por reacción de ácido carbónico con un poliol. En la práctica, los restos carbonato se introducen mediante fosgeno o diésteres carbónicos, en condiciones de reacción conocidas. La reacción con un diol, como por ejemplo 3-metil-1,5-pentanodiol o 1,6-hexanodiol, conduce después a un policarbonatodiol. Los policarbonatodioles pueden incluir grupos funcionales adicionales, como grupos

éster o éter, dependiendo del tipo y de la cantidad de los compuestos de partida usados. El policarbonatodiol es preferiblemente un policarbonatodiol lineal. El policarbonatodiol es preferiblemente un policarbonatodiol con hidroxilo terminal con un grupo hidroxilo terminal en los dos extremos de un policarbonatodiol lineal. El policarbonatodiol es preferiblemente un policarbonatodiol alifático, es decir, sin grupos aromáticos, puesto que dichos grupos presentan una resistencia a la luz ultravioleta significativamente restringida. Se prefiere en particular, un policarbonatodiol alifático lineal.

5

20

25

50

55

El policarbonatodiol tiene un índice de OH en el intervalo de 50 mg KOH/g a 500 mg KOH/g, preferiblemente de 100 mg KOH/g a 400 mg KOH/g, más preferiblemente de 150 mg KOH/g a 250 mg KOH/g (medido según DIN 53240).

Puesto que el policarbonatodiol es un componente diólico, el índice de OH y el peso molecular medio numérico del policarbonatodiol son dependientes entre sí. El índice de OH proporciona, así, información sobre el peso molecular medio numérico. Un peso molecular medio numérico alto va acompañado de un índice de OH bajo. El peso molecular medio numérico puede variar extensamente, por ejemplo, en el intervalo de 220 g/mol a 2250 g/mol (medido mediante análisis de GPC con THF (+ ácido acético al 0.1 %) como eluyente (1 ml/min) en una combinación de columnas de estireno-divinilbenceno, calibración usando patrones de poliestireno).

Los policarbonatodioles adecuados están comercialmente disponibles, por ejemplo, en la línea de productos DURANOL™ (de Asahi Kasei), Desmophen® (de Bayer MaterialScience AG, Leverkusen, Alemania) o Eternacoll® (UBE).

La cantidad del policarbonatodiol está preferiblemente en el intervalo del 5 % al 60 % en peso, más preferiblemente del 7.5 % al 40 % en peso, incluso más preferiblemente del 10 % al 30 % en peso, basado en el peso total de la masilla.

La masilla comprende, en su componente base (1), un componente adicional de resina con un índice de hidroxilo de al menos 300 mg KOH/g.

El componente adicional de la resina puede ser cualquier componente de resina que se sepa que es adecuado para recubrir materiales o masillas. El componente adicional de la resina puede ser un polímero aglutinante solo. Alternativamente, el componente adicional de la resina es una mezcla de diferentes compuestos aglutinantes orgánicos, por ejemplo, una mezcla de polímeros u oligómeros con compuestos monoméricos opcionalmente. El componente adicional de la resina puede ser, por ejemplo, una mezcla de polímeros de poliéter o poliéster con funciones hidroxi o los copolímeros correspondientes con compuestos monoméricos con funciones hidroxilo, siempre que el índice de hidroxilo sea al menos 300 mg KOH/g.

30 Un componente adicional de la resina preferido comprende: (i) un aducto con funciones polihidroxi de una diamina primaria orgánica (por ejemplo, etilendiamina) y óxido de propileno, obtenido haciendo reaccionar una diamina con óxido de propileno en una relación tal que los dos enlaces N-H de cada grupo amino primario reaccionan con óxido de propileno en una reacción de adición con apertura de anillo de la molécula de óxido de propileno o (ii) un aducto con funciones polihidroxi como se describe en (i) que se ha modificado, con posterioridad, por reacción de los grupos 35 hidroxilo, formados como resultado de la apertura del anillo de una molécula de óxido de propileno, con un compuesto orgánico, por ejemplo, por esterificación con ácidos grasos, o un componente adicional de la resina preferido consiste en dichos aductos. En la preparación de dichos aductos, una molécula de óxido de propileno puede sustituir al hidrógeno de un enlace N-H. Alternativamente, puede añadirse una pluralidad de moléculas de óxido de propileno por extensión de cadena. Pueden prepararse los adultos correspondientes por ajuste deliberado de las condiciones de 40 reacción. Puede verificarse la estructura resultante por la determinación del peso molecular medio numérico y el índice de hidroxilo. Una ventaja de dichos componentes es que, como resultado de la existencia de los grupos amino terciarios en los polioles con alta funcionalidad, se obtiene un efecto catalítico que es suficiente para la reacción con isocianatos. Así, el componente adicional de la resina actúa no solo como componente formador de película reticulado sino también como catalizador de amina. Los componentes adicionales de la resina de este tipo están comercialmente 45 disponibles como Neukapol (de Altropol Kunststoff GmbH).

