



①9



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

①1 Número de publicación: **2 309 237**

⑤1 Int. Cl.:
C08G 18/38 (2006.01)
C09D 175/02 (2006.01)

①2

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

⑨6 Número de solicitud europea: **02802573 .2**
⑨6 Fecha de presentación : **18.11.2002**
⑨7 Número de publicación de la solicitud: **1461372**
⑨7 Fecha de publicación de la solicitud: **29.09.2004**

⑤4 Título: **Procedimiento de revestimiento y composición para el mismo.**

③0 Prioridad: **26.12.2001 US 36122**

④5 Fecha de publicación de la mención BOPI:
16.12.2008

④5 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
16.12.2008

⑦3 Titular/es: **DOW GLOBAL TECHNOLOGIES Inc.**
Washington Street, 1790 Building
Midland, Michigan 48674, US

⑦2 Inventor/es: **Li, Zhicheng;**
Anater, Mark, T. y
Hsu, Gloria, S.

⑦4 Agente: **Elzaburu Márquez, Alberto**

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

DESCRIPCIÓN

Procedimiento de revestimiento y composición para el mismo.

La presente invención se refiere a un procedimiento para formar un revestimiento protector sobre un sustrato.

Históricamente, se han aplicado revestimientos a sustratos tanto para proteger los sustratos como para mejorar las propiedades de los sustratos. Por ejemplo, y sin limitación, se han desarrollado revestimientos para proteger los sustratos de varias condiciones medioambientales y para proteger los sustratos durante el contacto de los sustratos con otros objetos. Además, se han desarrollado revestimientos para mejorar propiedades de los sustratos, tales como durabilidad, resistencia, resistencia al medio ambiente y similares.

En la industria de la automoción, se han usado revestimientos para proteger varios componentes de un vehículo automóvil. Por ejemplo, se usan revestimientos para proteger los componentes del vehículo frente a un daño superficial (por ejemplo, degradación, alteración del color por migración, corrosión superficial uniforme) debido a la corrosión, abrasiones, impactos, productos químicos, luz ultravioleta, oscilaciones térmicas o similares. Aunque es conveniente que dichos revestimientos protejan frente al daño superficial, también es conveniente proporcionar una composición que sea relativamente fácil de manipular y que presente particularmente emisiones de volátiles relativamente bajas. Por lo tanto, la presente invención proporciona una composición para formar un revestimiento con capacidad de protección mejorada, fácil de manipular y con emisiones de volátiles relativamente bajas.

El documento US5580945 describe una composición de revestimiento para preparar un revestimiento de poliurea que contiene a) un componente de poliisocianato que contiene uno o más poliisocianatos alifáticos, b) al menos un éster de ácido poliaspártico, c) de 0,05 a 5% en peso, con respecto al peso total de la composición de revestimiento. Los componentes a) y b) están presentes en cantidades suficientes para proporcionar una relación de equivalentes entre los grupos isocianato del componente a) y los grupos reactivos con el isocianato del componente b) de 0,5:1 a 20:1.

El documento US2001030241 describe un sistema portátil para pulverizar materiales viscosos para formar un recubrimiento protector de la caja trasera de un camión. Los tanques de los materiales de revestimiento que incluyen un activador y resina están contenidos en una carretilla portátil calefactada que también aloja un motor que controla dos bombas para bombear los materiales de revestimiento a través de las líneas de aire hasta una pistola de pulverización a una velocidad que puede ser variada por un operador. También puede montarse en la carretilla un compresor de aire a baja presión de elevado volumen y en comunicación fluida con la pistola de aire. Los materiales de revestimiento se fuerzan a través de un tubo mezclador y fuera del extremo de una boquilla donde son atomizados por el elevado volumen de aire de pulverización para revestir la caja trasera de un camión.

La presente invención proporciona un procedimiento para revestir una superficie de un vehículo automóvil que comprende:

a) proporcionar una superficie de un vehículo automóvil;

b) poner en contacto la superficie para formar un revestimiento con una composición que comprende:

un primer componente que incluye un componente de isocianato en una cantidad de hasta 75% en volumen de la composición, siendo el isocianato alifático en al menos 75% en peso; y

un segundo componente que incluye una amina que comprende una cantidad de al menos una amina primaria y una cantidad de al menos una amina secundaria, donde el segundo componente incluye un éster de ácido aspártico;

donde la cantidad de al menos una amina secundaria es entre 40% y 80% en volumen del segundo componente.

Breve descripción de los dibujos

La figura 1 ilustra un procedimiento y dispositivo para aplicar la composición para formar un revestimiento protector sobre un sustrato.

Descripción detallada del modo de realización preferido

La presente invención se refiere a un procedimiento para formar un revestimiento protector sobre un sustrato. En un modo de realización preferido, la composición forma un revestimiento protector sobre un sustrato proporcionado por uno o más componentes de un vehículo automóvil. En un modo de realización muy preferido, la composición forma un revestimiento protector sobre una superficie de la caja de una camioneta de caja descubierta y así forma un recubrimiento protector de la caja trasera del camión para dicha camioneta de caja descubierta.

La composición incluye al menos dos componentes:

1) un componente isocianato; y

2) un componente amina.

El componente isocianato en la composición puede incluir un único isocianato o una mezcla de dos o más isocianatos diferentes. La cantidad de isocianato presente en la composición es hasta 75% en volumen, y más preferiblemente de 30% a 70% en volumen. Incluso más preferiblemente, el isocianato está presente en la composición de aproximadamente 40% a aproximadamente 60% en volumen y más preferiblemente de aproximadamente 45% a aproximadamente 55% en volumen.

Los isocianatos preferidos de la presente composición pueden ser monoisocianatos, diisocianatos, poliisocianatos o una combinación de ellos. Se incluyen en la definición de isocianatos los isocianatos mismos u opcionalmente sus dímeros, trímeros, prepolímeros o cuasiprepolímeros con componentes con hidrógeno activo (por ejemplo, obtenibles del uso de un poliol, poliéter con terminación amina o de otra forma).

