



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



(11) Número de publicación: **2 283 434**

(51) Int. Cl.:

C08G 18/08 (2006.01)

C08G 18/50 (2006.01)

C08G 18/66 (2006.01)

C09D 175/04 (2006.01)

C08G 18/10 (2006.01)

C08G 18/48 (2006.01)

C08G 18/32 (2006.01)

(12)

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

(86) Número de solicitud europea: **01973376 .5**

(86) Fecha de presentación : **21.09.2001**

(87) Número de publicación de la solicitud: **1319033**

(87) Fecha de publicación de la solicitud: **18.06.2003**

(54) Título: **Poliuretanos curables, recubrimientos preparados a partir de ellos y método para su fabricación.**

(30) Prioridad: **22.09.2000 US 234640 P**

(73) Titular/es: **PPG Industries Ohio, Inc.**
3800 West 143rd Street
Cleveland, Ohio 44111, US

(45) Fecha de publicación de la mención BOPI:
01.11.2007

(72) Inventor/es: **Lamers, Paul H.;**
Martz, Jonathan T.;
Meyers, Lawrence D.;
Novak, Carolyn A.;
Olson, Kurt G.;
Rowley, James P. y
Verardi, Christopher A.

(45) Fecha de la publicación del folleto de la patente:
01.11.2007

(74) Agente: **Ungría López, Javier**

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

Poliuretanos curables, recubrimientos preparados a partir de ellos y método para su fabricación.

5 Referencia cruzada a solicitud relacionada

La presente solicitud reivindica prioridad a la serie de solicitudes de patente EE.UU. provisional Nº 60/234.640, registrada el 22 de septiembre, 2000, y está relacionada con las solicitudes de patente EE.UU. Nº 09/611.051 y 10 09/668.085, registrada el 6 de julio de 2000, y 22 de septiembre de 2000, respectivamente, que son continuaciones parciales de la serie de solicitudes de patente EE.UU. Nº 09/309.851, registrada el 11 de mayo de 1999, ahora patente EE.UU. Nº 6.248.225B1.

Campo de la invención

15 La presente invención se refiere a un material de poliuretano curable, a recubrimientos preparados a partir de él y a métodos para su fabricación.

Antecedentes de la invención

20 Las formulaciones de recubrimiento encuentran uso en diversas industrias incluyendo el recubrimiento y/o pintura de vehículos de motor. En dichas industrias, y en la industria de los automóviles en particular, se han invertido considerables esfuerzos en desarrollar composiciones de recubrimiento con unas mejores propiedades de comportamiento. En la industria del automóvil, por ejemplo, se han avanzado numerosos métodos para conseguir una mejor resistencia al descascarillado y una protección frente a la corrosión. Dichos esfuerzos han incluido, por ejemplo, la aplicación de 25 hasta 6 o más capas de recubrimiento aplicadas individualmente sobre el sustrato a través de uno o más métodos de recubrimiento.

Estos recubrimientos se pueden aplicar tanto a través de métodos de recubrimiento electroforéticos como no electroforéticos. El electrodepósito ha adquirido una creciente importancia en la industria de los recubrimientos ya 30 que, en comparación con los medios de recubrimiento no electroforéticos, el electrodepósito ofrece un aprovechamiento de la pintura superior, una destacada protección frente a la corrosión, una baja contaminación medioambiental, y un proceso altamente automatizado. En general, los recubrimientos electrodepositados catiónicos proporcionan una mejor resistencia a la corrosión que los recubrimientos electrodepositados aniónicos. No obstante, aún 35 está muy extendido el uso de recubrimientos no electroforéticos, como por ejemplo, los recubrimientos para aspersión, en la industria de los recubrimientos por el equipo y los costes relativamente reducidos asociados con ellos.

Tales esfuerzos han tenido como resultado una mayor protección de la superficie del sustrato y una menor pérdida 40 de la pintura por descascarillado cuando se impacta el sustrato del vehículo con restos sólidos como gravilla y piedras. Se cree que al reducir la diferencia en la energía de impacto entre las distintas capas de recubrimiento, se puede mejorar la resistencia al descascarillado del recubrimiento global, sobre todo para recubrimientos en los que las respectivas 45 capas de recubrimiento tienen excesivas diferencias de dureza. Se cree que al reducir el diferencial de dureza se puede disminuir la exfoliación entre las capas de recubrimiento, como por ejemplo entre la capa inferior, una capa intermedia y la capa superior o entre una capa inferior y una capa intermedia.

En la patente EE.UU. Nº 5.047.294, se señala la reducción de este diferencial por aplicación de una composición 50 de carga de resina de poliuretano reticulada entre las capas de recubrimiento para mejorar la adherencia entre las capas. La composición de carga incluye un polímero dispersable en agua derivado de poliisocianatos, polialcoholes de alto y bajo peso molecular, compuestos reactivos con isocianato y compuestos monofuncionales o 55 con contenido en hidrógeno activo. Se ha descrito que los anhídridos de ácidos carboxílicos como ácido trimelítico, son útiles para formar el polialcohol de alto peso molecular. Típicamente, se aplica la formulación de recubrimiento como capa intermedia entre la capa de imprimación y la capa superior para uniformizar las irregularidades presentes en la capa de imprimación y mejorar la resistencia al descascarillado por piedras general del recubrimiento.

En la patente EE.UU. Nº 5.674.560, se aplica por aspersión una imprimación de tipo poliolefina resistente al 60 descascarillado sobre una película de recubrimiento electrodepositada catiónica o aniónica antes de la aplicación de una película de poliéster intermedia blanda. Se describe que se maximiza la reducción del diferencial en la energía de impacto cuando se aplica la imprimación de poliolefina sobre la película electrodepositada catiónica más blanda en contraposición con la película electrodepositada catiónica.

Aunque los recubrimientos electroforéticos pueden proporcionar muchas ventajas con respecto a los recubrimientos no electroforéticos, se siguen buscando mejoras para ambos ya que su uso está muy extendido.

65 Por consiguiente, existe la necesidad de un material de poliuretano útil en las composiciones de recubrimiento que se pueda aplicar sobre el sustrato a través de métodos de recubrimiento electroforéticos y no electroforéticos.

Compendio de la invención

La presente invención proporciona un material de poliuretano curable, estando formado el material de poliuretano de componentes que comprenden:

- 5 (a) al menos un poliisocianato;
- (b) al menos un material con contenido en hidrógeno activo;
- 10 (c) al menos una polioxialquilen poliamina;
- (d) al menos un material que tiene al menos un grupo amina primaria o secundaria y al menos un grupo hidroxilo; y
- 15 (e) al menos un material con función ácido o anhídrido que tiene un grupo funcional reactivo con los grupos hidroxilo o isocianato de otros componentes de los que está formado el material de poliuretano.

Preferiblemente, el al menos un material con contenido en hidrógeno activo no incluye grupos con función ácido; y el componente (e) es al menos un material con función anhídrido.

20 La presente invención se refiere también a una composición de recubrimiento de imprimación, una composición de capa base, una composición de capa transparente, una composición de monocapa y un recubrimiento compuesto de varios componentes que incluye el material de poliuretano que se ha descrito. Cuando la presente invención consiste en una composición compuesta de varios componentes, al menos una de las capas comprende el material de poliuretano.

25 La presente invención se refiere también al sustrato recubierto sobre el que se han aplicado capas recubiertas, comprendiendo al menos una de las capas recubiertas el material de poliuretano de la presente invención.

30 La presente invención se refiere asimismo a un proceso para la formación de una composición de recubrimiento acuosa que contiene un material de poliuretano, comprendiendo dicho proceso:

- (a) formación del material de poliuretano a partir de componentes que comprenden:
 - 35 (i) al menos un poliisocianato;
 - (ii) al menos un material con contenido en hidrógeno activo;
 - (iii) al menos una polioxialquilen poliamina,
 - 40 (iv) al menos un material que tiene al menos un grupo amina primaria o secundaria y al menos un grupo hidroxilo; y
 - (v) al menos un material con función ácido o anhídrido que tiene un grupo funcional reactivo con los grupos hidroxilo o isocianato de otros componentes de los que está formado el material de poliuretano; y
- 45 (b) dispersión del material de poliuretano en una solución acuosa.

La presente invención se refiere también a un proceso para la preparación de un sustrato revestido que comprende,

50 (a) la formación de un recubrimiento sobre el sustrato, consistiendo el recubrimiento en una composición que incluye un material de poliuretano curable tal como se ha definido anteriormente.

Descripción detallada de la invención

55 A excepción de los ejemplos prácticos, o a no ser que se especifique expresamente de otra forma, todos los intervalos numéricos, cantidades, valores y porcentajes, como por ejemplo para indicar cantidades de materiales, períodos de tiempo y temperaturas de reacción, relaciones de cantidades, valores para el peso molecular (ya sea peso molecular de media en número ("Mn") o peso molecular de peso medio ("Mp") y otros, que aparecen en la parte de la memoria descriptiva que se expone a continuación, se pueden leer como precedidos por la palabra "aproximadamente" aunque el término "aproximadamente" no aparezca de forma expresa con el valor, cantidad o intervalo. Por consiguiente, a no ser que se indique lo contrario, los parámetros numéricos que se exponen en la siguiente memoria descriptiva y las reivindicaciones adjuntas son aproximaciones que pueden variar dependiendo de las propiedades deseadas que se pretende obtener con la presente invención. Finalmente, sin pretender en absoluto limitar la aplicación de la doctrina de equivalentes al marco de las reivindicaciones, cada uno de los parámetros numéricos deberá interpretarse al menos a la luz del número de dígitos significativos registrado y aplicando las técnicas del redondeo ordinarias.

Independientemente de que los intervalos numéricos y parámetros que establecen el amplio marco de la invención sean aproximaciones, los valores numéricos indicados en los ejemplos específicos se registran de la manera más

ES 2 283 434 T3

precisa posible. Cualquier valor numérico, no obstante, contiene inherentemente ciertos errores que son el resultado necesariamente de la desviación típica encontrada en sus medidas de prueba correspondientes. Por otra parte, cuando se exponen intervalos numéricos de diferente alcance en el presente documento, se contempla que puede ser cualquier combinación de estos valores, incluyendo los valores citados, utilizada.

5 Cualquier referencia numérica a las cantidades, a no ser que se especifique de otra forma, es “en peso”. La expresión “peso equivalente” es un valor calculado basado en las cantidades relativas de los distintos ingredientes utilizados en la obtención del material especificado y se basa en los sólidos del material especificado. Las cantidades relativas son aquellas que resultan del peso teórico en gramos del material, como por ejemplo un polímero, producido a partir de 10 los ingredientes y proporcionan un número teórico del grupo funcional en particular que está presente en el polímero resultante. El peso de polímero teórico se divide por el número teórico de equivalentes de grupos uretano/urea para dar el peso equivalente. Por ejemplo, el equivalente en uretano/urea se basa en los equivalentes de grupos uretano y urea del material de poliuretano/urea.

15 Tal como se utiliza aquí, se pretenden que el término “polímero” se refiera a oligómeros y tanto homopolímeros como copolímeros. Asimismo, tal como se utiliza aquí, se pretende que el término “material de poliuretano” incluya poliuretanos, poliureas y mezclas de ellos.

20 Asimismo, en lo que se refiere a los pesos moleculares, ya sea Mn o Mp, estas cantidades se determinan por cromatografía de permeación de gel utilizando poliestireno como patrón, tal como conocen las personas especializadas en este campo y como se explica en la patente EE.UU. Nº 4.739.019 en la columna 4, líneas 2-45.

25 Tal como se utiliza aquí “en función del peso total de los sólidos de resina” de la composición significa que la cantidad del componente que se añade durante la formación de la composición se basa en el peso total de los sólidos de resina (no volátiles) de los materiales que forman película, poliuretanos, agentes de reticulación y polímeros presentes durante la formación de la composición, pero sin incluir agua, disolvente o ningún sólido aditivo como por ejemplo estabilizantes de amina impedita, fotoiniciadores, pigmentos, incluyendo pigmentos de extensión y cargas, modificadores del flujo, catalizadores y agentes de absorción de luz UV.

30 Tal como se utiliza aquí, “formado de” se refiere en la terminología de reivindicación abierta, v.g., “que comprende”. Como tal, se pretende que una composición “formada de” una lista de componentes citados sea una composición que comprenda al menos estos componentes citados, pudiendo comprender además otros componentes no citados durante la formación de la composición.

35 Tal como se utiliza aquí, el término “curado” tal como se utiliza en conexión con una composición, v.g., “un material de poliuretano curable”, “una composición curada” significará que los componentes reticulables de la composición están al menos parcialmente reticulados. En determinados modos de realización de la presente invención, la densidad de reticulación de los componentes reticulables, es decir, el grado de reticulación, oscila entre 5% y 100% de la reticulación completa. En otros modos de realización, la densidad de reticulación oscila entre 35% y 85% de la reticulación total. En otros modos de realización, la densidad de reticulación oscila entre 50% y 85% de la reticulación total. Las personas especializadas en este campo podrán entender que la presencia o grado de reticulación, es decir, la densidad de reticulación, puede determinarse a través de diversos métodos, como por ejemplo análisis termodinámico mecánico (DMTA) utilizando el aparato de análisis de DMTA DMA 2980 de TA Instruments llevado con nitrógeno. Este método sirve para determinar la temperatura de transición vítreo y la densidad de reticulación de películas sueltas 40 de recubrimientos o polímeros. Estas propiedades físicas de un material curado están relacionadas con la estructura de la red reticulada.