Preferiblemente, el componente adicional de la resina tiene un índice de OH en el intervalo de 300 mg KOH/g a 700 mg KOH/g, más preferiblemente de 400 mg KOH/g a 600 mg KOH/g.

La cantidad de componente adicional de la resina está preferiblemente en el intervalo del 3 % en peso al 25 % en peso, más preferiblemente del 4 % en peso al 15 % en peso, incluso más preferiblemente del 5 % en peso al 10 % en peso, basado en el peso total de la masilla.

La masilla comprende una carga inorgánica en una cantidad en el intervalo del 35 % en peso al 60 % en peso. Dichas cargas son conocidas en la técnica e incluyen varias sustancias, típicamente en forma de gránulos o de polvo que se usan con la finalidad de conseguir propiedades físicas particulares de composiciones de recubrimiento. Las cargas inorgánicas incluyen carbonatos como carbonato de calcio, dolomita o carbonato de bario, sulfatos como sulfato de calcio y sulfato de bario y silicatos y opcionalmente filosilicatos como talco, pirofilita, mica, caolín, feldespato, calcio precipitado, aluminio, calcio/aluminio, silicatos de sodio/aluminio, mullita, wollastonita, nefelina como sienita nefelina y

dióxido de silicio como cuarzo y cristobalita. Con la finalidad de la presente invención, el grupo de los silicatos incluye dióxido de silicio. Otras cargas inorgánicas adecuadas son sílices precipitadas o sílices de combustión y óxidos metálicos como hidróxido de aluminio e hidróxido de magnesio.

Preferiblemente, la carga inorgánica se modifica con un organosilano. La carga que se tiene que modificar sirve como sustrato, al que se aplica un organosilano. Dicho recubrimiento de las cargas puede tener lugar en condiciones en general conocidas por fisisorción o quimisorción. Se apreciará que la extensión y la naturaleza de la modificación depende de las condiciones de reacción aplicadas y de las propiedades del sustrato. El recubrimiento o el procedimiento de modificación puede tener lugar, por ejemplo, en medio acuoso, opcionalmente en presencia de un catalizador como un ácido o una base, por hidrólisis y posterior condensación. Un ejemplo es la hidrólisis de enlaces hidrolizables en el organosilano (enlace -Si-OCH₃, por ejemplo) y la condensación posterior con grupos hidroxilo en la superficie de la carga, como los grupos hidroxilo en una superficie de silicato.

Los organosilanos son compuestos procedentes de silanos puros, es decir, compuestos binarios que consisten en Si e H, en que parte del hidrógeno está sustituido por un radical orgánico unido mediante un átomo de carbono al átomo de silicio. Los organosilanos contienen, así, al menos un enlace Si-C. Los radicales orgánicos adecuados incluyen, por ejemplo, radicales alquilo puros o radicales alquilo en los que al menos un resto hidrógeno es sustituido por un grupo funcional como un grupo epóxido o un grupo amino. En armonía con las definiciones habituales, los organosilanos incluyen compuestos en los que todos los restos hidrógeno unidos a silicio presentes en el silano puro son sustituidos por otros radicales, siempre que quede al menos un enlace Si-C. Los radicales comunes por los que se sustituyen los restos hidrógeno son, por ejemplo, - además de los radicales orgánicos descritos anteriormente - grupos hidroxilo, grupos alcoxi o halógenos. Dichos organosilanos pueden tener un carácter monomérico, oligomérico o polimérico.

Preferiblemente, el organosilano usado para la modificación de la carga inorgánica tiene la siguiente fórmula general (I):

$$X_{4-n-m}Si-R_n(-A-B)_m$$
 (I)

25 donde

5

10

15

20

30

35

40

45

50

X = OH, halógeno, alcoxi, ariloxi, preferiblemente metoxi o etoxi;

 $R = \text{alquilo, preferiblemente alquilo } C_1 \text{ a } C_{12} \text{, fenilo u H;} \\$

 $A = un radical orgánico divalente, preferiblemente un radical alquileno divalente, incluso más preferiblemente un alquileno <math>C_1$ a C_6 , aún más preferiblemente un alquileno C_1 a C_3 ;

B = grupo amino, hidroxilo, epoxi, epoxipropiloxi, hidroxialquilo, acetoxi, isocianato, acriloiloxi, metacriloiloxi, imidazol, ureido o vinilo.

 $n, m = 0, 1, 2 o 3, con n + m \le 3, preferiblemente <math>1 \le n + m \le 3$.

Preferiblemente, el organosilano tiene al menos un grupo X. Dicho grupo es fácilmente hidrolizable en un medio acuoso y puede unirse por condensación posterior a una superficie de la carga con grupos hidroxilo, como por ejemplo una superficie de silicato. Preferiblemente, X es un grupo metoxi o etoxi.

Por una elección apropiada del organosilano que se modifica, puede adaptarse la superficie de la carga. Por la adición de un organosilano, la superficie de la carga inorgánica se hace hidrófoba. Así, la compatibilidad de la carga con la matriz del polímero hidrófobo de la masilla aumenta, mejorando la adsorción física y opcionalmente la reacción química para los otros componentes de la masilla. Como resultado, se asegura la efectividad de la carga y se satisface la función de la carga para mejorar la resistencia mecánica de los recubrimientos de masilla.