Los monoisocianatos ejemplo incluyen, sin limitación, el monoisocianato de isoforona, el isocianato de 3,5-dimetilfenilo y el monoisocianato de paratoluenosulfonilo.

Los ejemplos representativos de diisocianatos incluyen, sin limitación, el 4,4'-diisocianatodifenilmetano, diisocianato de p-fenileno, 1,3-bis(isocianatometil)-ciclohexano, 1,4-diisocianatociclohexano, diisocianato de 1,5-naftaleno, diisocianato de 3,3'-dimetil-4,4'-bifenilo, 4,4'-diisocianatodieciclohexilmetano y diisocianato de 2,4-tolueno, o sus mezclas. Los ejemplos más preferidos incluyen el 4,4'-diisocianato-dieciclohexilmetano, 4,4'-diisocianatodifenilmetano y 4,4'-diisocianatodifenilmetano. Otros isocianatos potenciales incluyen, sin limitación, los trisocianatos, tales como el tolueno-2,4,6-trisocianato y los isocianatos, tales como el 4,4'-dimetildifenilmetano-2,2',5'5'-tetraisocianato y los diversos poliisocianatos de polimetileno de polifenilo.

Los isocianatos usados en el procedimiento de la presente invención pueden ser aromáticos o alifáticos (por ejemplo, cicloalifáticos). Sin embargo, al menos 75% en peso del isocianato es alifático, más preferiblemente al menos 90% en peso del isocianato es alifático e incluso más preferiblemente al menos 99% en peso del isocianato es alifático.

En un modo de realización, el isocianato tiene preferiblemente un peso equivalente de NCO de al menos aproximadamente 130, más preferiblemente al menos aproximadamente 160 y lo más preferible al menos aproximadamente 200; y es preferiblemente no mayor que aproximadamente 500, más preferiblemente no mayor que aproximadamente 400 y lo más preferible no mayor que aproximadamente 300. Sin embargo, es conveniente que el isocianato tenga un nivel de monómero residual relativamente bajo que es preferiblemente menos que aproximadamente 1% en peso, más preferiblemente menos que aproximadamente 0,2% en peso y lo más preferiblemente menos que aproximadamente 0,05% en peso. Tal nivel bajo de monómero residual puede ayudar a disminuir los niveles de emisión de volátiles durante la manipulación del componente sin reaccionar o durante la aplicación de la composición.

En un modo de realización altamente preferido, el isocianato incluye un oligómero o prepolímero de un isocianato alifático líquido a base de 4,4'-diisocianato de dieciclohexilmetano (abreviado generalmente H₁₂MDI por sus iniciales en inglés), diisocianato de isoforona (abreviado generalmente IPDI por sus iniciales en inglés), diisocianato de tetrametil-1,3-xilileno (abreviado generalmente TMXDI por sus iniciales en inglés), diisocianato de hexametileno (abreviado generalmente HDI por sus iniciales en inglés) o una mezcla de ellos.

Un isocianato altamente preferido es una forma dimerizada, trimerizada o diuretada del diisocianato de hexametileno (HDI) o su *cuasi*-prepolímero. Un ejemplo de dicha composición es DESMODUR XP-7100, que está comercialmente disponible de Bayer Corporation, Pittsburgh, PA.

La amina está presente en la composición para reaccionar con el componente isocianato de la composición y preferiblemente formar un enlace de urea. Por "componente amina" se entiende en la presente memoria un componente que tiene un grupo funcional amino, tales como moléculas, compuestos, oligómeros, polímeros o similares que tienen un extremo amina o hidrógenos activos que son hidrógenos de un grupo amino. La cantidad de amina puede ser cualquier cantidad adecuada para obtener la cantidad deseada de urea. Por ejemplo, la amina puede estar presente en la composición en una cantidad de hasta 75% en volumen y más preferiblemente de aproximadamente 30% a aproximadamente 70% en volumen. Incluso más preferiblemente, la amina está presente en la composición de aproximadamente 40% a aproximadamente 60% en volumen e incluso más preferiblemente de aproximadamente 45% a aproximadamente 55% en volumen.

Las aminas adecuadas para la presente invención pueden ser aminas primarias, secundarias, terciarias o sus mezclas. Las aminas pueden ser monoaminas, diaminas, triaminas o sus mezclas. Las aminas pueden ser aromáticas o alifáticas (por ejemplo, cicloalifáticas), pero se prefieren las alifáticas. Preferiblemente, la amina se proporciona como un líquido que tiene una viscosidad relativamente baja (por ejemplo, menos que aproximadamente 100 mPa·s a 25°C). Las resinas se basan en mezclas de aminas primarias y secundarias. Preferiblemente, la amina primaria está presente en una cantidad de hasta aproximadamente 50 partes en volumen, estando presente la amina secundaria en una cantidad de hasta aproximadamente 100 partes en volumen. Aunque se pueden usar otras, las aminas primarias presentes en la resina tienen preferiblemente un peso molecular mayor que aproximadamente 200 (por ejemplo, para una volatilidad reducida) y las aminas secundarias presentes en la resina son preferiblemente diaminas con pesos moleculares de al menos aproximadamente 190 (por ejemplo, aproximadamente 210-230).

ES 2 309 237 T3

En un modo de realización preferido, la amina es una resina que incluye al menos una amina secundaria en la cantidad de 40% a 80%, y más preferiblemente aproximadamente 50% a 70% en volumen. Las aminas secundarias adecuadas incluyen las poliaminas alifáticas modificadas con acrilato monofuncional o metacrilato. Los ejemplos de poliaminas alifáticas incluyen, sin limitación, la etilamina, las propilaminas isoméricas, butilaminas, pentilaminas, hexilaminas, ciclohexilamina, etilendiamina, 1,2-diaminopropano, 1,4-diaminobutano, 1,3-diaminopentano, 1,6-diaminohexano, 2-metil-1,5-pentanodiamina, 2,5-diamino-2,5-dimetilhexano, 2,2,4- y/o 2,4,4-trimetil-1,6-diaminohexano, 1,11-diaminoundecano, 1,12-diaminododecano, 1,3- y/o 1,4-ciclohexanodiamina, 1-amino-3,3,5-trimetil-5-aminometil-ciclohexano, 2,4- y/o 2,6-hexahidrotoluilendiamina, 2,4'- y/o 4,4'-diamino-diciclohexilmetano y 3,3'-dialquil-4,4'-diamino-diciclohexilmetanos (tal como 3,3'-dimetil-4,4'-diamino-diciclohexilmetano y 3,3'-dietil-4,4'-diamino-diciclohexilmetano), 2,4- y/o 2,6-diaminotolueno y 2,4'- y/o 4,4'-diaminodifenilmetano, o sus mezclas.