45 El tamaño de partícula medio puede medirse con arreglo a las técnicas de dispersión por láser conocidas. Por ejemplo, se mide el tamaño de partícula medio de dichas partículas utilizando un instrumento de tamaño de partícula de difracción por láser Modelo LA 900 de Horiba, en el que se utiliza un láser de helio-neon con una longitud de onda de 633 nm para medir el tamaño de las partículas y se asume que la partícula tiene una forma esférica, es decir, el “tamaño de partícula” se refiere a la esfera más pequeña que encierre completamente la partícula.

50 Tal como se utiliza aquí “Método de prueba de tenacidad” se refiere a los procedimientos de ensayo para determinar las propiedades de tracción de materiales poliméricos basados en una forma modificada de ASTM# D 2370-92, titulada “Método de Pruebas Normales para determinar las propiedades de tracción de recubrimientos orgánicos” (1992). En relación con ASTM # D 2370-92, el “Método de pruebas de tenacidad” proporciona la preparación de recubrimientos flexibles que se curan a temperaturas relativamente bajas (menos de aproximadamente 100°C) utilizando un sustrato no adherente como polipropileno, polifluoruro de vinilo, o Teflón®. Se aplica un recubrimiento líquido sobre el sustrato 55 (aspersión o barra metálica) y a continuación, se cura o se envejece. A continuación, se corta el recubrimiento en un tamaño de muestra de película suelta de 12,7 x 101,6 mm (1/2” X 4”), y se desprende del sustrato. Pero para estas modificaciones, el “Método de pruebas de tenacidad” incorpora los mismos procedimientos de ensayo que ASTM# 2370-92.

60 La presente invención se refiere a un material de poliuretano curable, a recubrimientos preparados con él, y a métodos para su fabricación.

65 El material de poliuretano curable puede formarse a partir del producto de reacción de componentes que comprenden al menos un poliisocianato, al menos un material con contenido en hidrógeno activo, al menos una poliamina

ES 2 283 434 T3

polimérica, como por ejemplo una polioxialquilen poliamina, al menos un material que tiene al menos un grupo amina primaria o secundaria y al menos un grupo hidroxilo, y al menos un material con función ácido o anhídrido que tiene un grupo funcional reactivo con los grupos hidroxilo o isocianato de los otros componentes de los que está formado el material de poliuretano. Preferiblemente, el material de poliuretano tiene la capacidad de auto-reticularse, es decir,

- 5 contiene grupos reactivos que son capaces de reaccionar entre sí para formar una red reticulada. Por ejemplo, en un modo de realización de la presente invención, un grupo isocianato y un grupo hidroxilo pueden reaccionar entre sí para formar una red reticulada.

Entre los poliisocianatos adecuados utilizados para preparar el material de poliuretano se incluyen isocianatos 10 alifáticos, cicloalifáticos, aralifáticos y/o aromáticos y mezclas de ellos. Preferiblemente, el poliisocianato es alifático o cicloalifático.

Entre los ejemplos de poliisocianatos alifáticos y cicloalifáticos útiles se incluyen diisocianato de 4,4-metilenbis-15 diclohexilo (MDI hidrogenado), diisocianato de hexametileno (HDI), diisocianato de isoforona (IPDI), metilen-bis(isocianato de ciclohexilo), diisocianato de trimetil hexametileno (TMDI), diisocianato de meta-tetrametilxileno (TMXDI) y diisocianato de ciclohexileno (XDI hidrogenado). Otros poliisocianatos alifáticos incluyen isocianuratos de IPDI y HDI.

Entre los ejemplos de poliisocianatos aromáticos adecuados se incluyen diisocianato de tolileno (TDI) (es decir, 20 diisocianato de 2,4-tolileno, diisocianato de 2,6-tolileno o una mezcla de ellos), difenilmetan-4,4-diisocianato (MDI), naftalen-1,5-diisocianato (NDI), diisocianato de 3,3-dimetil-4,4-bifenileno (TODI), TDI en bruto (es decir, una mezcla de TDI y un oligómero del mismo), poliisocianato de polimetilenopolifenilo, MDI bruto (es decir, una mezcla de MDI y un oligómero del mismo), diisocianato de xilileno (XDI) y diisocianato de fenileno.

25 Los derivados de poliisocianato preparados a partir de diisocianato de hexametileno, 1-isocianato-3,3,5-trimetil-5-isocianatometilciclohexanona ("IPDI"), incluyendo isocianuratos de los mismos y/o 4,4'-bis(isocianatociclohexil) metano son adecuados.

La cantidad de poliisocianato utilizada para preparar el material de poliuretano oscila generalmente entre 10 y 60 30 por ciento en peso, preferiblemente entre 20 y 50 por ciento en peso, siendo más preferible entre 30 y 45 por ciento en peso en función del peso total de los sólidos de resina utilizados para preparar el material de poliuretano.

Los componentes de los que está formado el material de poliuretano comprenden al menos un material con contenido en hidrógeno activo. El término "hidrógeno activo" se refiere a los grupos que son reactivos con isocianatos, 35 tal como se determina con la prueba de Zerewitnoff, tal como se describe en el JOURNAL OF THE AMERICAN CHEMICAL SOCIETY, vol. 49, página 3181 (1927). Preferiblemente, los hidrógenos activos son polialcoholes. Los ejemplos no limitativos de materiales con contenido en hidrógeno activo adecuados comprenden polialcoholes, poliéteres, poliésteres, policarbonatos, poliamidas, poliuretanos, poliureas y mezclas de ellos. Preferiblemente, el material con contenido en hidrógeno activo no incluye grupos con función ácido.

40 En un modo de realización, el material con contenido en hidrógeno activo puede consistir en uno o más polialcoholes de bajo peso molecular, como por ejemplo los que tienen de dos a cuatro grupos hidroxilo. El peso molecular de peso medio del polialcohol de bajo peso molecular es típicamente menos de 3000, preferiblemente menos de 700, y puede estar comprendido entre 60 y 250 gramos por mol. Entre los ejemplos de polialcoholes de bajo peso molecular adecuados se incluyen dialcoholes, trialcoholes y tetralcoholes que tienen de 1 a 10 átomos de carbono, como etilen glicol, 1,2-propilen glicol, 1,4-butanodiol, trimetilol propano (preferible), ditrimetilolpropano, trimetiloletano, glicerol, pentaeritritol y sorbitol. Entre los ejemplos de otros polialcoholes de bajo peso molecular se incluyen éter polialcoholes como dietilen glicol y bisfenol A etoxilado.

50 Se pueden utilizar los polialcoholes de bajo peso molecular en cantidades de hasta un 50 por ciento en peso, preferiblemente de 2 a 50 por ciento en peso en función del peso total de los sólidos de resina utilizados para preparar el material de poliuretano.

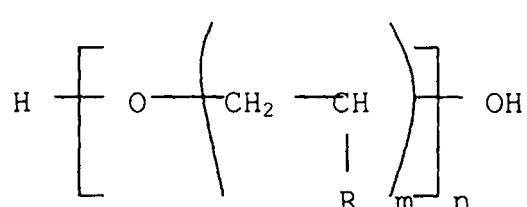
En otro modo de realización, el material con contenido en hidrógeno activo puede comprender uno o más materiales 55 con contenido en hidrógeno activo. Estos materiales tienen preferiblemente una funcionalidad hidrógeno activo media comprendida entre 2 y 8, preferiblemente entre 2 y 4, tal como se determina mediante la prueba de Zerewitnoff.

El peso molecular de peso medio del material con contenido en hidrógeno activo oscila preferiblemente entre 400 y 10.000, más preferiblemente entre 400 y 3.000 gramos por mol.

60 La temperatura de transición vítreo (Tg) del material con contenido en hidrógeno activo es preferiblemente de -120° a 50°C, más preferiblemente aproximadamente 0°C o menos. Son preferibles los poliéster polialcoholes o poliéster polialcoholes. La temperatura de transición vítreo (Tg) (°C) se determina utilizando un Calorímetro de Exploración Diferencial (DSC), como por ejemplo, el calorímetro de exploración diferencial Perkin Elmer serie 7, utilizando un intervalo de temperatura de -55°C a 150°C y una velocidad de exploración de aproximadamente 20°C por minuto. La Tg de muchos poliésteres está disponible en la bibliografía. También es útil para determinar la Tg el método de Clash-Berg, descrito en *Advances in Polyurethane Technology*, Burst y cols., Wiley & Sons, 1968, páginas 88ff.

ES 2 283 434 T3

Entre los ejemplos de poliéster polialcoholes se incluyen polialquilen éter (poli(oxialquilen)) polialcoholes que incluyen los que están representados por la siguiente fórmula estructural:

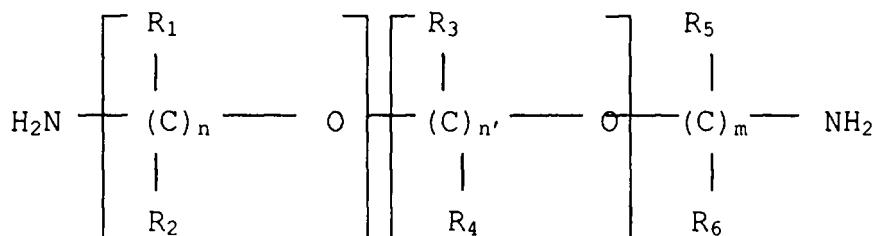


- en la que el sustituyente R es hidrógeno o alquilo inferior que contiene de 1 a 5 átomos de carbono incluyendo sustituyentes mixtos, m es un entero de 1 a 4, preferiblemente 1 ó 2, y n es un entero comprendido típicamente entre 5 y 200. Entre los poliéster polialcoholes útiles se incluyen poli(oxitetrametileno)glicoles como TERATHANE® 650 (preferible), disponible en el comercio por E.I. du Pont de Nemours and Company, LaPorte, Texas, poli(oxietileno) glicoles, poli(oxi-1,2-propilen)glicoles y los productos de reacción de etilen glicol con una mezcla de óxido de 1,2-propileno y óxido de etileno. Estos materiales se obtienen por polimerización de óxidos de alquieno como por ejemplo óxido de etileno, óxido de propileno y tetrahidrofurano.

Asimismo, se pueden utilizar los poliéteres obtenidos a partir de la oxialquilación de diversos polialcoholes, como por ejemplo, dioles, como 1,6-hexanodiol o polialcoholes superiores como trimetilolpropano y sorbitol. Un método de oxialquilación comúnmente utilizado consiste en la reacción de un polialcohol con óxido de alquíleno como por ejemplo óxido de etileno o propileno en presencia de un catalizador ácido o básico según un modo conocido entre las personas especializadas en la técnica.

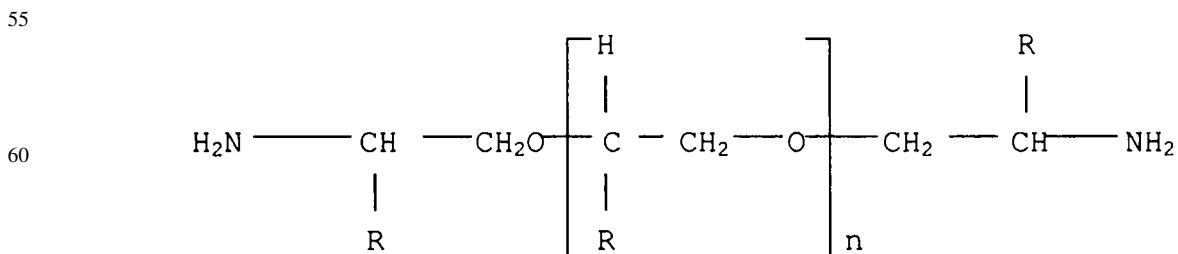
Entre los ejemplos de poliéteres con contenido en hidrógeno activo se incluyen poliaminas poliméricas como poliéter poliaminas. Entre las poliéter poliaminas preferibles se incluyen polioxialquilen poliaminas. En la práctica de la invención, cuando se utiliza la expresión “polioxialquilen poliaminas”, se pretenden expresar poliaminas que contienen tanto grupos oxialquileno como al menos dos grupos amina, preferiblemente grupos amina primaria, por molécula.

- Un ejemplo de una polioxialquilen poliamina preferible está representada por la siguiente fórmula estructural:



- en la que m puede oscilar entre 0 y 50, n puede oscilar entre 1 y 50, n' puede oscilar entre 1 y 50, x puede oscilar entre 1 y 50, y puede oscilar entre 0 y 50, y R_1 a R_6 pueden ser iguales o diferentes y pueden seleccionarse independientemente del grupo que consiste en hidrógeno o radicales alquilo inferior, que tienen preferiblemente de 1 a 6 átomos de carbono.