La modificación puede llevarse a cabo con un organosilano que tenga solo grupos alquilo (m = 0) o con un organosilano con grupos funcionales como grupos epóxido o amino (m > 0). Pueden usarse mezclas de diferentes organosilanos.

Alternativamente, en vez de usar un organosilano de fórmula (I), pueden usarse otros organosilanos, como los organosilanos de mayor masa molecular. Dichos organosilanos se refieren como organosilanos oligoméricos o poliméricos. Dichos organosilanos pueden formarse por condensación de dos o más organosilanos de fórmula (I) por su grupo X hidrolizable y aplicarse después a la superficie de la carga inorgánica por sus grupos hidrolizables adicionales. La condensación de los organosilanos monoméricos también puede ocurrir durante la modificación de una carga inorgánica con un organosilano de fórmula (I). La referencia en la presente memoria a un organosilano oligomérico es a un organosilano con una media de dos a cinco restos organosilano monoméricos iguales o diferentes, es decir, aquellos que contienen solo un átomo de silicio. La referencia a un organosilano polimérico es a un organosilano con más de cinco restos organosilano monoméricos.

Ejemplos de organosilanos adecuados incluyen: propiltrimetoxisilano, propiltrietoxisilano, isobutiltrimetoxisilano,

n-octiltrimetoxisilano, i-octiltrimetoxisilano, n-octiltrietoxisilano, n-deciltrimetoxisilano, dodeciltrimetoxisilano, hexadeciltrimetoxisilano, viniltrimetoxisilano, 3-aminopropiltrimetoxisilano, 3-metacriloiloxitrimetoxisilano, 3-glicidiloxipropiltrimetoxisilano, beta-(3,4-epoxiciclohexil)etiltrimetoxisilano, gamma-isocianatopropiltrimetoxisilano, 1,3-bis(3-glicidiloxipropil)-1,1,3,3,-tetrametildisiloxano, ureidopropiltrietoxisilano y sus oligómeros y polímeros homogéneos y heterogéneos. Dichos organosilanos se pueden obtener, por ejemplo, con el nombre comercial Dynasylan o Geniosil.

Preferiblemente, el organosilano usado contiene un grupo epóxido o amino, más en particular un radical orgánico que contiene un grupo epóxido o un grupo amino enlazado al átomo de silicio mediante un átomo de carbono. Por este grupo epóxido o amino es posible afinar el perfil de polaridad de la carga y con ello hacer más eficaz la adsorción física a los componentes adicionales de la masilla. Además, en el curado de la masilla, la carga así modificada puede reaccionar con los grupos funcionales del policarbonatodiol que contiene hidroxilo y el componente adicional de la resina o del poliisocianato. Con ello, la carga puede incorporarse con más eficacia en la red que se forma.

Preferiblemente, la carga modificada con organosilano comprende del 0.2 % en peso al 5 % en peso de organosilano, basado en el peso total de la carga modificada.

Las cargas modificadas de este tipo están comercialmente disponibles, por ejemplo, con los nombres comerciales Tremin, Treminex, Tremica o Silbond de HPF - The Mineral Engineers.

El tamaño de partícula de la carga inorgánica no es en sí mismo un parámetro crítico y puede estar en el intervalo de valores común para las cargas, típicamente desde unos micrómetros a unos cientos de micrómetros. Preferiblemente, el tamaño medio de partícula (d_{50}) está en el intervalo de 0.1 μ m a 100 μ m, más preferiblemente de 1 μ m a 50 μ m, cuando se mide por difracción láser de acuerdo con ISO 13320:2009).

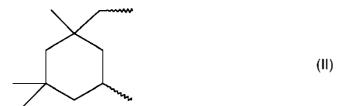
La cantidad de cargas inorgánicas está en el intervalo del 35 % al 60 % en peso, preferiblemente del 40 % al 50 % en peso, basado en el peso total de la masilla.

La masilla comprende preferiblemente, un componente de base (1), al menos una diamina que tiene dos grupos amino secundarios y un grupo alifático (d1) entre los átomos de nitrógeno de los dos grupos amino. La diamina contiene exclusivamente grupos amino secundarios.

Los grupos amino secundarios poseen un radical hidrógeno en el átomo de nitrógeno y dos radicales orgánicos (o grupos orgánicos) que están unidos al átomo de nitrógeno mediante un átomo de carbono. Estos radicales orgánicos pueden ser cualquier radical orgánico, siempre que se conserve el carácter amino de la diamina. Los radicales orgánicos pueden ser, por ejemplo, independientemente, un grupo alquilo, arilo o alquenilo, opcionalmente sustituidos, por ejemplo, con un grupo hidroxilo o nitrilo. No es posible que un grupo acilo esté en posición alfa con respecto al átomo de nitrógeno, dicho compuesto sería una amida en vez de una amina.