Un ejemplo de una amina particularmente preferida incluye una amina alifática, tal como una poliamina cicloalifática con gran impedimento estérico que está modificada opcionalmente con un grupo n-butilo. Una de dichas aminas está disponible comercialmente en UOP con la denominación CLEARLINK™. Otro ejemplo de una amina particularmente preferida es una amina primaria modificada con acrílico.

En otro modo de realización muy preferido, la amina se proporciona como una resina amino-funcional. Más preferiblemente, dicha resina amino-funcional es una resina amino-funcional de viscosidad relativamente baja adecuada para usarla en la formulación de revestimientos de poliuretano/poliurea con alto contenido en sólidos. Una resina amino-funcional muy preferida está esencialmente libre de disolvente. Aunque puede ser adecuada cualquiera entre muchas resinas diferentes, una resina preferida es un éster o de un ácido orgánico. Por ejemplo, una amina muy preferida es una resina reactiva amino-funcional a base de éster aspártico que es compatible con los isocianatos (por ejemplo, una que esté libre de disolventes y/o tenga una relación en moles entre la función amina y el éster de no más de 1:1, de forma que no quede exceso de amina primaria después de la reacción, tal como DESMOPHEN NH 1220 disponible comercialmente en Bayer Corporation, Pittsburgh, PA. Por supuesto, también se pueden emplear otros compuestos adecuados que contengan grupos aspartato. Otros ejemplos de poliaminas secundarias particularmente preferidas son los ésteres poliaspárticos, que son derivados de compuestos tales como ésteres de ácido maléico o ácido fumárico, poliaminas alifáticas y similares.

Dichos compuestos se pueden preparar de cualquier forma adecuada descrita en la técnica. Por ejemplo, sin limitación, se puede usar como orientación el contenido descrito en las patentes estadounidenses N° 5.126.170, 5.236.741 o ambas. Por ejemplo, las poliaminas o monoaminas primarias se pueden hacer reaccionar con ésteres de ácido maléico o fumárico sustituidos o no sustituidos.

Sin limitación, los ejemplos de ésteres de ácido maléico o fumárico sustituidos o no sustituidos adecuados para preparar los ésteres aspárticos incluyen dimetil, dietil y di-n-butil ésteres de ácido maléico y de ácido fumárico, mezclas de maleatos y fumaratos y los ésteres de ácido maléico y ésteres de ácido fumárico correspondientes, o sus mezclas, sustituidos con metilo en la posición 2-, la posición 3- o ambas.

Los ejemplos de aminas adecuadas para preparar los ésteres aspárticos incluyen, sin limitación, etilamina, las propilaminas, butilaminas, pentilaminas y hexilaminas isoméricas, ciclohexilamina, etilendiamina, 1,2-diaminopropano, 1,4-diaminobutano, 1,3-diaminopentano, 1,6-diaminohexano, 2-metil-1,5-pentanodiamina, 2,5-diamino-2,5-dimetilhexano, 2,2,4- y/o 2,4,4-trimetil-1,6-diaminohexano, 1,11-diaminoundecano, 1,12-diaminododecano, 1,3- y/o 1,4-ciclohexanodiamina, 1-amino-3,3,5-trimetil-5-aminometil-ciclohexano, 2,4- y/o 2,6-hexahidrotoluilendiamina, 2,4'- y/o 4,4'-diamino-diciclohexilmetano y 3,3'-dialquil-4,4'-diamino-diciclohexilmetanos (tales como 3,3'-dimetil-4,4'-diamino-diciclohexilmetano y 3,3'-dietil-4,4'-diamino-diciclohexilmetano), 2,4- y/o 2,6-diaminotolueno y 2,4'- y/o 4,4'-diaminodifenilmetano, o sus mezclas.

Un ejemplo de éster poliaspártico es el derivado de maleato de dietilo y 1,5-diamino-2-metilpentano, disponible comercialmente de Bayer Corporation. Pittsburgh, PA con la marca registrada Desmophen NH1220.

Otro grupo de ésteres poliaspárticos preferidos son los derivados de maleato o fumarato de dialquilo y poliaminas cicloalifáticas con la estructura química $R-(CH_2-NH_2)_n$, donde $n \geq 2$ y R representa un grupo orgánico que es inerte frente a los grupos isocianato a una temperatura de 100°C o menos, y contiene al menos un anillo cicloalifático. Un ejemplo, sin limitación, es el 1,3- o 1,4-bis-aminometilciclohexano o sus mezclas.

La componente de resina amínica también puede incluir aminas primarias de elevado peso molecular, tales como polioxialquilenoaminas en la cantidad de 0 a 50%, preferiblemente 10% a 40% y más preferiblemente 20% a 30%. Las polioxialquilenoaminas contienen dos o más grupos amina primaria unidos a un esqueleto, tal como óxido de propileno, óxido de etileno o una de sus mezclas. Los ejemplos de tales aminas incluyen las ofrecidas con la denominación JEFFAMINE™ de Huntsman Corporation, preferiblemente con un peso molecular que varía de aproximadamente 200 a aproximadamente 7500, tales como, sin limitación, JEFFAMINES D-230, D-400, D-2000, T-403 y T-5000.