Otro ejemplo de polioxialquilen poliaminas útiles son la representadas por la estructura:

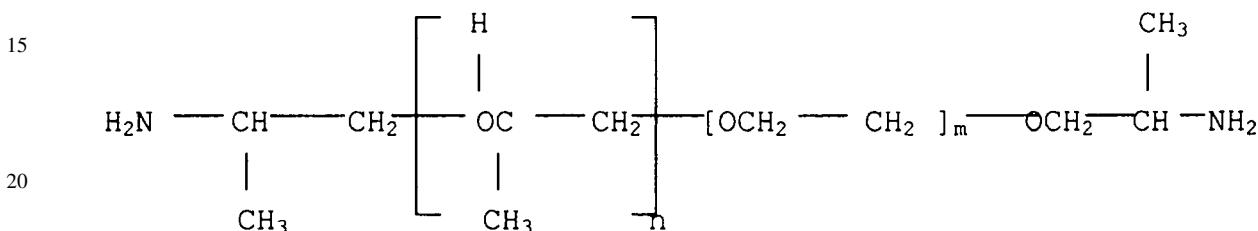


- en la que R puede ser igual o diferente y se selecciona entre hidrógeno, radicales alquilo inferior que tienen de 1 a 6 átomos de carbono, y n representa un entero comprendido entre 1 y 50, preferiblemente entre 1 y 35. Entre los ejemplos

ES 2 283 434 T3

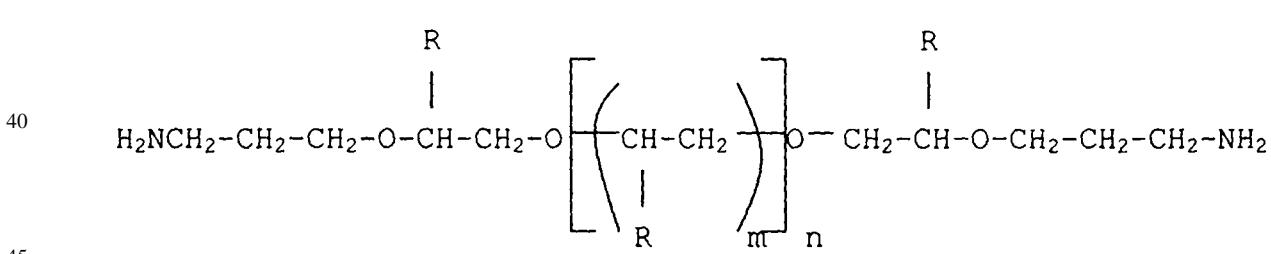
no limitativos de polioxialquilen poliaminas preferibles se incluyen polioxipropilen diaminas como Jeffamine® D-2000 (preferible) y Jeffamine® D-400, disponible en el comercio por Huntsman Corporation, Houston, Texas. En la patente EE.UU. Nº 3.236.895, columna 2 líneas 40-72, se describe en detalle una serie de otras polioxialquilen poliaminas; en la patente en los ejemplos 4, 5, 6 y 8-12, en las columnas 4 a 9 de la misma se ilustran métodos de preparación de polioxialquilen poliaminas; las partes que se han mencionado de la patente Nº 3.236.895, se incorpora como referencia.

Se pueden emplear polioxialquilen poliaminas mixtas, es decir, aquellas en las que el grupo oxialquileno se puede seleccionar entre más de una fracción. Entre los ejemplos, se incluyen polioxietilen-propilenpoliaminas como por ejemplo las de la siguiente fórmula estructural:



en la que m es un entero comprendido entre 1 y 49, preferiblemente entre 1 y 34, y n es un entero comprendido entre 1 y 34, y en la que la suma de $n+m$ es igual a entre 1 y 50, preferiblemente de 1 a 35.

Además de las polioxialquilen poliaminas que se han mencionado, también se pueden utilizar derivados de polioxialquilen polialcoholes. Entre los ejemplos de derivados adecuados se incluirían los derivados de aminoalquileno que se preparan por reacción de polioxialquilen polialcoholes, como por ejemplo los que se han mencionado, con acrilonitrilo seguido de hidrogenación del producto de reacción de una manera conocida entre los especialistas en la técnica. Un ejemplo de derivado adecuado sería politetrametilen glicol bis(3-aminopropil(éter)). Otros derivados adecuados serían los representados por la siguiente fórmula estructural:



en la que el sustituyente R es hidrógeno o alquilo inferior que contiene de 1 a 5 átomos de carbono incluyendo sustituyentes mixtos, m es un entero de 1 a 4, preferiblemente 1 ó 2, y n es un entero típicamente comprendido entre 5 y 200.

50 Para grupos oxietileno-propileno mixtos en el segmento de poliéster, es preferible que el contenido en oxipropileno sea al menos 60 por ciento en peso, más preferiblemente al menos 70 por ciento en peso, más preferiblemente al menos 80 por ciento en peso en función del peso total de los sólidos de resina.

55 El segmento de poliéter puede derivarse de un solo tipo de poliéster polialcohol o poliamina o varias mezclas de los mismos. Se prefieren las mezclas de poliéter polialcoholes como polioxotetrametilen dialcohol o poliéter poliaminas como polioxipropilén diamina en relaciones en peso de 0,5:1 a 10:1, preferiblemente 0,5:1 a 7:1, siendo sobre todo preferible 0,6:1.

Otros polialcoholes adecuados incluyen policarbonato dialcoholes, poliéster dialcoholes, polímeros de polidieno que contienen hidroxilo, polímeros acrílicos que contienen hidroxilo y mezclas de ellos.

En las patentes EE.UU. Nº 3.962.522 y 4.034.017 se describen ejemplos de poliéster polialcoholes y polímeros acrílicos que contienen hidroxilo, respectivamente. En la patente EE.UU. Nº 4.692.383, en la columna 1, línea 58 a col. 4, línea 14, se describen ejemplos de policarbonato polialcoholes. En la patente EE.UU. Nº 5.863.646, col. 2 líneas 11-54, se describen ejemplos de polímeros de polidieno con contenido en hidroxilo. Estos polialcoholes poliméricos tienen generalmente un peso molecular de peso medio comprendido entre 400 y 10.000 gramos por mol.

ES 2 283 434 T3

Generalmente, la cantidad de material con contenido en hidrógeno activo que se utiliza para preparar el poliuretano es al menos aproximadamente 30 por ciento en peso, preferiblemente al menos aproximadamente 35 por ciento en peso, más preferiblemente de 35 a 50 por ciento en peso en función del peso total de los sólidos de resina utilizados para obtener el material de poliuretano.

5 El (los) polisocianato(s) y el (los) material(es) con contenido en hidrógeno activo pueden añadirse con alguno o todos los componentes que forman el poliuretano de la presente invención pero, preferiblemente, se hacen reaccionar previamente juntos según un modo conocido entre los especialistas en la técnica para formar un prepolímero antes de la reacción con los demás componentes utilizados para preparar el material de poliuretano. Por ejemplo, se puede 10 hacer reaccionar previamente el (los) polisocianato(s) y el (los) material(es) con contenido en hidrógeno activo a entre 40 y 90°C utilizando hasta aproximadamente 0,5%, preferiblemente aproximadamente 0,04%, de dilaurato de dibutil estaño. Generalmente, la relación de equivalentes de isocianato a equivalentes de hidrógeno activo oscila entre 10:1 y 2:1, más preferiblemente 5:1 a 2:1.

15 Los componentes de los que se forma el material de poliuretano comprenden al menos una polioxialquilen poliamina, como por ejemplo las que se han descrito anteriormente. La polioxialquilen poliamina puede ser igual o diferente a la polioxialquilen poliamina utilizada para preparar el prepolímero anterior, aunque preferiblemente es diferente. Tal como se utiliza aquí, en lo que se refiere a los componentes, "diferente" significa que los componentes correspondientes no tienen la misma estructura química.

20 Otras poliaminas útiles incluyen diaminas o poliaminas primarias o secundarias en las que los grupos unidos a los átomos de nitrógeno pueden ser saturados o insaturados, alifáticos, alicíclicos, aromáticos, alifáticos sustituidos con aromático, aromáticos sustituidos con alifático y heterocíclicos. Entre los ejemplos de diaminas alifáticas y alicíclicas adecuadas se incluyen 1,2-etilen diamina, 1,2-propilen diamina, 1,8-octano diamina, isoforona diamina y propano-25 2,2-ciclohexil amina. Entre las diaminas aromáticas adecuadas se incluyen fenilen diaminas y toluen diaminas, como por ejemplo o-fenilen diamina y p-tolilen diaminas. Estas y otras poliaminas adecuadas se describen en detalle en la patente EE.UU. Nº 4.046.729 en la columna 6, línea 61 a columna 7, línea 26.

30 En función del peso total de los sólidos de resina de los que está formado el material de poliuretano, la cantidad de poliamina puede oscilar entre 1 y 40 por ciento en peso, preferiblemente entre 5 y 40 por ciento en peso, más preferiblemente entre 10 y 30 por ciento en peso. En un modo de realización, la cantidad de poliamina presente en el material de poliuretano es aproximadamente 14 por ciento en peso en función del peso total de sólidos de resina.

35 Los componentes a partir de los cuales se forma el material de poliuretano comprenden al menos un material que tiene al menos un grupo amino primario o secundario y al menos un grupo hidroxilo. Este material es diferente del componente de material con contenido en hidrógeno activo y el componente de poliamina que se ha explicado anteriormente, es decir, tiene una estructura químicamente diferente. Entre los ejemplos no limitativos de dichos materiales se incluyen aminas primarias, aminas secundarias, dietanolamina, etanolamina, N-metil etanolamina, 2-amino-1-propanol, 2-amino-2-metil-1-propanol, 2-amino-2-metil-1,3-propanodiol, diisopropanolamina, 2-amino-2-40 etil-1,3-propanodiol, tris(hidroximetil)amino-metano y mezclas de ellos.

45 En función del peso total de los sólidos de resina de los que está formado el material de poliuretano, la cantidad del material que tiene al menos un grupo amina primaria o secundaria y al menos un grupo hidroxilo puede oscilar entre 2 y 20, preferiblemente entre 3 y 10 por ciento en peso.

50 Los componentes de los que está formado el material de poliuretano comprenden al menos un material con función ácido o anhídrido que tiene un grupo funcional reactivo con los grupos hidroxilo o isocianato de los demás componentes de los que está formado el material de poliuretano. Entre los materiales con función ácido útiles se incluyen compuestos y polímeros que tienen la estructura:



55 en la que X es OH, SH, NH₂ ó NHR, y R incluye grupos alquilo, arilo, cicloalquilo, alquilo sustituido, arilo sustituido y cicloalquilo sustituidos, y mezclas de los mismos; Y incluye grupos alquilo, arilo, cicloalquilo, alquilo sustituido, arilo sustituido y cicloalquilo sustituidos y mezclas de ellos; y Z incluye OSO₃H, COOH, OPO₃H₂, SO₂OH, POOH y PO₃H₂ y mezclas de ellos. Entre los ejemplos de materiales con función ácido adecuados se incluyen ácido hidroxipivalíco (preferible), ácido 3-hidroxi butírico, ácido D,L-trópico, ácido D,L-hidroxi malónico, ácido D,L-málico, ácido cítrico, ácido troglicólico, ácido glicólico, amino ácido, ácido 12-hidroxiesteárico, ácido mercapto propiónico, ácido 60 mercapto butílico, ácido mercapto-succínico y mezclas de ellos. Entre los anhídridos útiles se incluyen anhídridos alifáticos, cicloalifáticos, olefínicos, cicloolefínicos y aromáticos. Los anhídridos alifáticos y aromáticos sustituidos son también útiles siempre y cuando los sustituyentes no afecten negativamente a la reactividad del anhídrido o las propiedades del poliuretano resultante. Entre los ejemplos de sustituyentes se incluyen cloro, alquilo y alcoxi. Entre los ejemplos de anhídridos se incluyen anhídrido succínico, anhídrido metil succínico, anhídrido dodecenil succínico, anhídrido octadecenilsuccínico, anhídrido ftálico, anhídrido tetrahidroftálico, anhídrido metiltetrahidroftálico, anhídrido hexahidroftálico, anhídridos alquil hexahidroftálicos como anhídrido metilhexahidroftálico, anhídrido tetracloro-65 roftálico, anhídrido endometilen tetrahidroftálico, anhídrido trimelítico (preferible), anhídrido cloréndico, anhídrido itacónico, anhídrido citracónico, anhídrido maleico y mezclas de los mismos.

ES 2 283 434 T3

El material con función ácido o anhídrido proporciona al material de poliuretano grupos ionizables aniónicos que se pueden ionizar para solubilizar el polímero en agua. Para los fines de la invención, el término "ionizable" significa un grupo capaz de convertirse en iónico, v.g., capaz de disociarse en iones o pasar a estar eléctricamente cargado. El ácido está neutralizado con una base para formar un grupo de sal carboxilato. Entre los ejemplos de grupos aniónicos 5 se incluyen $-\text{OSO}_3^-$, $-\text{COO}^-$, $-\text{OPO}_3^{=}$, $-\text{SO}_2\text{O}^-$, $-\text{POO}^-$; y $\text{PO}_3^{=}$ prefiriéndose COO^- .

La cantidad de material con función ácido o anhídrido que se utiliza para preparar el material de poliuretano es al menos aproximadamente 2 por ciento, preferiblemente dentro del intervalo de al menos 3 a 8 por ciento, siendo más preferible el intervalo de 3 a 4 por ciento en peso en función del peso total de los sólidos de resina utilizados para 10 formar el material de poliuretano.

Los grupos ácidos se neutralizan con una base. La neutralización puede oscilar entre 0,1 y 2,0, preferiblemente entre 0,4 y 1,3, veces más el equivalente de neutralización teórico total. Entre los agentes neutralizantes adecuados se 15 incluyen bases orgánicas e inorgánicas como hidróxido sódico, hidróxido potásico, amoníaco, aminas, alcohol aminas que tienen al menos un grupo amina primaria, secundaria o terciaria y al menos un grupo hidroxilo. Entre las aminas adecuadas se incluyen alcanolaminas como monoetanolamina, dietanolamina, dimetilaminoetanol, diisopropanolamina y similares. La cantidad de agente neutralizante es de 0,1 a 1,0 veces, preferiblemente de 0,4 a 1,0 veces el equivalente de neutralización teórico total.