Los radicales orgánicos pueden comprender heteroátomos de puente o un grupo de puente que contenga heteroátomos, siempre que se conserve el carácter amino. Los ejemplos incluyen enlaces éter o éster.

Uno de los radicales orgánicos es un grupo alifático (d1) situado entre los dos átomos de nitrógeno de los dos grupos amino secundarios. El grupo alifático (d1) es un radical orgánico para los dos grupos amino. El grupo alifático (d1) pueden ser grupos alquilo lineales, ramificados o uno cíclico. El grupo alifático (d1) es preferiblemente un grupo alifático saturado. Preferiblemente, el grupo alifático (d1) tiene de 4 a 30 átomos de carbono, más preferiblemente de 6 a 18 átomos de carbono. Incluso es más preferido un grupo alifático (d1) cíclico que tenga de 6 a 18 átomos de carbono. Un grupo alifático (d1) preferido en particular tiene la siguiente fórmula (II):



5

10

20

25

30

35

40

45

Este radical puede introducirse por el uso de una diamina primaria correspondiente, isoforonadiamina, en la preparación de la diamina.

Unido a cada uno de los átomos de nitrógeno de la diamina hay un radical orgánico (d2) adicional. Los radicales (d2) orgánicos pueden ser, independientemente, radicales alifáticos, aromáticos o aralifáticos, opcionalmente sustituidos. Un grupo aralifático es un grupo que tiene ambos componentes, alifático y aromático. Los radicales (d2) no contienen preferiblemente componentes aromáticos. Así, la diamina no tiene preferiblemente ningún grupo o componente aromático.

Los radicales (d2) son preferiblemente grupos alquilo, opcionalmente sustituidos. Un ejemplo de grupos alquilo no sustituidos es un grupo metilo o un grupo etilo. Un ejemplo de un grupo alquilo sustituido es un grupo etilo en el que un átomo de hidrógeno está sustituido por un grupo nitrilo, como el radical -CH₂CH₂-CN. Otro ejemplo es un radical alquilo unido mediante un enlace éster a otro radical alquilo, como los radicales sustituidos -CH₂CH₂-C(O)-O-CH₃. El grupo alquilo opcionalmente sustituido contiene preferiblemente de 2 a 10 átomos de carbono en unidades alquilo, más preferiblemente de 2 a 4. El radical -CH₂CH₂-CN contiene dos átomos de carbono en unidades alquilo; el radical -CH₂CH₂-C(O)-O-CH₃ contiene tres átomos de carbono en unidades alquilo, puesto que hay un átomo de carbono en un enlace éster.

La diamina puede prepararse por la reacción de una diamina primaria (que contenga dos grupos amino primarios y un grupo alifático (d1) en medio) con un derivado de ácido acrílico por adición nucleófila convencional de la amina al doble enlace carbono-carbono acrílico. Dicha preparación se describe, por ejemplo, en la Patente Internacional WO 2007/031534. El derivado de ácido acrílico es preferiblemente un acrilato de alquilo C₁-C₆, más preferiblemente acrilato de metilo o etilo o acrilonitrilo.

Así, los radicales (d2) se seleccionan preferiblemente del grupo que consiste en - CH_2CH_2 -CN y - CH_2CH_2 -C(O)- C_nH_{2n+1} con n = 1-6, preferiblemente n = 1 o 2. Se prefiere especialmente el radical - CH_2CH_2 -CN.

Una diamina preferida en particular se describe por la siguiente fórmula (III):

$$(d2)-NH-(d1)-NH-(d2)$$
 (III)

donde

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

(d1) = grupo alifático que tiene de 4 a 30 átomos de carbono, especialmente es preferible un grupo cicloalifático que tenga de 6 a 18 átomos de carbono, muy preferiblemente un grupo alifático de la fórmula (II),

(d2) = independientemente en cada caso, -CH₂CH₂-CN o -CH₂CH₂-C(O)-O-C_nH_{2n+1} con n = 1 a 6, preferiblemente -CH₂CH₂-CN.

La diamina tiene preferiblemente un índice de grupos amino en el intervalo de 300 mg KOH/g a 500 mg KOH/g, más preferiblemente de 350 mg KOH/g a 450 mg KOH/g (medido mediante DIN EN ISO 15880).

Puesto que la diamina tiene dos grupos amino, el índice de grupos amino y el peso molecular son dependientes entre sí y el índice de grupos amino proporciona información sobre el peso molecular. Un peso molecular alto va acompañado de un índice de grupos amino bajo.

La cantidad de cualquier diamina está preferiblemente en el intervalo del 0.1 % al 5.0 % en peso, más preferiblemente del 0.2 % al 2.0 % en peso, incluso más preferiblemente del 0.3 % al 1.0 % en peso, basado en el peso total de la masilla.

La masilla puede comprender, típicamente, en su componente base (1), componentes adicionales, en general conocidos como constituyentes para composiciones de recubrimiento como disolventes, pigmentos o aditivos.