Otros ingredientes adecuados, tales como isocianatos, aminas o resinas con función amina, adecuados para su uso en la presente invención incluyen los descritos en las patentes estadounidenses N° 5.236.741; 5.243.012; 6.013.755; y 6.180.745.

ES 2 309 237 T3

Se debe reconocer que se pueden emplear las formas concentradas o diluidas de la presente composición, con la condición de que la proporción entre la amina y el isocianato suponga una proporción correspondiente con los anteriores porcentajes en volumen. Así, por ejemplo, en un modo de realización, la amina y el isocianato están presentes en una cantidad de aproximadamente 1:10 a aproximadamente 10:1 partes en volumen, y más preferiblemente aproximadamente 1:3 a aproximadamente 3:1 partes en volumen y todavía más preferiblemente aproximadamente 1:1 partes en volumen. Por ejemplo, una proporción entre amina e isocianato muy preferida es de aproximadamente 1,3:1 partes en volumen.

Además de la amina y el isocianato, la composición puede incluir uno o más ingredientes adicionales para funcionar como catalizador, estabilizador, pigmento, retardante del fuego u otros modificadores de las características o propiedades. Preferiblemente, y como se ha descrito anteriormente, cualquiera de dichos aditivos se proporcionan como parte de la resina a base de amina antes de la combinación de la resina con el isocianato. Sin embargo, se contempla que varios ingredientes de la composición se puedan combinar con el isocianato antes de combinar los ingredientes restantes.

En un modo de realización muy preferido, la presente composición no emplea catalizador. Sin embargo en algunos modos de realización, si se desea, es posible que se puedan proporcionar en la composición uno o más catalizadores descritos en la técnica. Los ejemplos incluyen catalizadores de poliuretano convencionales, tales como catalizadores organometálicos (por ejemplo, compuestos estannosos).

En la composición se pueden proporcionar uno o más estabilizadores. Preferiblemente, la resina incluye un absorbente de luz ultravioleta (UV) y un absorbente de luz visible para ayudar a los revestimientos formados con la composición a resistir la degradación producida por la exposición a la luz del sol. El absorbente de luz está presente en la resina preferiblemente de aproximadamente 0% a aproximadamente 10% en peso, más preferiblemente de aproximadamente 1% a aproximadamente 7% en peso e incluso más preferiblemente de aproximadamente 2% a aproximadamente 4% en peso.

Los ejemplos de estabilizadores frente a la luz incluyen, sin limitación, fenoles impedidos estéricamente, aminas aromáticas, organofosfitos, tioésteres y similares. En un modo de realización muy preferido, la resina incluye aproximadamente 2% en peso de un agente de estabilización frente a la luz con una amina estéricamente impedida, tal como TINUVIN 292 comercialmente disponible en Ciba Specialty Chemicals y aproximadamente 1% en peso de un agente estabilizador frente a la radiación UV con una amina estéricamente impedida, tal como TINUVIN 1130 también disponible comercialmente en Ciba Specialty Chemicals.

La composición también puede incluir preferiblemente un estabilizador térmico para ayudar a los revestimientos formados con la composición a resistir la degradación producida por la exposición a oscilaciones térmicas. El estabilizador térmico está presente en la resina preferiblemente de aproximadamente 0% a aproximadamente 10% en peso, más preferiblemente de aproximadamente 0,33% a aproximadamente 2% en peso e incluso más preferiblemente de aproximadamente 0,66% a aproximadamente 1,33% en peso.

Los ejemplos de estabilizadores frente a la luz incluyen, sin limitación, fenoles estéricamente impedidos, aminas aromáticas, organofosfitos, tioésteres y similares. Preferiblemente, el estabilizador térmico en la composición es un antioxidante. Un antioxidante muy preferido es un antioxidante fenólico, tal como el 3,5-di-(ter)-butil-4-hidroxihidrocinnamato de octadecilo vendido con la marca registrada IRGANOX 1076 y disponible comercialmente en Ciba Specialty Chemicals.

En la composición también se pueden proporcionar uno o más retardantes del fuego. El retardante del fuego está presente en la resina preferiblemente de aproximadamente 0% a aproximadamente 10% en peso, más preferiblemente de aproximadamente 1% a aproximadamente 7% en peso e incluso más preferiblemente de aproximadamente 2% a aproximadamente 4% en peso.

Los ejemplos de retardantes del fuego incluyen, sin limitación, sílice en polvo o pirógena, silicatos en capas, hidróxido de aluminio, retardantes del fuego bromados, tris(2-cloroetil)fosfato, tris(2-cloropropil)fosfato, tris(2,3-dibromopropil)fosfato, tris(1,3-dicloropropil)fosfato, fosfato de diamonio, varios compuestos aromáticos halogenados, óxido de antimonio, alúmina trihidratada, cloruro de polivinilo y similares, y sus combinaciones.

Además, en la composición se pueden proporcionar uno o más pigmentos. El pigmento está presente en la resina preferiblemente de aproximadamente 0% a aproximadamente 20% en peso, más preferiblemente de aproximadamente 3% a aproximadamente 15% en peso e incluso más preferiblemente de aproximadamente 6% a aproximadamente 8% en peso. En un modo de realización muy preferido, la resina incluye un pigmento de dióxido de titanio, tal como TRONOX 6001, disponible comercialmente en Kerr-McGee Corporation.

La resina también puede incluir componentes para controlar la electricidad estática, tal como aproximadamente 2% a 5% en peso de un negro de carbón conductor, KETJENBLACK EC-300J, disponible comercialmente en Ketjenblack International Corporation, una empresa en participación de Ferro-Plast y Akzo Nobel Chemicals. Un agente controlador de la electricidad estática muy preferido es una sal metálica, tal como una sal de potasio (por ejemplo, hexafluorofosfato de potasio), que se puede proporcionar en una cantidad de hasta aproximadamente 0,4% en peso de la resina. En un modo de realización muy preferido, se disuelve una sal de potasio en un propilenglicol con una función amina y a continuación se mezcla en la resina.