20 Los componentes a partir de los cuales está formado el material de poliuretano pueden comprender además al menos un polioxialquilen polialcohol. Entre los ejemplos no limitativos de polioxialquilen polialcoholes adecuados se incluyen polioxietilen polialcoholes, polioxipropilen polialcoholes, polioxibutilen polialcoholes y mezclas de ellos. Entre los polioxialquilen polialcoholes se incluyen por ejemplo politetrahidrofurano.

25 La cantidad de polioxialquilen polialcohol que se utiliza para preparar el material de poliuretano es al menos aproximadamente 10 por ciento, preferiblemente dentro del intervalo de al menos 15 a 50 por ciento, más preferiblemente la comprendida entre 20 y 40 por ciento en peso en función del peso total de los sólidos de resina utilizados para formar el material de poliuretano.

30 Los componentes pueden comprender además uno o más agentes de bloqueo para bloquear los grupos con función isocianato del material de poliuretano.

Entre los ejemplos de agentes de bloqueo adecuados utilizados para formar el poliuretano se incluyen oximas, como acetoxima, metil etil cetoxima, acetofenona oxima, ciclohexanona oxima y metil isobutil cetoxima; compuestos ácidos carbono-hidrógeno como malonato de dialquilo, acetoacetato de alquilo y acetilacetona; compuestos heterocíclicos como alcohol furfurílico, 1,2,4-triazol y 3,5-dimetilpirazol; lactamas como epsilon-caprolactama; amidas como metil acetamida, succimida y acetanilida; fenoles como metil-3-hidroxi-benzoato y metil-4-hidroxi-benzoato; y compuestos amino como diisopropilamina, diciclohexilamina, di-terc-butilamina, piperidina, y 2,2,6,6-tetrametilpiperidina.

40 La cantidad de agente de bloqueo que se utiliza para preparar el material de poliuretano es al menos aproximadamente 5, preferiblemente en el intervalo de al menos 7 y 20, siendo más preferible el comprendido entre 8 y 20 por ciento en peso en función del peso total de los sólidos de resina utilizados para formar el material de poliuretano.

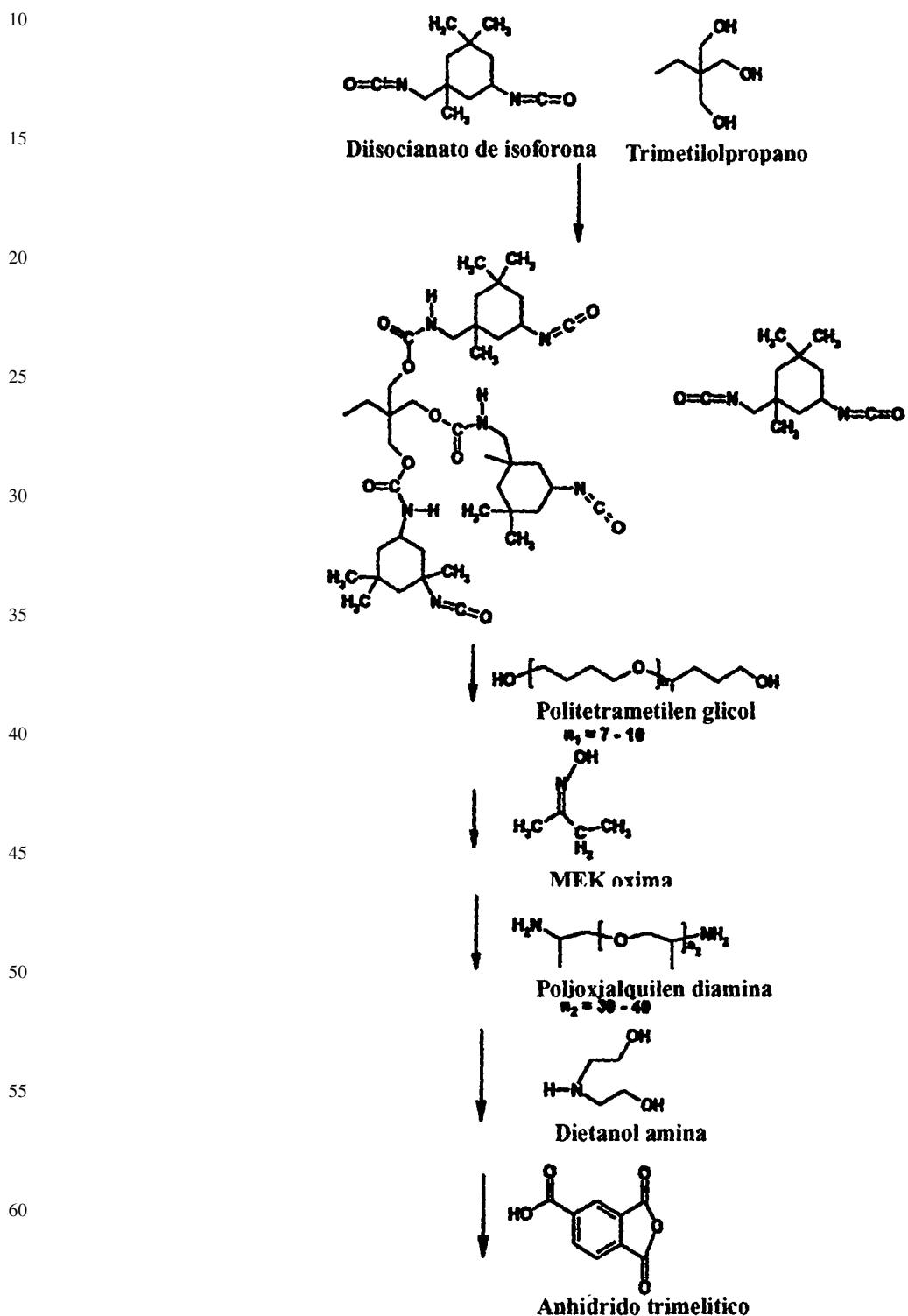
45 El material de poliuretano puede formarse combinando los componentes que se han identificado en cualquier orden adecuado conocido entre las personas especializadas en la técnica. Por ejemplo, al preparar los productos de reacción de la presente invención, se pueden combinar los componentes en una sola etapa o, tal como se ilustra más adelante, se pueden hacer reaccionar previamente el poliisocianato y el material con contenido en hidrógeno activo en condiciones adecuadas para formar un prepolímero antes de la reacción con uno o más de los componentes restantes. Se pueden aplicar las temperaturas de reacción que sean adecuadas para formar el prepolímero, como por ejemplo 50 temperaturas de reacción comprendidas entre 50°C y 180°C. A continuación, se puede hacer reaccionar el prepolímero con un polioxialquilen polialcohol a cualquier temperatura de reacción adecuada, como por ejemplo, aproximadamente 80°C. A continuación, se puede hacer reaccionar un agente de bloqueo en ellos para bloquear al menos una porción de los grupos isocianato del prepolímero. Dicha reacción se puede llevar a cabo a cualquier temperatura de reacción adecuada, como por ejemplo 60°C a 90°C. A continuación, se puede añadir el material de poliamina en las condiciones adecuadas, como por ejemplo, a una temperatura de reacción de 70°C a 75°C, seguido de la adición del material que tiene al menos un grupo amina primaria o secundaria y al menos un grupo hidroxilo en las condiciones adecuadas, como por ejemplo, a una temperatura de reacción de 60°C a 80°C. A continuación, el material con función ácido o anhídrido que tiene un grupo funcional reactivo con los grupos isocianato o hidroxilo puede hacerse reaccionar con ellos para formar el material de poliuretano, en las condiciones adecuadas como, por ejemplo, una temperatura de reacción de 60°C a 95°C.

60 El material de poliuretano puede ser no iónico, aniónico o catiónico, preferiblemente aniónico. El poliuretano tendrá un peso molecular de peso medio de menos de aproximadamente 15.000 gramos por mol, preferiblemente el comprendido entre 3.000 y 10.000 gramos por mol, más preferiblemente el comprendido entre 4.000 y 8.000 gramos por mol. El peso molecular del poliuretano y los otros materiales poliméricos utilizados en la práctica de la invención se determina por cromatografía de permeación de gel utilizando un patrón de poliestireno. El poliuretano también tiene funcionalidad hidrógeno activo, es decir, hidroxilo, amina primaria o secundaria y, típicamente, tiene un peso equivalente en hidrógeno activo de 500 a 2500 gramos por equivalente, preferiblemente de 800 a 1500 gramos por

equivalente, siendo sobre todo preferible de 800 a 1200 gramos por equivalente. El material de poliuretano también puede tener un peso equivalente uretano/urea combinado comprendido entre 200 y 400 gramos por equivalente, y preferiblemente de 220 a 320 gramos por equivalente. El material de poliuretano, cuando está curado, tiene una tenacidad de al menos aproximadamente 20 MPa, preferiblemente de 20 a 60 MPa, siendo más preferible de 20 a 50 MPa.

5

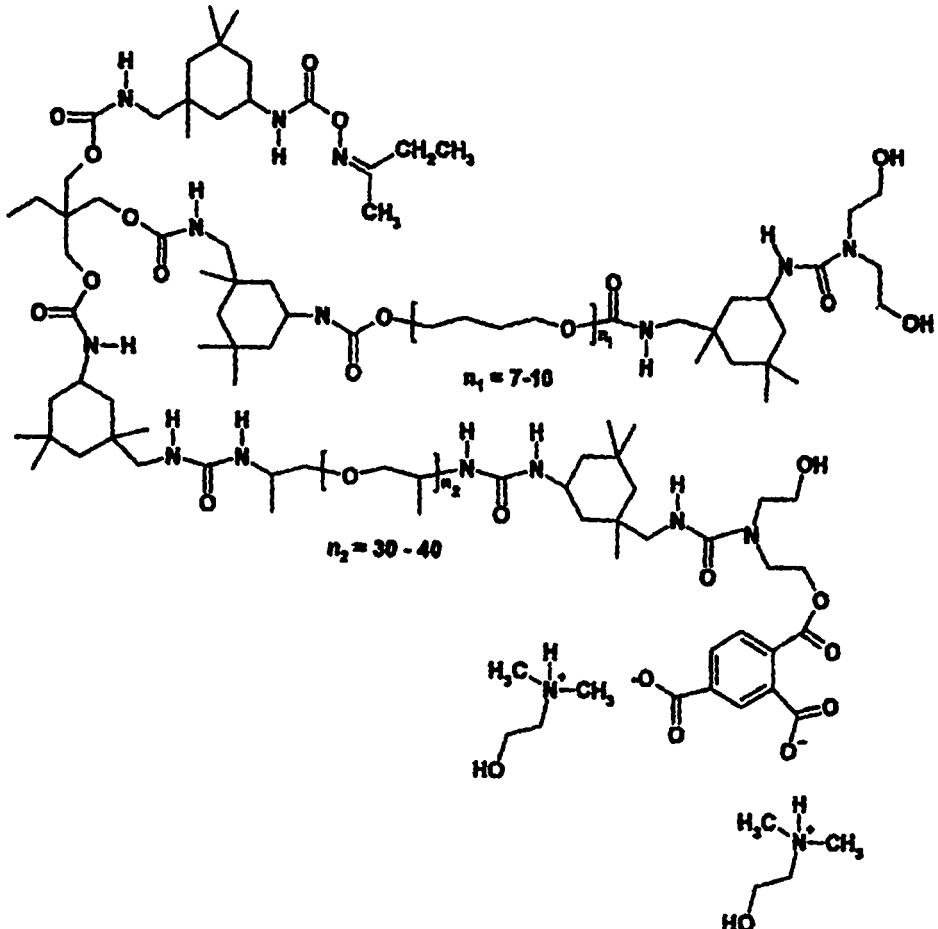
A continuación, se expone un ejemplo no limitativo de la química de reacción de un modo de realización de la invención un material de poliuretano de la presente invención.



5

↓
Dimetil etanol amina

10



20

25

30

35

40

45

El material del poliuretano es útil para formar composiciones en polvo, líquidas y suspensiones de polvos. Preferiblemente, el material de poliuretano está presente en una composición acuosa.

50

El material de poliuretano de la presente invención puede estar presente en una composición en forma de una dispersión acuosa. El término "dispersión" es un sistema resinoso en dos fases transparente, transparente, translúcido u opaco en el que la resina está en la fase dispersada y el agua está en la fase continua. El tamaño de partícula medio de la fase resina es generalmente menos de 1,0 micrómetros, normalmente menos de 0,5 micrómetros, preferiblemente, menos de 0,2 micrómetros.

55

Generalmente, la concentración de la fase resina en el medio acuoso oscila entre 10 y 60 por ciento, normalmente entre 40 y 55 por ciento, preferiblemente entre 43 y 55 por ciento en peso en función del peso total de la dispersión acuosa.

60

La composición puede comprender además otros materiales de formación de película termoestables, como por ejemplo poliuretanos que son químicamente diferentes de los explicados, acrílicos, poliésteres y materiales con función epoxi.

65

Entre los materiales de formación de película de poliuretano adecuados se incluyen los productos de reacción de polialcoholes poliméricos como poliéster polialcoholes o polialcoholes acrílicos con un poliisocianato, como por ejemplo los que se han explicado anteriormente. Entre los polímeros acrílicos adecuados se incluyen polímeros de ácido acrílico, ácido metacrílico y ésteres de alquilo de los mismos. Otros materiales de formación de película útiles y otros componentes para la imprimación se describen en las patentes EE.UU. N° 4.971.837; 5.492.731 y 5.262.464. La cantidad de material de formación de película en la composición puede oscilar entre 30 y 100 por ciento en peso, preferiblemente entre 40 y 60 por ciento en peso en función del peso total de los sólidos de resina de la composición.