La masilla puede incluir disolventes orgánicos o agua. Una ventaja particular, sin embargo, es que la masilla puede producirse en la forma sin disolvente. La masa contiene menos del 5 % en peso de disolvente orgánico, preferiblemente menos del 3 % en peso, más preferiblemente menos del 1,0 % en peso, basado en el peso total de la masilla. Preferiblemente, la masilla no contiene agua o solo contiene cantidades minoritarias. Preferiblemente, el contenido en agua de la masilla es menor que el 1.0 % en peso, más preferiblemente menor que el 0.2 % en peso, incluso más preferiblemente menor que el 0.01 % en peso, basado en el peso total de la masilla. Preferiblemente, no se añade de manera explícita disolvente orgánico o agua, por ejemplo, para ajustar la viscosidad de la masilla, sino que simplemente presenta, si hay, cantidades pequeñas como parte de aditivos de recubrimiento típicos.

La masilla puede comprender un catalizador para la catálisis de la reacción de los grupos hidroxilo con los grupos isocianato. La masilla contiene preferiblemente del 0.01 % al 2 % en peso, basado en el peso total de la masilla, de dicho catalizador. Los catalizadores adecuados son conocidos en la técnica e incluyen catalizadores metálicos como catalizadores de estaño, molibdeno, circonio o cinc y catalizadores de amina, como 2-(2-dimetilaminoetoxi)etanol. Son catalizadores adecuados en particular los compuestos de estaño como los dicarboxilatos de dialquilestaño, en particular dilaurato de dimetilestaño, dilaurato de dibutilestaño.

La masilla puede comprender aditivos típicos como antioxidantes, agentes desaireantes, humectantes, dispersantes, activadores de la adhesión, modificadores de la reología, como espesantes, ceras y compuestos de tipo cera, biocidas, agentes mateantes, eliminadores de radicales, estabilizantes de la luz o retardantes de llama. Los aditivos pueden estar presentes en cantidades habituales, típicamente del 0.1 % al 10 % en peso basado en el peso total de la masilla.

La masilla puede comprender tintes solubles, pigmentos coloreados o catalizadores adicionales.

La masilla comprende preferiblemente del 0.5 % al 5 % en peso, basado en el peso total de masilla, de un poliol que tiene dos, tres, cuatro o cinco grupos hidroxilo, más preferiblemente un diol. Se prefiere en este contexto 2-etilhexano-1,3-diol.

La masilla bicomponente comprende - un componente de curado (2) - un poliisocianato.

5 Los poliisocianatos son compuestos orgánicos que tienen de media más de un grupo isocianato por molécula y se conocen en la técnica. El poliisocianato puede ser alifático o aromático. Se prefieren diisocianatos y dímeros o trímeros de diisocianatos, como uretdionas e isocianuratos o biurets. El poliisocianato puede ser, por ejemplo, diisocianato de hexametileno, diisocianato de octametileno, diisocianato de decametileno, diisocianato de dodecametileno, diisocianato de tetradecametileno, diisocianato de trimetilhexano, diisocianato de tetrametilhexano, diisocianato de 10 isoforona (IPDI), isocianato de 2-isocianatopropilciclohexilo, 2,4'-diisocianato de diciclohexilmetano, 4,4'-diisocianato de diciclohexilmetano, 1,4- o 1,3-bis(isocianatomoetil)ciclohexano, 1,4- o 1,3- o 1,2-diisocianatociclohexano y 2,4- o 2,6-diisocianato-1-metilciclohexano, o un dímero o trímero de los mismos, o una mezcla de dos o más de los mismos. Se prefieren en particular uretdionas e isocianuratos o biurets. Son poliisocianatos preferidos diisocianato de hexametileno, diisocianato de isoforona, mezclas de los mismos y sus diversos trímeros y dímeros. El poliisocianato 15 puede ser un poliisocianato modificado, como por ejemplo un poliisocianato modificado con poliéter o con poliéster. Los grupos isocianato en estos componentes pueden estar libres o pueden estar bloqueados con agentes bloqueantes conocidos. Preferiblemente, los grupos isocianato son grupos isocianato no bloqueados, es decir, libres.

En particular, se prefiere un poliisocianato que contenga un grupo biuret. El poliisocianato que contiene un grupo biuret es preferiblemente un poliisocianato alifático. El poliisocianato alifático que contiene un grupo biuret puede obtenerse de diisocianato de 1,6-hexametileno (HDI), diisocianato de 1,3-ciclohexilo, diisocianato de 1,4-ciclohexilo (CHDI), diisocianatos de difenilmetano, diisocianato de 2,2,4- o 2,4,4-trimetil-1,6-hexametileno, diisocianato de dodecametileno, diisocianato de isoforona (IPDI), por oligomerización con formación de biuret. Tres moléculas de HDI reaccionan, por ejemplo, con una molécula de agua, con eliminación de una molécula de dióxido de carbono, para producir un biuret HDI.

En particular, se prefiere un biuret de un poliisocianato alifático a base de diisocianato de isoforona o diisocianato de hexametileno, más, en particular, el biuret de diisocianato de hexametileno.