ES 2 309 237 T3

Para evitar el goteo del revestimiento no curado de la composición sobre, por ejemplo, una superficie vertical, la composición también puede incluir un agente tixotrópico (espesante) en una cantidad de aproximadamente 0 a 10%, preferiblemente aproximadamente 1% a 8% y más preferiblemente aproximadamente 2% a 4%. El agente tixotrópico también puede ayudar a prevenir la separación de fases de los pigmentos y otros sólidos de los productos químicos líquidos durante el almacenamiento, transporte y aplicación. Los ejemplos de agentes tixotrópicos incluyen, sin limitación, sílice pirógena, tal como CAB-O-SIL TS-720 y CAB-O-SIL PTG, disponibles comercialmente en Cabot Corp., arcilla de bentonita o similares. El agente puede ser líquido o sólido, o una combinación de ambos.

La composición también puede incluir otros aditivos, tales como agentes de relleno o incluso refuerzos fibrosos (por ejemplo, para formar un material compuesto).

Los diversos ingredientes de la composición se pueden combinar y aplicar a un sustrato según varios protocolos de combinación y aplicación para formar revestimientos protectores. Preferiblemente, el isocianato está separado de la amina hasta un corto periodo de tiempo (por ejemplo, preferiblemente menos de aproximadamente 5 minutos, más preferiblemente menos de aproximadamente 60 segundos y lo más preferiblemente menos de aproximadamente 10 segundos) antes de la aplicación de la composición a un sustrato. La composición se puede aplicar a una superficie de un sustrato usando técnicas adecuadas descritas en la técnica, incluyendo pero sin limitarse a ellas, aplicación con brocha, con rodillo, inmersión, empapado, extrusión, recubrimiento por cortina, embadurnado, pulverización y similares. Además, la composición se puede aplicar de forma continua o intermitente sobre una superficie de un sustrato.

Casi cualquier sustrato puede recibir la composición para formar un revestimiento sobre él. La composición se puede aplicar a un metal, plástico o sustratos de material compuesto, sustratos de madera y similares. En modos de realización preferidos, la composición se aplica a superficies revestidas o sin revestir de componentes metálicos. En modos de realización muy preferidos, la composición se aplica a superficies pintadas o con tratamiento de superficie por cataforesis (tipo *e-coat*) de componentes de automoción (por ejemplo, para formar un recubrimiento protector de la caja trasera de un camión, revistiendo uno o más entre el suelo, paredes laterales, cabecera, compuerta trasera u otros componentes de la caja de carga de una camioneta de caja descubierta) y se puede aplicar además a, o como sustitución de, un revestimiento transparente. Dependiendo de la textura deseada del revestimiento, la composición puede aplicarse a una superficie lisa (por ejemplo, con un acabado de clase A) o una superficie áspera o incluso tosca en una parte o toda la superficie.

En algunos modos de realización, la superficie revestida o no revestida de un sustrato se puede tratar antes de la aplicación de la composición. La superficie de un sustrato, se puede ser lijar, raspar, aplicar una capa de imprimación o tratarse de otra forma antes de la aplicación de la composición al sustrato. Por ejemplo, puede ser conveniente aplicar un promotor de adhesión o imprimación adecuado a la superficie que va a ser revestida. Un ejemplo de dicha imprimación está disponible comercialmente en The Dow Chemical Company con el nombre BETAGUARD™ 67725. Ventajosamente, dichas técnicas de pretratamiento pueden ayudar a que el revestimiento formado sobre el sustrato se adhiera tenazmente a la superficie del sustrato. En un modo de realización muy preferido, el sustrato se trata previamente con un plasma, por ejemplo, de moléculas ionizantes del oxígeno (O₂) que se dirigen entonces hacia la superficie del sustrato. De esta forma, el tratamiento con plasma forma grupos adecuados (por ejemplo, grupos cetona o hidroxilo) que se enlazan con la composición de forma que la composición forma un revestimiento que se adhiere incluso más tenazmente a la superficie del sustrato. Por supuesto, se pueden emplear otros tratamientos de superficie adecuados si se desea. Ejemplos de varios tratamientos de superficie potenciales se describen en la patente estadounidense 5.298.587; la patente estadounidense 5.320.875; la patente estadounidense 5.433.786; la patente estadounidense 5.494.712 y la patente estadounidense 5.837.958.

Por tanto, se apreciará que la aplicación de la composición de revestimiento de la presente invención producirá, en algunos modos de realización preferidos, la formación de un laminado de un sustrato (por ejemplo metal (tal como acero, magnesio, titanio o aluminio), plástico (tal como los que incluyen un poliuretano, un poliestireno, un poliéster, una poliolefina, un nilón, un epoxi, un acrílico o similares), un material cerámico, un material compuesto o similares), que tiene opcionalmente una capa de imprimación o tratamiento con plasma, que tiene opcionalmente uno o más revestimientos (por ejemplo, revestimiento base, revestimiento superior, revestimiento transparente, tal como un revestimiento de uretano o acrílico de 2 componentes descrito en la técnica) sobre él y que tiene la composición de revestimiento de la presente invención sobre él.

Según un protocolo preferido, y con referencia a la figura 1, se ilustra un sistema 10 para combinar los componentes isocianato y amina para formar la composición y para aplicar la composición a un sustrato. Como se muestra, el sistema 10 incluye un suministro 12 de isocianato y un suministro 14 de una resina a base de amina. El sistema 10 también incluye un sistema de dosificación 20 que tiene un primer recipiente de dosificación 22 para recibir una cantidad predeterminada de isocianato y un segundo recipiente de dosificación 24 para recibir una cantidad predeterminada de resina. Cada uno de los recipientes de dosificación 22 y 24 están en comunicación fluida con una boquilla 30.