ES 2 283 434 T3

Para conseguir una resistencia al descascarillado y una durabilidad óptimas, el material de poliuretano es curable o termoestable. Preferiblemente, el material de poliuretano es auto-reticulable, si bien se pueden utilizar agentes de reticulación externos, como isocianatos bloqueados con oximas, como metil etil cetoxima, o aminoplastos. Otros agentes de reticulación externos útiles incluyen poliisocianatos como los que se han descrito antes.

5 El poliisocianato puede estar totalmente rematado esencialmente con grupos isocianato que no están libres y presente como un componente separado o puede estar parcialmente rematado y en reacción con grupos hidroxilo o amina en la cadena principal del poliuretano. Entre los ejemplos de poliisocianatos y agentes de remate adecuados se incluyen los descritos en la patente EE.UU. Nº 3.947.339.

10 Cuando el agente de reticulación contiene grupos isocianato libres, la composición de formación de película es preferiblemente una composición de dos paquetes (un paquete que comprende el agente de reticulación y otro que comprende el polímero con función hidroxilo) con el fin de mantener la estabilidad en almacenamiento. En la patente EE.UU. Nº 3.984.299 se describen poliisocianatos totalmente rematados.

15 El poliisocianato puede ser un poliisocianato alifático, cicloalifático o aromático o una mezcla de ellos. Son preferibles los diisocianatos, si bien se pueden utilizar poliisocianatos superiores en lugar de o en combinación con los diisocianatos. Son preferibles los poliisocianatos alifáticos o cicloalifáticos.

20 Entre los ejemplos de diisocianatos alifáticos adecuados se incluyen diisocianatos alifáticos de cadena lineal como diisocianato de 1,4-tetrametileno y diisocianato de 1,6-hexametileno. Asimismo, pueden emplearse diisocianatos cicloalifáticos. Entre los ejemplos se incluyen diisocianato de isoforona y 4,4'-metilen-bis(isocianato de ciclohexileno). Entre los ejemplos de diisocianatos aromáticos adecuados se incluyen diisocianato de p-fenileno, difenilmetano-4,4'-diisocianato y diisocianato de 2,4- ó 2,6-tolueno. Entre los ejemplos de poliisocianatos superiores adecuados se incluyen trifenilmetano-4,4',4"-trisiocianato, triisocianato de 1,2,4-benceno e isocianato de polimetilen polifenilo. También son adecuados biurets e isocianuratos de diisocianatos, incluyendo mezclas de ellos como por ejemplo el isocianurato de diisocianato de hexametileno, el biuret de diisocianato de hexametileno y el isocianurato de diisocianato de isoforona.

30 También se pueden utilizar prepolímeros de isocianato como por ejemplo los productos de reacción de poliisocianatos con polialcoholes como neopentil glicol y trimetilol propano o con polialcoholes poliméricos como policaprolactona dialcoholes y trialcoholes (relación equivalente NCO/OH superior a uno).

35 Se puede utilizar cualquier compuesto fenólico o monoalcohol de alquilo alifático, cicloalifático o aromático adecuado, como agente de remate para el agente de reticulación de poliisocianato rematado en la composición de la presente invención incluyendo, por ejemplo, alcoholes alifáticos inferiores como metanol, etanol y n-butanol; alcoholes cicloalifáticos como ciclohexanol; alcoholes alquil aromáticos como fenil carbinol y metil fenil carbinol; y compuestos fenólicos como el propio fenol y fenoles sustituidos no afectando los sustituyentes a las operaciones de recubrimiento, como cresol y nitrofenol. También se pueden utilizar éteres glicólicos como agentes de remate. Entre 40 los éteres glicólicos adecuados se incluyen éter butílico de etilen glicol, éter butílico de dietilen glicol, éter metílico de etilen glicol y éter metílico de propilen glicol.

45 Otros agentes de remate adecuados incluyen oximas como metil etil cetoxima (preferible), oxima de acetaona y ciclohexanona oxima, lactamas como epsilon-caprolactama y aminas como dibutil amina.

50 El agente de reticulación puede estar presente en las composiciones termoestables de la presente invención en una cantidad de al menos 1 por ciento en peso, preferiblemente, al menos 15 por ciento en peso, en función del peso total de los sólidos de resina de la composición y el material con función hidroxilo presentes. El agente de reticulación está presente típicamente también en la composición en una cantidad de menos de 60 por ciento en peso, preferiblemente menos de 50 por ciento en peso, más preferiblemente menos de 40 por ciento en peso, en función del peso total de los sólidos de resina de la composición. La cantidad de agente de reticulación presente en la composición termoestable de la presente invención puede oscilar entre cualquier combinación de estos valores, incluyendo los citados.

55 La relación equivalente de grupos hidroxilo en el polímero a grupos funcionales reactivos en el agente de reticulación se encuentra típicamente en el intervalo de 1:0,5 a 1,5, preferiblemente de 1,0 a 1,5.

60 Los aminoplastos se obtienen a partir de la reacción de formaldehído con una amina o amida. Las aminas o amidas más comunes son melamina, urea, o benzoguanamina, y son preferibles. Sin embargo, se pueden utilizar condensados con otras aminas o amidas, por ejemplo, condensados de aldehído de glucourilo, que dan un producto cristalino de fusión alta que es útil en recubrimientos en polvo. Si bien el aldehído utilizado es con la mayor frecuencia formaldehído, se pueden utilizar otros aldehídos como acetaldehído, crotonaldehído y benzaldehído.

65 El aminoplástico contiene grupos metilol y, preferiblemente, al menos una porción de estos grupos está eterificada con un alcohol para modificar su respuesta al curado. Se puede emplear cualquier alcohol monohidroxílico para este propósito, incluyendo metanol, etanol, butanol, isobutanol y hexanol.

Preferiblemente, los aminoplastos que se utilizan son condensados de melamina-, urea-, glucourilo o benzoguanamina-formaldehido eterificados con un alcohol que contiene de uno a cuatro átomos de carbono.

ES 2 283 434 T3

El aminoplasto puede estar presente en la composición en cantidades comprendidas entre 5 y 60, preferiblemente entre 15 y 50 por ciento en peso en función del peso total de los sólidos de resina.

- La composición termoestable puede contener también catalizadores para acelerar el curado del agente de reticulación con grupos reactivos en el polímero(s). Entre los catalizadores adecuados para el curado de aminoplasto se incluyen ácidos como fosfatos ácidos y ácido sulfónico o un ácido sulfónico sustituido. Entre los ejemplos se incluyen ácido dodecilbenceno sulfónico, ácido paratoluen sulfónico y similares. Entre los catalizadores adecuados para el curado de isocianato se incluyen compuestos de órganoestaño como óxido de dibutilestaño, óxido de dioctil estaño, dilaurato de dibutilestaño y similares. El catalizador está presente normalmente en una cantidad comprendida entre 0,05 y 5,0 por ciento en peso, preferiblemente de 0,08 a 2,0 por ciento en peso, en función del peso total de los sólidos de resina de la composición termoestable.

Pueden estar presentes otros ingredientes como pigmentos y cargas en la composición de poliuretano. Entre los pigmentos útiles se incluyen pigmentos de ocultación como dióxido de titanio, óxido de zinc, óxido de antimonio, etc., y pigmentos opacificantes de UV orgánicos e inorgánicos como óxido de hierro, óxido de hierro rojo o amarillo transparente, negro de carbono y azul de ftanocianina. Entre las cargas útiles se incluyen sulfato de bario, silicato de magnesio, carbonato de calcio y sílice. Pueden estar presentes cargas y pigmentos en cantidades de hasta 60 partes en peso o menos por cada 100 partes en peso del total de sólidos de la composición.

- Otros ingredientes opcionales incluyen anti-oxidantes, agentes de absorción de UV, estabilizantes de luz de amina impidiada, como por ejemplo fenoles impididos, benzofenonas, benzotriazoles, triazoles, triazinas, benzoatos, compuestos de piperidinilo y mezclas de ellos. Estos ingredientes se añaden típicamente en cantidades de aproximadamente 2 por ciento en peso en función del peso total de los sólidos de resina de la composición. Otros ingredientesopcionales incluyen co-disolventes, auxiliares de coalescencia, desespumantes, plastificantes, espesantes asociativos y bactericidas.

Pueden recubrirse con las composiciones electrodepositables los sustratos más electroconductores, sobre todo sustratos metálicos, como acero, zinc, aluminio, cobre o magnesio y metales galvanizados, como aceros galvanizados, ya sean galvanizados por inmersión en caliente o electrogalvanizados o a través de otro método de galvanizado. Son preferibles los sustratos de acero. Es habitual tratar previamente el sustrato con un recubrimiento de conversión de fosfato, normalmente un recubrimiento de conversión de fosfato de zinc, seguido de un enjuague que sella el recubrimiento de conversión. Los tratamientos previos son muy conocidos entre las personas especializadas en la técnica. Entre los ejemplos de composiciones de pretratamiento adecuadas se incluyen los descritos en las patentes EE.UU. 4.793.867 y 5.588.989.

En un modo de realización preferible, la composición de recubrimiento puede depositarse sobre un sustrato o sobre un recubrimiento ya existente por medios no electroforéticos como aplicación por aspersión, que se describirá con más detalle más adelante.

Se contempla que, dependiendo de la aplicación y el uso deseados, se pueden incorporar las composiciones de poliuretano de la presente invención en cualquier composición de recubrimiento líquida, composición de recubrimiento en polvo o composición de recubrimiento en suspensión espesa acuosa. Tal como se describe más adelante, el porcentaje en sólidos del material de poliuretano presente en la composición de recubrimiento y el espesor de la composición de poliuretano cuando se aplica al sustrato puede variar según factores como el recubrimiento en concreto en el que se utiliza el material de poliuretano de la presente invención, es decir, si el material de poliuretano se utiliza como la imprimación, la capa base, la capa transparente, la capa superior o combinaciones de ellos, o composición de monocapa; y el tipo de sustrato y el uso pretendido del sustrato, es decir, el entorno en el que se coloca el sustrato y la naturaleza de los materiales de contacto.

Por otra parte, se contempla que la composición de material de poliuretano de la presente invención puede incorporarse en una o más composiciones de recubrimiento para formar un recubrimiento compuesto de varios componentes para su aplicación sobre un sustrato. Por ejemplo, en un modo de realización de la presente invención, la presente invención puede consistir en recubrimiento compuesto de varios componentes que comprende una imprimación depositada a partir de una composición de recubrimiento de imprimación y una capa superior aplicada sobre al menos una porción de la imprimación en la que se deposita la capa superior, comprendiendo al menos una de ellas, es decir la composición de la imprimación y la composición de la capa superior, el material de poliuretano de la presente invención. En otro modo de realización de la presente invención, la presente invención puede consistir en un recubrimiento compuesto de varios componentes que comprende una capa base depositada a partir de una composición de recubrimiento pigmentada y una capa transparente aplicada sobre al menos una porción de la capa base, depositándose la capa transparente a partir de una composición de recubrimiento transparente, comprendiendo al menos una de ellas, es decir la composición de la capa base y la composición del recubrimiento transparente, el material de poliuretano de la presente invención.

La composición de la presente invención puede aplicarse sobre la superficie del sustrato y sobre la capa subyacente polimérica a través de cualquiera de los procesos de recubrimiento adecuados conocidos entre los especialistas en la técnica, como por ejemplo, recubrimiento por inmersión, recubrimiento con rodillos directos, recubrimiento con rodillos inversos, recubrimiento de cortina, recubrimiento por aspersión, recubrimiento con brocha, recubrimiento por aspersión electrostática y combinaciones de los mismos. El método y el aparato de aplicación de la composición

ES 2 283 434 T3

de recubrimiento sobre el sustrato se determina en parte según la configuración y tipo de material de sustrato. En conexión con esto, se pueden aplicar los recubrimientos de la presente invención sobre sustratos metálicos o plásticos a través de estos métodos de aplicación. Cuando se aplican sobre un sustrato plástico, las composiciones de la presente invención se curan al menos parcialmente a una temperatura por debajo de la temperatura de deformación térmica de los plásticos.

Por ejemplo, la composición de poliuretano empleada en un material compuesto de imprimación/capa superior en una aplicación húmedo sobre húmedo. En este ejemplo, se puede incorporar el material de poliuretano en la imprimación o la capa superior, o en ambas. Se proporciona el siguiente ejemplo con fines ilustrativos únicamente, ya que las personas especializadas en la técnica reconocerán que la composición que contiene material de poliuretano puede, aunque no es necesario, aplicarse en una aplicación húmedo sobre húmedo, y que se pueden emplear otros métodos y recubrimientos, como recubrimientos en polvo.

Se forma un recubrimiento sin curar sustancialmente de la composición de recubrimiento de imprimación sobre la superficie del sustrato durante la aplicación de la composición del recubrimiento de imprimación al sustrato. En un modo de realización preferible, se trata previamente la superficie del sustrato tal como se ha explicado antes y se electrorrecubre con 20 a 50 micrómetros de recubrimiento de electrodepósito, que se distribuye en el comercio por PPG Industries, Inc. Otros recubrimientos electrodepositables adecuados incluyen los descritos en las patentes EE.UU. Nº 4.891.111; 4.933.056 y 5.760.107.