El poliisocianato tiene preferiblemente un contenido de isocianato en el intervalo del 5.8 % al 27 %, más preferiblemente del 15 % al 26 %, incluso más preferiblemente del 20 % al 26 %. El contenido de isocianato se determina de acuerdo con DIN EN ISO 11909 haciendo reaccionar el poliisocianato con dibutilamina en exceso y valoración por retroceso con ácido clorhídrico frente a azul de bromofenol.

La cantidad de poliisocianato está preferiblemente en el intervalo del 10 % al 60 % en peso, más preferiblemente del 15 % al 45 % en peso, incluso más preferiblemente del 20 % al 30 % en peso, basado en el peso total de la masilla.

El contenido en sólidos de la masilla es preferiblemente mayor que el 90 %, más preferiblemente mayor que el 95 %, incluso más preferiblemente mayor que el 99 %.

La referencia en la presente memoria al contenido en sólidos (fracción no volátil) es a la fracción en peso que queda como residuo en la evaporación en condiciones especificadas (según DIN EN ISO 3251; evaporación a 130 °C durante 60 minutos).

La viscosidad de la masilla, medida mediante un viscosímetro rotatorio a una velocidad de cizallamiento de 1 s⁻¹ y una temperatura de 23 °C (véase DIN 53019), 30 segundos después de que se hayan combinado y mezclado el componente de base y el componente de curado tiene un valor en el intervalo de 30 000 mPa·s a 250 000 mPa·s, preferiblemente de 40 000 mPa·s a 200 000 mPa·s, más preferiblemente de 50 000 mPa·s a 150 000 mPa·s.

En una realización preferida la masilla de la invención comprende:

20

30

40

45

50

- del 7.5 % al 40 % en peso de un policarbonatodiol que tiene un índice de hidroxilo en el intervalo de 100 mg KOH/g a 400 mg KOH/g;
- del 4 % al 15 % en peso de un componente adicional de la resina que tiene un índice de hidroxilo en el intervalo de 400 mg KOH/g a 600 mg KOH/g y
- del 10 % al 60 % en peso de poliisocianato, preferiblemente un poliisocianato que contiene biuret.

en donde todos los porcentajes en peso se basan en el peso total de la masilla. Preferiblemente, la masilla de esta realización tiene una viscosidad de 40 000 mPa·s a 200 000 mPa·s (medida mediante un viscosímetro rotatorio a una carga de cizallamiento de 1 s⁻¹ a una temperatura de 23 °C, 30 segundos después de que se hayan combinado y mezclado el componente de base y el componente de curado).

En esta realización preferida, todos los rasgos preferidos descritos anteriormente son rasgos preferidos de igual modo. Así, la realización preferida puede combinarse con cualquiera o puede ser cualquier combinación de los rasgos descritos anteriormente.

La relación molar del total de los grupos hidroxilo y los grupos amino en el componente base (1) a cualquier grupo isocianato en el componente de curado (2) es preferiblemente de 1.0/0.9 a 1.0/1.5.

Preferiblemente, la masilla bicomponente contiene un policarbonatodiol que tiene un índice de hidroxilo en el intervalo de 50 mg KOH/g a 500 mg KOH/g y un poliisocianato.

Todos los rasgos preferidos mencionados en la presente memoria se prefieren como tales y en combinación con otros rasgos preferidos. Las realizaciones preferidas y los rasgos descritos en relación con el primer aspecto de la invención (la masilla) también se aplican a más aspectos de la invención, es decir, el método para recubrir un sustrato, el sustrato recubierto y el uso de la masilla.

En un segundo aspecto, la invención se refiere a un método para recubrir un sustrato. El método comprende la aplicación de la masilla según la invención a un sustrato. La aplicación puede tener lugar por cualquier técnica automática habitual, usando un equipo de aplicación de masilla convencional. Alternativamente, la masilla puede aplicarse manualmente usando una espátula metal o de plástico.

Para producir un recubrimiento curado, se deja curar la masilla aplicada, preferiblemente a una temperatura de a lo sumo 80 °C, más preferiblemente a lo sumo 60 °C, incluso más preferiblemente de 15 $^{\circ}$ C a 60 °C, aún más preferiblemente de 15 $^{\circ}$ C a 50 °C.

La duración requerida para el curado completo varía enormemente con la temperatura de curado seleccionada y típicamente es de 30 minutos a diez días. El curado puede requerir, por ejemplo, 30 minutos a una temperatura de curado de 40 °C a 60 °C, o siete días a una temperatura de curado de 15 °C a 25°C.

Para el curado, pueden usarse el equipo y las técnicas de curado térmico habituales como horno de túnel, una fuente de calor radiante del infrarrojo o del infrarrojo cercano, un soplador o túnel de soplado. Pueden combinarse dicho equipo y dichas técnicas.

Dependiendo de si solo se tienen que cubrir desigualdades minoritarias o huecos o grietas relativamente profundos en el sustrato, el espesor de la película seca del recubrimiento de masilla curada puede variar entre varios cientos de micrómetros y varios centímetros.