En una aproximación preferida para aplicar la composición a una superficie, la superficie se prepara como se desea y se proporciona en un punto de aplicación adecuado. Los componentes isocianato y amino-funcional se suministran a un distribuidor adecuado. Preferiblemente, los componentes se dosifican independientemente en una cámara de mezcla donde se mezclan por choque de flujos directo en una relación controlada y a continuación se liberan del distribuidor como una niebla o una pulverización fina. Por ejemplo, con referencia a la figura 1, los componentes de isocianato

ES 2 309 237 T3

y amina se bombean desde sus suministros 12, 14 respectivos a sus respectivos recipientes de dosificación 22, 24. A continuación, los componentes de isocianato y de amina en los recipientes 22, 24 se expulsan a presión desde los recipientes 22, 24 hacia la boquilla 30 (por ejemplo, que puede ser parte de un bloque de pistola) y se expulsan desde la boquilla 30 como una pulverización 34. Preferiblemente, la boquilla 30 incluye un espacio o cavidad interna (no mostrada) en la que el componente de isocianato y el componente de amina se pueden entremezclar, atomizar o ambos de forma que la pulverización 34 resultante tiene una composición esencialmente homogénea. La presión usada para expulsar la pulverización 34 es preferiblemente mayor que aproximadamente 1000 psi (6,9 mPa) y más preferiblemente entre aproximadamente 1500 psi y 2000 psi, (entre 10 y 13 mPa.)

Para aplicar la composición a un sustrato, el sustrato se puede desplazar con respecto a la boquilla 30, la boquilla 30 se puede desplazar con respecto al sustrato o una combinación de ellos, de forma que la pulverización 34 se dirija al sustrato para formar capas de la composición sobre el sustrato.

Se contempla que el sistema de aplicación 10 de la figura 1 se pueda diseñar como un sistema robótico. Por ejemplo, la boquilla 30, los recipientes de dosificación 22, 24 o ambos pueden montarse sobre un brazo robótico (no mostrado), que se puede programar para desplazar la boquilla 30 a medida que pulveriza la composición de forma que el sustrato puede ser revestido como se desee. Además, dicho sistema robótico podría aplicar revestimientos sobre cajas traseras de camión en una planta de ensamblaje de automoción o en otro lugar durante el montaje o formación de un camión. En modos de realización alternativos, sin embargo, la composición se puede aplicar después del montaje total de un camión. Ventajosamente, la composición emite una cantidad mínima de productos químicos transportados por el aire durante su aplicación, de forma que los sistemas de pulverización para aplicar la composición se pueden usar en varios lugares.

Aunque la composición se puede aplicar a temperatura ambiente, (por ejemplo, a aproximadamente 20°C), puede ser conveniente calentar el isocianato, la amina o ambos a no más de 90°C antes de su aplicación para aumentar la eficacia del mezclamiento y las propiedades de fluidez y humectabilidad de la composición durante la aplicación. Una vez aplicada, se puede dejar que la composición cure sobre el sustrato para formar un revestimiento protector. El curado puede ocurrir a una gran variedad de temperaturas. Generalmente, el curado se produce convenientemente a temperatura ambiente en ausencia de aplicación de calor. Sin embargo, también se pueden tomar medidas de enfriamiento o calentamiento para disminuir o aumentar la temperatura de curado.

En modos de realización preferidos, la velocidad de curado de la composición puede controlarse al menos parcialmente de forma química. Por ejemplo, el curado de la composición puede ser controlado por la velocidad de la reacción del componente de amina con el componente de isocianato. Típicamente, las aminas primarias reaccionan con el isocianato de forma comparativamente rápida, mientras que las aminas secundarias reaccionan de forma comparativamente lenta. Por lo tanto, el componente de amina puede proporcionarse como una mezcla de aminas primarias y secundarias que se combinan según relaciones en peso que se eligen como sea conveniente para controlar las velocidades de curado de la composición para formar el revestimiento. Las relaciones en peso apropiadas entre la amina primaria y la amina secundaria para un procedimiento de aplicación similar al descrito y mostrado en la figura 1 varían de forma aproximada de aproximadamente 0:1 a aproximadamente 0,8:1 y preferiblemente es de aproximadamente 0,5:1.

Preferiblemente, la composición se mezcla bien en una mezcla líquida esencialmente homogénea antes de su aplicación al sustrato. Así, después del curado (que se puede realizar esencialmente sin la necesidad de aplicar calor al revestimiento), la composición formará un revestimiento esencialmente homogéneo. El revestimiento puede aplicarse en una o más capas de uno o más grosores continuos o variables. Los grosores preferidos para revestimientos en componentes de automoción (por ejemplo para formar un recubrimiento protector de la caja trasera de un camión) varían de aproximadamente 0,5 milímetros a aproximadamente 20 milímetros, más preferiblemente de aproximadamente 1 milímetro a aproximadamente 10 milímetros y lo más preferible de aproximadamente 3 milímetros a aproximadamente 5 milímetros. El grosor puede variar a lo largo del sustrato, aleatoriamente o con un patrón determinado.

En algunos modos de realización, los revestimientos protectores formados según la presente invención presentan varias propiedades ventajosas. Por ejemplo, y sin limitación, los revestimientos según la presente invención pueden presentar resistencia tanto adhesiva como cohesiva hasta y mayor que 300 psi (2 mPa) cuando se aplican a superficies pintadas y con tratamiento de superficie por cataforesis (tipo *e-coat*). Adicionalmente, los modos de realización preferidos del revestimiento presentan una resistencia superior a la degradación producida por la radiación UV, humedad, oscilaciones térmicas, exposición a productos químicos (por ejemplo, álcalis), sales y similares. Por ejemplo, el revestimiento no presenta esencialmente formación de ampollas, agrietado o carbonización cuando se envejece en panel de goteo durante dos semanas a aproximadamente 70°C. De forma similar, después de dos semanas de inmersión en agua a 32°C, el revestimiento no presenta esencialmente formación de ampollas, deslustrado o reblandecimiento o pérdida de adhesión. También se pueden obtener resultados similares después de exposición a una humedad relativa de 100% a 38°C durante dos semanas.

De forma ventajosa también, el revestimiento resiste manchas de fluidos, tales como las debidas a jabón líquido, disolvente del limpiaparabrisas, refrigerante, aceite del motor, eliminador de insectos y alquitrán o similares. Resiste el cambio de color, deslustrado, reblandecimiento o deformación de la superficie en contacto con gasolina, así como en contacto con sustancias ácidas o alcalinas.