La composición de la imprimación puede ser un recubrimiento de soporte acuoso o un recubrimiento de soporte de disolvente para aplicación húmedo sobre húmedo, según se deseé, pero es preferible un recubrimiento de soporte acuoso. La composición de recubrimiento de imprimación puede contener el material de poliuretano de la presente invención o puede ser una composición de recubrimiento de imprimación convencional tal como se describe por ejemplo en las patentes EE.UU. Nº 5.126.393; 5.280.067; 5.297.665; 5.589.228 y 5.905.132. Cuando la composición de imprimación contiene el material de poliuretano de la presente invención, el porcentaje en sólidos del poliuretano en la composición de imprimación puede oscilar entre 5 y 100 por ciento, típicamente entre 20 y 100 por ciento en peso en función del peso total de los sólidos de resina de la composición de imprimación.

La composición de imprimación se puede aplicar sobre la superficie del sustrato a través de cualquier proceso de recubrimiento adecuado conocido entre las personas especializadas en la técnica, como por ejemplo recubrimiento por inmersión, recubrimiento con rodillos directos, recubrimiento con rodillos inversos, recubrimiento de cortina, recubrimiento por aspersión, recubrimiento con brocha, recubrimiento por aspersión electrostática y combinaciones de ellos.

Se forma un recubrimiento de imprimación sin curar sustancialmente durante la aplicación de la imprimación. Tal como se utiliza aquí recubrimiento "sustancialmente sin curar" significa que la composición de recubrimiento, tras la aplicación sobre la superficie del sustrato, forma una película o recubrimiento que no está reticulada sustancialmente, es decir, no se calienta a una temperatura suficiente como para inducir a una reticulación significativa y no se produce sustancialmente ninguna reacción química entre la dispersión termoestable y el material de reticulación.

Durante la aplicación de la composición de recubrimiento de imprimación sobre el sustrato, la humedad relativa ambiental puede oscilar generalmente entre 30 y 90 por ciento, preferiblemente entre 60 por ciento y 80 por ciento.

Tras la aplicación de la composición de recubrimiento de imprimación acuosa sobre el sustrato, el recubrimiento de imprimación puede secarse al menos parcialmente por evaporación del agua y el disolvente (si está presente) de la superficie de la película por secado al aire, a temperatura ambiente (aproximadamente 25°C) o a una temperatura elevada, durante un período de tiempo suficiente para secar la película sin reticular significativamente los componentes del recubrimiento de imprimación. El calentamiento se realiza preferiblemente solamente durante un breve período de tiempo, suficiente para asegurar que la composición de la capa superior se puede aplicar sobre el recubrimiento de imprimación esencialmente sin disolver el recubrimiento de imprimación. Las condiciones de secado adecuadas dependerán de los componentes del recubrimiento de imprimación y de la humedad ambiental, si bien, en general, un tiempo de secado de 1 a 5 minutos, a una temperatura de 20°C a 121°C (80°F a 250°F) será adecuado para asegurar que es mínimo el mezclado del recubrimiento de imprimación y la composición de la capa superior. Preferiblemente, la temperatura de secado oscila entre 20°C y 80°C, más preferiblemente entre 20°C y 50°C. Asimismo, se pueden aplicar múltiples composiciones de recubrimiento de imprimación para desarrollar el aspecto óptimo. Normalmente, entre las capas, se acondiciona la capa aplicada previamente; es decir, se expone a condiciones ambientales durante 1 a 20 minutos.

Típicamente, el espesor del recubrimiento de imprimación después del secado final y el curado del recubrimiento compuesto de varias capas oscila entre 10 y 50 micrómetros (0,4 a 2 mils), preferiblemente entre 25 y 38 micrómetros (1,0 a 1,5 mils).

Se aplica una composición de capa superior sobre al menos una porción de una superficie del recubrimiento de imprimación en una aplicación húmedo sobre húmedo sin curar sustancialmente el recubrimiento de imprimación. La composición de la capa superior puede contener el material de poliuretano de la presente invención o puede consistir en un recubrimiento de capa superior convencional tal como se describe, por ejemplo, en las patentes EE.UU. Nº 4.403.003; 4.978.708; 5.071.904; 5.368.944; 5.739.194; 5.667.847 y 6.093.497. Otras composiciones adecuadas son

ES 2 283 434 T3

las formulaciones que distribuye en el comercio PPG Industries Inc. con la marca comercial HWB y DWB. Cuando la composición de la capa superior contiene el material de poliuretano de la presente invención, el porcentaje en sólidos del poliuretano en la composición de la capa superior puede oscilar entre 5 y 100 por ciento, típicamente entre 50 y 95 por ciento en peso en función del peso total de los sólidos de resina de la composición de la capa superior.

5 La composición de la capa superior puede consistir en un recubrimiento de soporte acuoso o un recubrimiento de soporte de disolvente para aplicación húmedo sobre húmedo, según se desee, pero preferiblemente es un recubrimiento de soporte acuoso. La capa superior puede ser una monocapa o consistir en un sistema que incorpora una capa base más una capa transparente, lo que es preferible.

10 10 El siguiente ejemplo sirve para ilustrar el material de poliuretano empleado en un material compuesto de capa base/capa transparente en una aplicación húmedo sobre húmedo. Tal como se ha explicado anteriormente, se proporciona el siguiente ejemplo con fines ilustrativos únicamente, ya que las personas especializadas en este campo podrán reconocer que la composición de poliuretano puede, si bien no es necesario, aplicarse en una aplicación húmedo sobre húmedo, y que se pueden emplear otros métodos de recubrimiento y otros recubrimientos, como por ejemplo recubrimientos en polvo.

20 25 Se forma un recubrimiento sustancialmente sin curar de la composición de la capa base sobre el sustrato durante la aplicación de la composición de la capa base sobre el sustrato. La composición de la capa base puede contener el material de poliuretano de la presente invención o puede consistir en una composición de capa base convencional, tal como se ha descrito anteriormente. Cuando la composición de la capa base contiene el material de poliuretano de la presente invención, el porcentaje en sólidos del poliuretano en la composición de imprimación puede oscilar entre 5 y 100, y es típicamente de 40 a 80 por ciento en peso, en función del peso total de los sólidos de resina de la composición de la capa base. Preferiblemente, la composición de la capa base es un recubrimiento reticulable que comprende al menos un material de formación de película termoestable y al menos un material de reticulación, si bien se pueden emplear materiales de formación de película termoplásticos, como por ejemplo poliolefinas. La composición de la capa base preferible se expone más adelante en el ejemplo 10. Otras capas base adecuadas que se pueden emplear en la presente invención son las descritas en la patente EE.UU. Nº 5.071.904.

30 35 En la patente EE.UU. Nº 4.220.679, en la columna 2, línea 24 a columna 4, línea 40 y en la patente EE.UU. Nº 5.196.485, en la columna 11, línea 7 a columna 13 línea 22 se describen aglutinantes resinosos adecuados para las capas base a base de disolvente orgánico. En la patente Nº 4.403.003 se describen recubrimientos base de soporte acuoso adecuados para materiales compuestos color más transparente, pudiéndose utilizar las composiciones resinosas utilizadas para preparar dichas capas base en la presente invención. Asimismo, se pueden utilizar poliuretanos de soporte acuoso como los preparados de acuerdo con la patente EE.UU. Nº 4.147.679 como aglutinante resinoso en la capa base. Asimismo, se pueden utilizar como capa base los recubrimientos de soporte acuoso como los descritos en la patente EE.UU. Nº 5.071.904. Otros materiales de formación de película útiles para la composición de recubrimiento de capa base incluyen polímeros hidrófobos y/o el producto de reacción (a) que se ha indicado anteriormente. Otros componentes de la composición de la capa base pueden incluir materiales de reticulación e ingredientes adicionales como los pigmentos indicados anteriormente. Entre los pigmentos metálicos útiles se incluyen laminillas de aluminio, laminillas de bronce, mica revestida, laminillas de níquel, laminillas de estaño, laminillas de plata, laminillas de cobre y combinaciones de ellos. Otros pigmentos adecuados incluyen mica, óxidos de hierro, óxidos de plomo, negro de carbono, dióxido de titanio y talco. La relación específica de pigmento a aglutinante puede variar enormemente siempre y cuando proporcione la ocultación en el grosor de película deseado y los sólidos de aplicación necesarios.

40 45 50 La composición de la capa base puede aplicarse sobre la superficie del sustrato a través de cualquier proceso de recubrimiento adecuado conocido entre las personas especializadas en la técnica, como por ejemplo, recubrimiento por inmersión, recubrimiento con rodillos directos, recubrimiento de cortina, recubrimiento por aspersión, recubrimiento con brocha, recubrimiento por aspersión electrostática y combinaciones de ellos. Durante la aplicación de la composición de capa base sobre el sustrato, la humedad relativa ambiental puede oscilar por lo general entre 30 y 90 por ciento, preferiblemente entre 60 por ciento y 80 por ciento.

55 Se forma una capa base sustancialmente sin curar durante la aplicación de la capa base. Típicamente, el grosor del recubrimiento base tras el curado del sustrato que tiene el recubrimiento compuesto de varias capas oscila entre de 10 y 50 micrómetros (de 0,4 a 2,0 mils), preferiblemente entre 12 y 30 micrómetros (de 0,5 a 1,2 mils). Puede producirse cierto desplazamiento de los materiales de recubrimiento entre las capas de recubrimiento, preferiblemente menos de 20 por ciento en peso.

60 Tras la aplicación de la composición de la capa base sobre el sustrato, la capa base puede secarse al menos parcialmente por evaporación del agua y/o disolvente desde la superficie de la película por secado al aire, a temperatura ambiente (aproximadamente 25°C) o a una temperatura elevada, durante un período de tiempo suficiente para secar la película, pero sin reticular significativamente los componentes de la composición de capa base. El calentamiento se lleva a cabo preferiblemente únicamente durante un breve período de tiempo suficiente para asegurar que se puede aplicar una composición de recubrimiento transparente sobre el recubrimiento de la capa base esencialmente sin disolver el recubrimiento de la capa base. Las condiciones de secado adecuadas dependen de los componentes de la composición de la capa base y de la humedad ambiente, si bien generalmente, las condiciones de secado son similares a las que se han explicado anteriormente en relación con el recubrimiento de imprimación. Asimismo, se pueden aplicar varias composiciones de recubrimiento de capa base para desarrollar el aspecto óptimo. Normalmente, entre las

ES 2 283 434 T3

capas, se acondiciona la capa que se ha aplicado anteriormente, es decir, se expone a condiciones ambientales durante 1 a 20 minutos.

A continuación, se aplica una composición de recubrimiento transparente sobre al menos una porción de la capa base sin curar sustancialmente el recubrimiento de la capa base para formar un recubrimiento compuesto capa base/capa transparente sustancialmente sin curar encima. Cuando la composición de recubrimiento transparente contiene el material de poliuretano de la presente invención, el porcentaje en sólidos del poliuretano en la composición de recubrimiento transparente puede oscilar entre 5 y 100, y es típicamente de 50 a 95 por ciento en peso. Se puede aplicar la composición de recubrimiento transparente sobre la superficie del recubrimiento de la capa base a través de cualquiera de los procesos de recubrimiento que se han explicado antes para la aplicación de la composición de la capa base.

La composición de la capa transparente puede consistir en un recubrimiento de soporte acuoso o un recubrimiento de soporte de disolvente para aplicación húmedo sobre húmedo, según se desee. Cuando la composición de la capa transparente contiene el material de poliuretano de la presente invención, preferiblemente, la composición de la capa transparente es un recubrimiento de soporte acuoso. Preferiblemente, la composición del recubrimiento transparente es un recubrimiento reticulable que comprende al menos un material de formación de película termoestable y al menos un material de reticulación, si bien se pueden utilizar materiales de formación de película termoplásticos, como poliolefinas. En la patente EE.UU. Nº 5.098.947 se describen capas transparentes de soporte acuoso convencionales adecuadas, basadas en resinas acrílicas hidrosolubles. En las patentes EE.UU. Nº 5.196.485 y 5.814.410 se describen capas transparentes de soporte de disolvente útiles, que incluyen agentes de curado de políacido y poliepóxidos. (En la patente EE.UU. Nº 5.663.240 se describen capas transparentes en polvo convencionales adecuadas, que incluyen copolímeros acrílicos con función epoxi y agentes de reticulación de ácido policarboxílico). La composición de recubrimiento transparente puede incluir materiales de reticulación e ingredientes adicionales como los que se han descrito antes, pero no pigmentos.

Durante la aplicación de la composición de recubrimiento transparente sobre el sustrato, la humedad relativa ambiental puede oscilar entre 30 y 90 por ciento, preferiblemente entre 60 por ciento y 80 por ciento.

Tras la aplicación de la composición de recubrimiento transparente sobre el sustrato, el recubrimiento compuesto puede secarse al menos parcialmente por evaporación del agua y/o disolvente desde la superficie de la película y por secado a temperatura ambiente (aproximadamente 25°C) o a una temperatura elevada durante un período de tiempo suficiente para secar la película. Preferiblemente, se seca la composición de recubrimiento transparente a una temperatura y durante un período de tiempo suficientes para reticular los componentes reticulables del recubrimiento compuesto. Las condiciones de secado adecuadas dependen de los componentes de la composición de recubrimiento transparente y de la humedad ambiental, si bien generalmente, las condiciones de secado son similares a las que se han explicado antes en relación con el recubrimiento de imprimación. Por otra parte, se pueden aplicar varias composiciones de recubrimiento transparente para desarrollar un aspecto óptimo. Normalmente, entre las capas, se acondiciona la capa que se ha aplicado previamente; es decir, se expone a condiciones ambientales durante 1 a 20 minutos.

Se forma un recubrimiento sustancialmente sin curar del material compuesto de capa transparente/capa base o el material compuesto de capa superior/imprimación sobre la superficie del sustrato durante la aplicación. Típicamente, el grosor del recubrimiento tras el curado del recubrimiento compuesto de capa base/capa transparente de varias capas sobre el sustrato oscila entre 15 y 100 micrómetros (0,5 a 4 mils), preferiblemente de 30 a 75 micrómetros (de 1,2 a 3 mils).