La masilla puede aplicarse a cualquier sustrato. El sustrato puede ser un material solo o compuesto de varios materiales. El sustrato es preferiblemente un sustrato de metal como acero o aluminio o un sustrato de plástico, más preferiblemente un sustrato de plástico reforzado con fibra. Los sustratos de plástico a base de resina epoxídica, en particular, sustratos de plástico a base de resina epoxídica reforzada con fibra se prefieren en particular. Las fibras adecuadas para refuerzo son fibra de vidrio, fibra de aramida o fibra de carbono o fibras naturales como cáñamo o sisal. Los sustratos preferidos son sustratos de plástico a base de resina epoxídica reforzada con fibra de vidrio. El sustrato puede tener cualquier forma y tamaño deseados. Los sustratos preferidos son las hojas del rotor de turbinas eólicas.

La masilla se aplica preferiblemente a regiones del sustrato que son desiguales o que comprenden huecos y cavidades.

Preferiblemente, se aplica la masilla directamente al sustrato. Así, el recubrimiento de masilla formado por aplicación y curado de la masilla está en contacto directo con el sustrato; no se aplica una capa de recubrimiento adicional entre el sustrato y el recubrimiento de masilla.

Puede aplicarse una capa de recubrimiento adicional al recubrimiento de masilla, por ejemplo, una base de superficie o un recubrimiento superior resistente a la erosión, para producir un sistema de recubrimiento multicapa.

También se describe un sustrato recubierto obtenible por el método según el segundo aspecto de la invención. La invención se refiere además al uso de la masilla de la invención para mejorar la resistencia a la erosión de un sustrato.

45 La presente invención se ilustra además con los siguientes ejemplos no limitantes.

Ejemplos

5

10

15

30

35

40

- 1. Métodos de ensayo
- 1.1 Observaciones generales

Para la determinación en laboratorio de la resistencia a la erosión, pueden usarse diversos equipos que desplacen el

sustrato recubierto que se tiene que ensayar a través de un medio de erosión o en donde se fije el sustrato y fluya medio de erosión a su alrededor. Puede ensayarse, por ejemplo, la muestra de ensayo estacionaria usando un flujo de agua a alta presión como se usa típicamente para corte por flujo de agua. El efecto de la erosión se controla mediante la presión del agua, la distancia de la muestra de ensayo y el tipo y el tamaño de las boquillas. El efecto puede intensificarse mediante el uso de arena, corindón o carburo de silicio. Alternativamente, puede usarse chorro de arena o chorro de vapor en donde la presión, el tamaño de la boquilla y la distancia de la muestra de ensayo pueden usarse asimismo para controlar el efecto de la erosión y adaptarse a condiciones realistas.

En ensayos de erosión por lluvia para desplazar la muestra de ensayo, se une el sustrato recubierto a un rotor o un disco y se desplaza radialmente por una cortina de gotitas de agua o de mezclas de gotitas de agua y sal o arena. El escenario de ensayo más común usado en la industria de la energía eólica se opera con velocidades de 140 m/s y un volumen de lluvia de 30 l/h. En la industria aeroespacial se usan velocidades de hasta 220 m/s, con un volumen de lluvia comparable. El ensayo para la resistencia a la erosión de la lluvia puede llevarse a cabo de acuerdo con ASTM G 73.

1.2 Condiciones de ensayo

5

10

25

30

Se ensayó la resistencia a la erosión de la lluvia de acuerdo con ASTM G 73. Se hicieron girar las muestras de ensayo con una velocidad de 140 m/s por una cortina de gotitas de agua. El volumen de lluvia se mantuvo constante a 30 l/h. El tamaño de la gotita de la «lluvia» aplicada fue 5-6 mm de media. El ensayo se llevó a cabo a una temperatura de 20 °C a 25°C. Se evaluaron visualmente las muestras de ensayo a intervalos de tiempo de 15 minutos. La resistencia a la erosión corresponde al tiempo al que fue visible el sustrato desnudo por el recubrimiento de masilla.

20 2. Producción de masillas y sustratos recubiertos

Se prepararon el componente de base y el componente de curado de diversas masillas (I = según la invención; C = comparativo) combinando los respectivos constituyentes y mezclándolos de manera homogénea en un disolvente (véase la tabla 1 para la composición de las masillas). Los componentes de base respectivos y los componentes de curado respectivos se mezclaron después de manera homogénea en las proporciones establecidas en la tabla. A los 30 segundos después de la combinación y la mezcla del componente de base (1) y el componente de curado (2), todas las masillas presentaron una viscosidad de aproximadamente 100 000 mPa·s medidas mediante un viscosímetro rotatorio con una carga de cizallamiento de 1 s⁻¹ y a una temperatura de 23 °C (DIN 53019).

Inmediatamente después de su preparación, se aplicó directamente la masilla (manualmente con una espátula) a una muestra de ensayo a base de resina epoxídica reforzada con fibra de vidrio. Tuvo lugar el curado por almacenamiento durante siete días a una temperatura de 20 °C a 25°C. El espesor de la película seca fue de 1000 micrómetros.

Se investigó la resistencia a la erosión de la lluvia de los recubrimientos de masilla así formados. Los resultados se presentan en la tabla 2.