ES 2 309 237 T3

La tabla 1 muestra algunas propiedades aproximadas adicionales que se pueden obtener con el revestimiento de la presente invención.

TABLA 1

<p>Abrasión Taber (pérdida de peso, profundidad)</p> <p>CS10F: 0,19%, 0,002"</p> <p>H18: 3,45%, 0,017"</p>
<p>Retención del color en dispositivo de clima artificial (ΔL, ΔE)</p> <p>500 h: -1,64, 1,80</p> <p>1000 h: -1,75, 1,46</p>
<p>Dureza Shore A: 70-90 (más preferiblemente 75-85)</p>
<p>Tracción (psi): 1200-2500 (más preferiblemente 1500-2100)</p> <p>(8,3-17 mPa., más preferiblemente 10-14 mPa)</p>
<p>Elongación (%): 50-300 (más preferiblemente 100-160)</p>
<p>Desgarro (plegado): 200-450 (más preferiblemente 250-350)</p>
<p>Resistividad Vol.: Antiestático</p>
<p>Estática: Alcanza los valores del estándar</p>
<p>Inflamabilidad: Autoextinción</p>
<p>Mancha por frotamiento en seco: calificación AATCC: 5</p> <p>Mancha por frotamiento en seco: calificación AATCC: 5</p>

Además, el revestimiento puede presentar convenientemente propiedades antideslizantes. Cada una de las propiedades enunciadas hace que los revestimientos de la presente invención sean convenientes para la protección de componentes de vehículos automóviles y especialmente como un recubrimiento protector de la caja trasera de un camión. En un modo de realización muy preferido, la composición de revestimiento se emplea como equipo original de un vehículo automóvil, aunque también se puede proporcionar para una aplicación post-venta.

Por lo tanto, preferiblemente se proporciona el vehículo y durante el procedimiento de montaje del vehículo o de otra forma antes de la entrega al consumidor final, el vehículo se pone en contacto con la composición de revestimiento de la presente invención. La aplicación del revestimiento se puede hacer antes de la operación de pintado del vehículo, durante la operación de pintado o después de la operación de pintado. Preferiblemente, la aplicación del revestimiento se realiza en la misma instalación que el pintado del vehículo. Sin embargo, también es posible que se realice en un lugar alejado. El revestimiento se puede aplicar directamente a una superficie desnuda o sin tratar, a una superficie imprimada, a una superficie de acero galvanorecocado, a una superficie pintada (por ejemplo, con o sin un revestimiento transparente, o posiblemente incluso a una superficie revestida por neblina de pulverización durante el pintado u otras operaciones de acabado del vehículo).

Por supuesto, la composición de revestimiento también se puede emplear en otras aplicaciones poniéndola en contacto con una superficie de un sustrato, tal como la que se encuentra en un contenedor de almacenamiento, un contenedor para transporte marítimo, un vehículo ferroviario, un contenedor de basura, plataforma o similares. También puede usarse adecuadamente para superficies duras, tales como paneles, puertas, revestimientos de suelos, pavimentos o similares.

Los siguientes ejemplos describen, sin limitación, una composición ilustrativa según la presente invención.

Ejemplo 1

La tabla 2 siguiente proporciona una formulación precisa en peso para una composición ejemplo según la presente invención. La composición está formada combinando aproximadamente 56,5% en volumen de un primer componente (mezclado a temperatura ambiente) con aproximadamente 43,5% en volumen de un segundo componente.

ES 2 309 237 T3

TABLA 2

Ingredientes	Componente I (partes en peso)	Componente II (partes en peso)
Oligómero de diisocianato de hexametileno en disolvente		100
Éster de ácido aspártico amino-funcional (Desmophen NH 1220)	8,6	
Pigmento de negro de carbono conductor (Ketjenbalck EC-300J)	3	
Agente de relleno de dióxido de titanio (Tronox 6001)	7	
Antioxidante (Irganox 1076)	1	
Absorbente de ultravioleta (Tinuvin 1130)	2	
Absorbente de luz (Tinuvin 292)	1	

Los componentes de la composición se pulverizan sobre una superficie de una caja pintada de una camioneta de caja descubierta, manteniendo la temperatura de los ingredientes a o por debajo de 80°C. Se deja que el revestimiento cure en el lugar de aplicación. El revestimiento resultante presenta fallos de adhesión para una tensión mayor que 100 psi (0,69 MPa) (medido por la tensión aplicada en una máquina de ensayo Instron a un botón de 6,5 cm² adherido a la superficie revestida con una resina epoxi de 2 partes).

Ejemplo 2

Se repite el ejemplo 1 excepto que se aplica el revestimiento directamente sobre una superficie de la caja sin pintar con tratamiento de superficie por cataforesis (tipo *e-coat*) y con imprimación. El revestimiento resultante presenta fallos de cohesión para una tensión de 400 psi (2,8 MPa) (medido por la tensión aplicada en una máquina de ensayo Instron a un botón de 6,5 cm² adherido a la superficie revestida con una resina epoxi de 2 partes).

Se debe entender que la invención no se limita al modo de realización o elaboración exacto que se ha ilustrado y descrito, sino que se pueden hacer varios cambios sin salir del alcance de las reivindicaciones.

REIVINDICACIONES

1. Un procedimiento para revestir una superficie de un vehículo automóvil, que comprende:

- a) proporcionar una superficie de un vehículo automóvil;
- b) poner en contacto la superficie para formar un revestimiento con una composición que comprende:
 - i) un primer componente que incluye un componente de isocianato en una cantidad de hasta 75% en volumen de la composición, siendo el isocianato alifático en al menos 75% en peso; y
 - ii) un segundo componente que incluye una amina que comprende una cantidad de al menos una amina primaria y una cantidad de al menos una amina secundaria, donde el segundo componente incluye un éster de ácido aspártico;

donde la cantidad de al menos una amina secundaria es entre 40% y 80% en volumen del segundo componente.