Tras la aplicación del recubrimiento transparente o la composición del recubrimiento superior, se calienta el sustrato revestido con el recubrimiento compuesto para curar las películas de recubrimiento o estratos. En la operación de curado, se evaporan el agua y/o los disolventes desde la superficie del recubrimiento compuesto y se reticulan los materiales de formación de película de las películas de recubrimiento. La operación de calentamiento o curado se lleva a cabo normalmente a una temperatura comprendida dentro del intervalo de 71°C a 177°C (160°F a 350°F) si bien, si es necesario, se pueden emplear temperaturas más bajas o más altas según sea necesario para activar los mecanismos de reticulación. El grosor del recubrimiento compuesto secado o reticulado es generalmente de 5 a 125 micrómetros (de 0,2 a 5 mils), preferiblemente de 10 a 75 micrómetros (de 0,4 a 3 mils).

En un modo de realización, las composiciones que incluyen el material de poliuretano de la presente invención pueden utilizarse para el recubrimiento de electrodepósito. Dichas composiciones pueden incluir un pigmento electroconductor para hacer el recubrimiento resultante electroconductor tras el curado. Entre los pigmentos electroconductores adecuados se incluyen pigmentos de negro de carbono conductores de la electricidad. Generalmente, los negros de carbono pueden consistir en uno o una mezcla de negros de carbono que abarcan desde los que se conocen como negros de carbono conductores superiores, es decir, aquellos con un área superficial BET superior a 500 m²/gramos y un índice de adsorción DBP (determinado con arreglo a ASTM D2414-93) de 200 a 600 ml/100 g, hasta los que tienen índices DBP inferiores del orden de 30 a 120 ml/100 gramos, como por ejemplo los que tienen índices DBP de 40 a 80 ml/100 gramos.

Entre los ejemplos de negros de carbono comerciales se incluyen Cabot Monarch™ 1300, Cabot XC-72R, Perlas negras 2000 y Vulcan XC72 distribuidos por Cabot Corporation; Acheson Electrodag™ 230 distribuido por Acheson Colloids Co.; Columbian Raben™ 3500 distribuido por Columbian Carbon Co.; y Printex™ XE 2, Printex 200, Printex

ES 2 283 434 T3

L y Printex L6 distribuido por DeGussa Corporation, Pigments Group. En la patente EE.UU. N° 5.733.962 se describen también negros de carbono adecuados.

- Asimismo, se pueden utilizar pigmentos de sílice conductores de la electricidad. Entre los ejemplos se incluyen 5 “Aerosil 200” distribuido por Japan Aerosil Co., Ltd. y “Syloid 161”, “Syloid 244”, “Syloid 308”, “Syloid 404” y “Syloid 978” fabricado por Fuji Davison Co., Ltd. Se pueden utilizar mezclas de diferentes pigmentos electroconductores.

La cantidad de pigmento electroconductor en la composición puede variar dependiendo del tipo específico de 10 pigmento que se utilice, si bien el nivel ha de ser efectivo para proporcionar un recubrimiento electrodepositado con una conductividad superior o igual a 10^{-12} ohmos/cm. Dicho de otra forma, el recubrimiento electrodepósito debería tener una resistividad inferior o igual a 10^{12} ohms-cm, preferiblemente una resistencia inferior o igual a 10^8 ohms a construcciones de película o espesores de película típicos para recubrimientos electrodepositados. Este nivel es necesario para que tras el curado o curado parcial el recubrimiento se haga electroconductor. Preferiblemente, 15 el curado se realiza por calentamiento a una temperatura de al menos 120°C (248°F). Típicamente, el contenido en pigmento electroconductor en la composición electrodeposable está comprendido entre 5 y 25 por ciento en peso en función del total de sólidos de la composición de electrodepósito.

En el proceso de aplicación del recubrimiento eléctricamente conductor, se pone en contacto la dispersión acuosa 20 de la composición electrodeposable con un ánodo y cátodo conductor de la electricidad. Tras el paso de una corriente eléctrica entre el ánodo y el cátodo, se depositará una película adherente de la composición electrodeposable de una manera sustancialmente continua sobre el ánodo o el cátodo dependiendo de si la composición es electrodeposable aniónica o catiónicamente. Normalmente, se lleva a cabo el electrodepósito a un voltaje constante en el intervalo de 25 aproximadamente 1 voltio a varios miles de voltios, típicamente entre 50 y 500 voltios. La densidad de corriente está comprendida normalmente entre aproximadamente 10,8 y 161,5 amperios por metro cuadrado (1,0 amperios y 15 amperios por pie cuadrado).

Por otra parte, se puede aplicar un segundo recubrimiento electrodeposable que puede, si bien no necesariamente, 30 contener el material de poliuretano de la presente invención, sobre el primer recubrimiento de electrodepósito que se ha descrito anteriormente, en las condiciones de proceso que se han descrito aquí con el fin de proporcionar un recubrimiento de electrodepósito de varias capas.

Tras el electrodepósito, el recubrimiento se cura al menos parcialmente, típicamente por calentamiento. Las temperaturas oscilan generalmente entre aproximadamente 93°C y aproximadamente 204°C (aproximadamente 200°F y 35 aproximadamente 400°C), preferiblemente entre aproximadamente 121°C y aproximadamente 177°C (aproximadamente 250°F y aproximadamente 350°C) durante un período de tiempo comprendido entre 10 y 60 minutos. El grosor de la película resultante es normalmente de aproximadamente 10 a 50 micrómetros.

El calentamiento u horneado del recubrimiento electrodeposable se puede realizar a través de medios de radiación 40 de infrarrojo (“IR”). Generalmente, existen tres categorías de IR. Estas categorías son IR próxima (longitud de onda corta) que tiene una longitud de onda pico de 0,75 a 2,5 micrómetros (“u”) (750 a 2500 nanómetros); IR intermedia (longitud de onda media) que tiene una longitud de onda pico de 2,5 a 4 u (2500 a 400 nanómetros) e IR lejana (longitud de onda larga) que tiene una longitud de onda pico de 4 a 1000 u (4000 a 100.000 nanómetros). Se puede seleccionar cualquiera de estas categorías de IR o una combinación de ellas para el calentamiento para curar al menos parcialmente el recubrimiento.

45 El curado se puede llevar a cabo de una manera selectiva. Se calienta selectivamente al menos un área predeterminada de la primera composición de recubrimiento electrodeposada por IR, por ejemplo, las superficies exteriores de una carrocería de automóvil, siendo dicha área predeterminada la que va a ser recubierta con la segunda composición de recubrimiento electrodeposable. Las superficies interiores del sustrato electrorrecubierto no se exponen a IR y, como resultado, no se cura el primer recubrimiento de electrocapa sobre las superficies interiores y no se hace electroconductor. Por lo tanto, el depósito de la segunda capa de recubrimiento electrodeposable se realiza solamente sobre las superficies exteriores que son eléctricamente conductoras. Con este tratamiento, los sustratos, como por ejemplo una carrocería de automóvil, tienen el primer recubrimiento electrodeposable conductor curado sobre la superficie exterior y el primer recubrimiento electrodeposable no curado no conductor en las superficies interiores. Tras 50 la aplicación del segundo recubrimiento electrodeposable y el curado de ambos recubrimientos electrodepositados, la superficie exterior de la carrocería del automóvil tendrá tanto el primero como el segundo recubrimiento electrodeposable y una buena resistencia a la corrosión y al descascarillado donde es más necesario. La superficie interior tendrá solamente el primer recubrimiento electrodeposable y resistencia a la corrosión pero no resistencia al descascarillado. Dado que las superficies interiores no se expondrán a la gravilla de la carretera, no es necesaria la resistencia al 55 descascarillado.

Cuando se utiliza calentamiento por IR con formas complejas, como son las carrocerías de los automóviles, es 60 preferible secar el sustrato revestido con la primera composición de recubrimiento electrodeposable durante 2 a 20 minutos, en un horno convencional, como por ejemplo un horno por convección, eléctrico o de encendido por gas, antes de la exposición del sustrato electrorrecubierto a IR. La etapa de secado puede realizarse a una temperatura suficiente para eliminar el agua pero insuficiente para curar el recubrimiento de manera que se haga conductor. Generalmente, la temperatura es menos de 120°C.

ES 2 283 434 T3

El calentamiento por IR se puede llevar a cabo durante un período comprendido entre 10 segundos a 2 horas, normalmente de 5 a 20 minutos. El intervalo de temperaturas puede ser superior a 120°C a 220°C (248°F a 428°F), preferiblemente de 130°C a 190°C (266°F a 374°F).

5 Las dispersiones de poliuretano aniónicas o catiónicas acuosas se electrodepositan típicamente sobre el recubrimiento electroconductor a partir de un baño de electrodepósito que tiene un contenido en sólidos de 5 a 50 por ciento en peso. La temperatura del baño es normalmente de 15°C a 35°C. El voltaje es el comprendido entre 100 y 400 V (voltaje de carga) utilizando el sustrato con el recubrimiento electroconductor como cátodo en el caso del poliuretano catiónico o como ánodo en el caso del poliuretano aniónico. El grosor de película del recubrimiento electrodepositado 10 no se restringe de manera particular y puede variar en gran medida dependiendo de la aplicación del producto acabado, etc. No obstante, el grosor está comprendido normalmente entre 3 y 70 micrómetros, en particular, entre 15 y 35 micrómetros en lo que se refiere al grosor de la película curada. El horneado y la temperatura de curado de la película de recubrimiento es normalmente de 100°C a 250°C, preferiblemente de 140°C a 200°C. Tal como se ha mencionado anteriormente, en el caso de la aplicación selectiva de la segunda electrocapa a través del uso del horneado IR del primer recubrimiento de electrodepósito, el calentamiento u horneado tras la aplicación de la segunda electrocapa puede 15 curar tanto la primera como la segunda electrocapa sobre las superficies no expuestas horneado o a calentamiento IR. Asimismo, el horneado puede completarse para curar la primera electrocapa que se expone a IR y se recubre con una segunda electrocapa.

20 A continuación, se describirá la invención haciendo referencia a los siguientes ejemplos. Los ejemplos que se exponen a continuación son meramente ilustrativos de la invención no pretendiéndose que la limiten en ningún modo. A no ser que se indique de otro modo, todas las partes son en peso.

Ejemplos

25 En los ejemplos que se exponen a continuación, se describe la preparación y la evaluación de las propiedades físicas de materiales de poliuretano aniónicos y recubrimientos que los incluyen.

Ejemplo 1

Síntesis de poliuretano con función isocianato bloqueado e hidroxilo

Se preparó un material de poliuretano con funcionalidad isocianato bloqueado e hidroxilo con arreglo a la presente invención del siguiente modo:

30 Se cargó un recipiente de reacción equipado con un agitador, un termopar, un condensador y una entrada de nitrógeno con 2454,5 g de diisocianato de isoforona, 739,9 g de metil isobutil cetona y 1,13 g de dilaurato de dibutil estaño y se calentó a 45°C. Se determinó el equivalente en isocianato desde una muestra de solución de dibutilamina y 35 metil pirrolidona. Se valoró el exceso de dibutilamina con ácido clorhídrico 0,2N en isopropanol. Se añadieron 134,8 g de trimetilolpropano y se dejó que desprendiera calor la reacción a 76°C. Después de enfriar los reactivos a 65°C, se añadieron 134,8 g más de trimetilol propano al recipiente de reacción. La reacción desprendió calor a 89°C. Se dejó enfriar el producto de reacción a 75°C. Al cabo de una hora, se determinó el peso equivalente en isocianato de la reacción como 212,7 gramos por equivalente de isocianato.

40 Se añadieron 1432,7 g de politetrametil glicol (como TERATHANE® 650) durante una hora seguido de 217,5 g de metil isobutil cetona. Al cabo de 30 minutos, el peso equivalente de isocianato del producto de reacción resultante fue 438,4 gramos por equivalente. A continuación, se añadieron 557,6 g de metil etil cetoxima durante 30 minutos seguido de 362,5 g de metil isobutil cetona. Se agitó la reacción durante 30 minutos y el peso equivalente de isocianato fue 1198,1 gramos por equivalente. Se aumentó la velocidad de agitación a 500 rpm, la temperatura de reacción se 45 disminuyó a 70°C y se añadieron 875,6 g de polioxipropilendiamina (como Jeffamine D-2000) durante dos minutos. Despues de agitar durante 15 minutos más, se añadieron 411,9 g de dietanol amina y 72,5 g de metil isobutil cetona. Se aumentó la temperatura de reacción a 89°C. Se agitó el contenido de la reacción durante aproximadamente 30 minutos hasta que no se observó rastro de isocianato por FTIR. A continuación, se añadieron 195,8 g de anhídrido trimelítico al matraz de reacción y se agitó el contenido durante aproximadamente 4 horas hasta que no se observó 50 anhídrido por FTIR y solamente se observaron algunas laminillas de anhídrido trimelítico en la resina. A continuación, se añadieron 7,7 g de 2-(2H-benzotriazol-2-il)-4,6-bis(1-metil-1-feniletil)fenol (como Tinuvin 900, distribuido en el comercio por Ciba Specialty Chemicals Corporation, Tarrytown, Nueva York), 7,7 g de ácido decanodióico, éster bis (2,2,6,6-tetrametil-4-piperidinilo), productos de reacción con 1,1-dimetiletilhidroperóxido y octano (como Tinuvin 55 123, distribuido en el comercio por Ciba Specialty Chemicals Corporation, Tarrytown, Nueva York) y 15,4 g de metil isobutil cetona al contenido de la reacción.