Tabla 1 - Composición de la masilla (todos los constituyentes en porcentaje en peso)

Constituyente				
	11	12	C1	
Componente de base de la pintura				
Policarbonatodiol alifático lineal, grupos hidroxilo terminales, sin disolvente, índice de OH = 225 mg KOH/g	17.5			
Policarbonatodiol alifático lineal, grupos hidroxilo terminales, sin disolvente, índice de $OH = 172 \text{ mg KOH/g}$		17.5		
Componente adicional de la resina, índice de OH = 530 mg KOH/g	11.0	11.0		
Diamina ¹ , índice de amina = 415 mg KOH/g				
Mezcla de poliéster polioles			28.0	
Mezcla de aditivos	4.5	4.5	5.48	

Constituyente	% er	% en peso			
	l1	12	C1		
Componente de base de la pintura					
Tamiz molecular			5.0		
Pigmento coloreado	6.0	6.0	6.0		
Carga, no modificada con organosilano			55.52		
Carga, parcialmente modificada con organosilano	60.0	60.0			
Pintura de base total	100	100	100		
Componente de curado					
trímero HDI que contiene grupos biuret (contenido de NCO 22.0 %)	33	33			
poliisocianato a base de HDI (contenido en NCO 21.8 %)			40.0		
Total	133	133	140		
¹ Aducto de un equivalente de isoforonadiamina y 2 equivalentes de acrilonitrilo.	1		<u>I</u>		

Tabla 2 - Resultados del ensayo de erosión por la lluvia

	l1	12	C1
Duración del ensayo de erosión por la lluvia	240 minutos	240 minutos	60 minutos

⁵ Se puede observar en la tabla 2 que los recubrimientos de masilla formados por aplicación de la masilla de la invención presentan una resistencia a la erosión muy buena.

REIVINDICACIONES

- 1. Una masilla bicomponente que comprende (1) un componente de base y (2) un componente de curado, en donde el componente de base comprende:
 - un policarbonatodiol que tiene un índice de hidroxilo en el intervalo de 50 mg KOH/g a 500 mg KOH/g;
 - un componente adicional de la resina que tiene un índice de hidroxilo de al menos 300 mg KOH/g y
 - una carga inorgánica,

5

10

25

30

en donde el componente de curado comprende un poliisocianato.

y en donde la cantidad de la carga inorgánica está en el intervalo del 35 % en peso al 60 % en peso, basado en el peso total de la masilla, el contenido de disolvente orgánico de la masilla es menor que el 5 % en peso y la viscosidad de la masilla medida mediante un viscosímetro rotatorio a una velocidad de cizallamiento de 1 s⁻¹ y una temperatura de 23 °C, 30 segundos después de que se hayan combinado y mezclado el componente de base y el componente de curado, está en el intervalo de 30 000 mPa·s a 250 000 mPa·s.

- 2. Una masilla bicomponente según la reivindicación 1, en donde el policarbonatodiol es un policarbonatodiol alifático y lineal.
- 15 3. Una masilla bicomponente según la reivindicación 1 o 2, en donde el componente adicional de la resina tiene un índice de OH en el intervalo de 300 mg KOH/g a 700 mg KOH/g, preferiblemente de 400 mg KOH/g a 600 mg KOH/g.
 - 4. La masilla bicomponente según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, en donde el poliisocianato es un poliisocianato alifático que contiene un grupo biuret.
- 5. Una masilla bicomponente según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, en donde la carga inorgánica se modifica con un organosilano.
 - 6. Una masilla bicomponente según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, en donde la viscosidad de la masilla está en el intervalo de 40 000 mPa·s a 200 000 mPa·s, preferiblemente de 50 000 mPa·s a 150 000 mPa·s.
 - 7. Una masilla bicomponente según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, que comprende:
 - del 7.5 % al 40 % en peso de un policarbonatodiol que tiene un índice de hidroxilo en el intervalo de 100 mg KOH/g a 400 mg KOH/g;
 - del 4 % al 15 % en peso de un componente adicional de la resina que tiene un índice de hidroxilo en el intervalo de 400 mg KOH/g a 600 mg KOH/g y
 - del 10 % al 60 % en peso de poliisocianato, preferiblemente un poliisocianato que contiene biuret.
 - 8. Un método para recubrir un sustrato que comprende:
 - aplicar una masilla bicomponente según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7 a un sustrato y
 - permitir que se cure la masilla aplicada, preferiblemente a una temperatura de a lo sumo 80 °C, más preferiblemente en el intervalo de 15 °C a 60 °C.
 - 9. Un método según la reivindicación 8, en donde la masilla se aplica directamente al sustrato.
- 10. Un método según la reivindicación 8 o 9, en donde el sustrato es un sustrato de plástico, preferiblemente un sustrato de plástico a base de resina epoxídica, más preferiblemente un sustrato de plástico a base de resina epoxídica reforzada con fibra.
 - 11. Uso de una masilla bicomponente según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7 para mejorar la resistencia a la erosión de un sustrato.