2. Un procedimiento según la reivindicación 1, en el que la superficie es una superficie pintada de la caja de un camión.

3. Un procedimiento según la reivindicación 1 o la reivindicación 2, en el que al menos una parte del componente de isocianato se elige entre el 4,4'- diisocianato de dicitclohexilmetano, diisocianato de isoforona, diisocianato de tetrametil-1,3-xilileno, diisocianato de hexametileno o una de sus mezclas.

4. Un procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, en el que el componente de isocianato incluye menos de 1% de monómero de isocianato y se elige entre el diisocianato de hexametileno dimerizado, trimerizado y diuretado, uno de sus prepolímeros y sus mezclas.

5. Un procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, en el que el componente de amina es al menos parcialmente un éster aspártico de polioxialquilenamina que tiene una relación en moles entre el grupo funcional amina y el éster de no más de 1:1.

6. Un procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, en el que la composición se pone en contacto con la superficie usando un dispositivo que tiene un primer recipiente de dosificación para recibir el componente de amina, un segundo recipiente de dosificación para recibir el componente de isocianato y una boquilla en comunicación fluida con el primer y el segundo recipiente para pulverizar la composición resultante.

7. Un procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, que comprende además añadir a la mezcla un estabilizador frente a la luz para ayudar al revestimiento a resistir la degradación debida a la exposición a la luz.

8. Un procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, que comprende además incluir en la composición un ingrediente para controlar la electricidad estática.

9. Un procedimiento según la reivindicación 8, en el que el ingrediente para controlar la electricidad estática incluye una sal de potasio.

10. Un procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, que comprende además incluir en la composición un agente tixotrópico.

11. Un procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8 precedentes, que comprende además pulverizar de forma robótica la superficie con la composición.

12. Un procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en la que la amina y el isocianato se utilizan en una relación de aproximadamente 1:10 a aproximadamente 10:1 partes en volumen.

13. Un procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en la que el revestimiento es tal que, después de dos semanas de inmersión en agua a 32°C, o exposición a una humedad relativa del 100% a 38°C, el revestimiento no presenta esencialmente formación de ampollas, deslustrado o reblandecimiento o pérdida de adhesión, y en la que el revestimiento no presenta esencialmente formación de ampollas, agrietado o carbonización en el ensayo de goteo en panel durante dos semanas a 70°C.

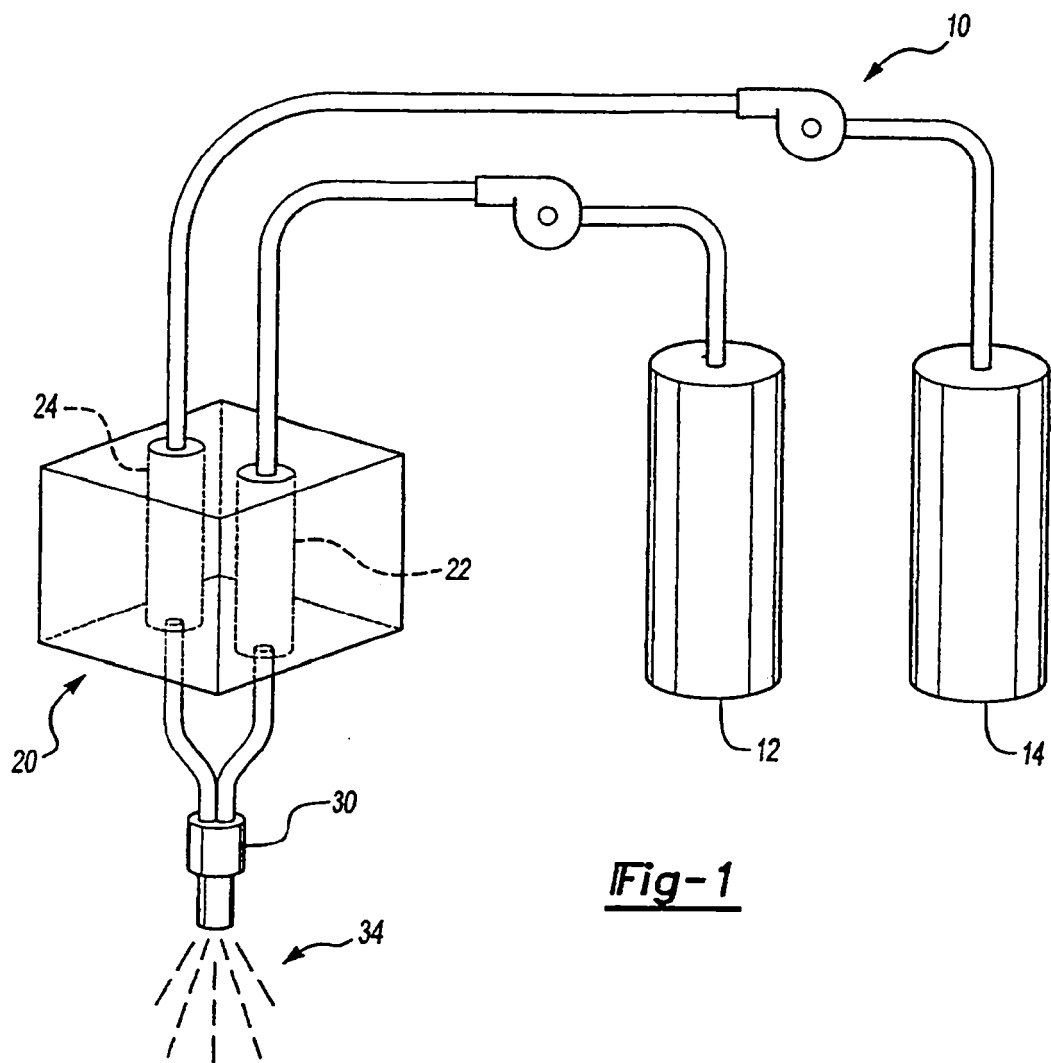


Fig-1