60 El producto resultante tenía un contenido en sólidos de 81,7 por ciento en peso (medido durante una hora a 110°C) y un índice de acidez de 15,91 mg de KOH/g de producto, un índice de hidroxilo de 57,9 mg de KOH/g del producto y un peso molecular de peso medio de 4485 g/moles, tal como se determinó por cromatografía de permeación de gel ("GPC").

ES 2 283 434 T3

Ejemplo 2

Preparación de dispersión acuosa de hidroxilo y poliuretano de isocianato bloqueado

5 Se calentaron 1806,4 g del poliuretano del ejemplo 1 a 74°C y se añadieron durante 43 minutos a una solución de 824,7 g de agua desionizada y 45,6 g de dimetil etanol amina a 24°C con agitación a 510 rpm en un matraz de reacción cilíndrico de tamaño galón (3,8 litros) equipado con deflectores, un agitador de aspas de doble paso, comercializado por Saxon Research Systems, Inc., Saxonburg, Pensilvania, un termopar y un condensador. La temperatura de la dispersión resultante fue 42°C. Se agitó la dispersión durante 30 minutos al mismo tiempo que se aumentaba la temperatura de dispersión a 50°C. A continuación, el punto estable de la temperatura de dispersión se disminuyó a 38°C y se añadieron 10 267,7 g de agua desionizada durante 20 minutos. Se agitó la dispersión durante 45 minutos más; se añadieron 267,7 g de agua desionizada durante 25 minutos y se agitó la dispersión final durante 45 minutos más.

15 Se transfirió la dispersión a un matraz equipado con un agitador, un termopar y un condensador de espiral con receptor de recuperación de agua. Se calentó la dispersión a 60°C y se eliminó el metil isobutil cetona por destilación al vacío.

20 La dispersión final tenía un contenido en sólidos de 47,1 por ciento en peso (medido durante una hora a 110°C), una viscosidad de Brookfield de 411 centipoises utilizando un huso de #2 a 30 rpm, un contenido en ácido de 0,151 meq ácido/g (determinado por valoración con hidróxido potásico metanólico), un contenido alcalino de 0,163 meq base/g (determinado por valoración con HCl 0,2N en isopropanol), un pH de 8,84 (según se determinó con un medidor de pH), un contenido en metil isobutil cetona residual de 0,21 por ciento en peso (según se determinó por cromatografía de gases), un tamaño de partícula de media en número de 1890 angstroms y un tamaño de partícula medio en volumen de 2020 angstroms (según se determinó con un instrumento de tamaño de partícula por difracción de láser modelo LA 25 900).

Ejemplo 3

Síntesis de poliuretano con función isocianato bloqueado e hidroxi bloqueado con 3,5-dimetil pirazol

En este ejemplo se ilustra la preparación de un material de poliuretano utilizando un grupo de bloqueo isocianato (3,5-dimetilpirazol) distinto al del ejemplo 1.

35 Se introdujo en un recipiente de reacción equipado con un agitador, un termopar, un condensador y una entrada de nitrógeno 1269 g de diisocianato de isoforona, 382,7 g de metil isobutil cetona y 0,59 g de dilaurato de dibutil estaño y se calentó a 45°C. Se añadieron 69,8 g de trimetilolpropano y se dejó que la reacción desprendiera calor a 71°C. Después de enfriar la reacción a 65°C, se añadieron 69,8 g más de trimetilolpropano al matraz de reacción. La temperatura del producto de reacción aumentó a 89°C. Se dejó enfriar el producto de reacción a 75°C. Después de una 40 hora, el peso equivalente en isocianato de la reacción era 216,9 gramos por equivalente de isocianato.

Se añadieron 741,1 g de TERATHANE® 650 durante una hora seguido de 112,5 g de metil isobutil cetona. Al cabo de 30 minutos, el peso equivalente en isocianato de la reacción era 443,6 gramos por equivalente. A continuación, se añadieron 318,6 g de 3,5-dimetil pirazol (distribuido por Clariant International Ltd., Muttenz, Suiza) en tres porciones iguales durante 30 minutos seguido de 187,5 g de metil isobutil cetona. Se agitó la reacción durante 30 minutos y el peso equivalente de isocianato era 1213,3 gramos por equivalente. Se aumentó la velocidad de agitación a 500 rpm, se disminuyó la temperatura de reacción a 70°C y se añadieron 453,0 g de Jeffamine D-2000 rápidamente durante dos minutos. Después de agitar durante 15 minutos más, se añadieron 213,0 g de dietanol amina y 37,5 g de metil isobutil cetona. Se aumentó la temperatura del producto reactivo a 89°C. Se agitó el producto de reacción hasta que 50 no se observó rastro del isocianato por FTIR. A continuación, se añadieron 101,3 g de anhídrido trimelítico al matraz de reacción y se agitó el contenido hasta que no se observó anhídrido por FTIR y solamente se observaron unas pocas laminillas de anhídrido trimelítico en la resina. A continuación, se añadieron 4,0 g de Tinuvin 900, 4,0 g de Tinuvin 123, y 8,0 g de metil isobutil cetona al contenido de la reacción.

55 El producto resultante tenía un contenido en sólidos de 80,8 por ciento en peso (medido durante una hora a 110°C) y un índice de acidez de 15,56 mg KOH/g de producto, un índice de hidroxilo de 56,3 mg KOH/g de producto y un peso molecular de peso medio de 4154 g/moles.

Ejemplo 4

Preparación de dispersión acuosa del poliuretano de isocianato bloqueado e hidroxilo del ejemplo 3

Se añadieron 1806,4 g del poliuretano del ejemplo 3 a 74°C durante 31 minutos a una solución de 825,7 g de agua desionizada y 44,6 g de dimetil etanol amina, con agitación, a 25°C, a 523 rpm, en un matraz de reacción cilíndrico de tamaño de galón (3,8 litros) equipado con deflectores, un agitador de aspas de doble paso, un termopar y un condensador. La temperatura de la dispersión resultante fue 44°C. Se agitó la dispersión durante 30 minutos al tiempo que se aumentaba la temperatura de dispersión a 50°C. A continuación, se disminuyó el punto estable de temperatura

ES 2 283 434 T3

de dispersión a 38°C y se añadieron 267,7 g de agua desionizada durante 20 minutos. Se agitó la dispersión durante 45 minutos más, se añadieron otros 401,5 g de agua desionizada durante 25 minutos y se agitó la dispersión final durante 45 minutos más.

5 Se transfirieron 3211 g de dispersión y 321 g de agua desionizada a un matraz equipado con un agitador, un termopar y un condensador de espiral con receptor de recuperación de agua. Se calentó la dispersión a 60°C y se eliminó el metil isobutil cetona por destilación al vacío.

10 La dispersión final tenía un contenido en sólidos de 41,2 por ciento en peso (medido durante una hora a 110°C), una viscosidad de Brookfield de 54,6 centipoises utilizando un huso #2 a 60 rpm, un índice de acidez de 0,134 meq ácido/g (determinado por valoración con hidróxido potásico metanólico), un contenido alcalino de 0,137 meq base/g (determinado por valoración con HCl 0,2 N en isopropanol), un pH de 8,54 (según se determinó con un medidor de pH), un contenido en metil isobutil cetona residual de 0,26 por ciento en peso (según se determinó por cromatografía de gases), un tamaño de partícula de media en número de 720 angstroms, y un tamaño de partícula medio en volumen 15 de 860 angstroms (según se determinó con un instrumento de tamaño de partícula por difracción de láser modelo LA 900 de Horiba).

Ejemplo 5

Síntesis de poliuretano bloqueado con isocianato bloqueado e hidroxilo con ácido hidroxipiválico

En este ejemplo se ilustra la preparación de un material de poliuretano que tiene tanto funcionalidad isocianato bloqueado como hidroxilo, pero el isocianato fue bloqueado con ácido hidroxipiválico.

25 Se introdujo en un recipiente de reacción equipado con un agitador, un termopar, un condensador y una entrada de nitrógeno 1548,5 g de diisocianato de isoforona, 459,6 g de metil isobutil cetona y 0,70 g de dilaurato de dibutil estaño y se calentó a 45°C. Se añadieron 83,7 g de trimetilolpropano y se dejó que la reacción desprendiera calor a 74°C. Después de enfriar la reacción a 67°C, se añadieron otros 83,7 g de trimetilolpropano al matraz de reacción. Se aumentó la temperatura del producto de reacción a 90°C. Se dejó enfriar el producto de reacción a 75°C. Al cabo de una hora, el peso equivalente en isocianato de la reacción era 227,7 gramos por equivalente en isocianato.

35 Se añadieron 889,3 g de TERATHANE® 650 durante una hora seguido de 135,0 g de metil isobutil cetona. Al cabo de 30 minutos, el peso equivalente en isocianato de la reacción era 403 gramos por equivalente. A continuación, se añadieron 313,2 g de metil etil cetoxima durante 30 minutos seguido de 90,0 g de metil isobutil cetona, 138,7 g de ácido hidroxipiválico (de TCI America, Portland, Oregon) y 135,0 g de metil isobutil cetona. Se agitó la reacción hasta que el peso equivalente en isocianato fue 1425 gramos por equivalente.

40 Se introdujeron 1292,3 g de este prepolímero de isocianato en un recipiente de reacción equipado con agitador, un termopar, un condensador y una entrada de nitrógeno. Agitando el contenido del recipiente a 500 rpm, a 78°C, se añadieron 186,0 g de Jeffamine D-2000 durante dos minutos. Después de agitar durante 15 minutos más, se añadieron 50,0 g de dietanol amina y 15,0 g de metil isobutil cetona. Se aumentó la temperatura de reacción a 82°C. Se agitó el producto de reacción hasta que no se observó rastro de isocianato por FTIR. A continuación, se añadieron 1,6 g de Tinuvin 900, 1,6 g de Tinuvin 123 y 3,2 g de metil isobutil cetona al contenido de la reacción.

45 El producto resultante tenía un índice de acidez de 12,3 mg KOH/g de producto y un peso molecular de peso medio de 5031 g/moles.

Ejemplo 6

Preparación de una dispersión acuosa del poliuretano de isocianato bloqueado e hidroxilo del ejemplo 5

55 Se añadieron 1341,9 g del poliuretano del ejemplo 5 a 85°C durante 30 minutos a una solución de 623,0 g de agua desionizada y 26,2 g de dimetil etanol amina agitando a 25°C y a 507 rpm en un matraz de reacción de tamaño galón (3,8 litros) cilíndrico con deflectores, un agitador de aspas de doble paso, un termopar y un condensador. La temperatura de dispersión tras esta adición fue 45°C. Se agitó la dispersión durante 30 minutos, al mismo tiempo que se aumentaba la temperatura de dispersión a 50°C. A continuación, se disminuyó el punto estable de la temperatura de dispersión a 38°C y se añadieron 198,6 g de agua desionizada durante 25 minutos. Se agitó la dispersión durante 45 minutos más, se añadieron 546,2 g de agua desionizada durante 25 minutos y se agitó la dispersión final durante 45 minutos más.

60 Se transfirieron 2655 g de la dispersión a un matraz equipado con un agitador, un termopar, un condensador de Friedrich, y un matraz receptor. Se calentó la dispersión a 60°C y se eliminó el metil isobutil cetona y el agua por destilación al vacío. Se añadieron 118 g de agua desionizada a la dispersión.

65 La dispersión final tenía un contenido en sólidos de 46,8 por ciento en peso (medido durante una hora a 110°C), una viscosidad de Brookfield de 1440 centipoises utilizando un huso #4 a 12 rpm, un contenido en ácido de 0,124 meq

ES 2 283 434 T3

ácido/g, un contenido alcalino de 0,125 meq base/g, un pH de 8,50, un contenido en metil isobutil cetona residual de 0,18 por ciento en peso, un tamaño de partícula de media en número de 4260 angstroms y un tamaño de partícula de volumen medio de 4670 angstroms. Se obtuvieron los resultados utilizando los mismos procedimientos de ensayo que en el ejemplo 1.

5

Ejemplo 7

Preparación de poliuretano de isocianato bloqueado e hidroxilo utilizando ácido dimetilolpropiónico (DMPA)

10

En este ejemplo se ilustra la preparación de un material de poliuretano con funcionalidad isocianato bloqueado e hidroxilo sintetizado utilizando ácido dimetilolpropiónico como funcionalidad ácido para la dispersión en lugar del anhídrido trimelítico utilizado en los ejemplos anteriores.

15

Se introdujeron en un recipiente de reacción equipado con un agitador, un termopar, un condensador y una entrada de nitrógeno 1697,0 g de diisocianato de isoformona, 484,8 g de metil isobutil cetona y 0,74 g de dilaurato de dibutil estaño y se calentó a 45°C. Se añadieron 88,4 g de trimetilolpropano y se dejó que la reacción desprendiera calor a 72°C. Después de enfriar la reacción a 66°C se añadieron 88,4 g de trimetilolpropano al matraz de reacción. La temperatura del producto de reacción aumentó a 89°C. Se dejó enfriar el producto de reacción a 75°C. Al cabo de una hora, el peso equivalente de isocianato de la reacción fue 207 gramos por equivalente de isocianato.

20

Se añadieron 938,7 g de TERATHANE® 650 durante una hora seguido de 142,5 g de metil isobutil cetona. Al cabo de 30 minutos, el peso equivalente de isocianato de la reacción era 403. A continuación, se añadieron 293,9 g de metil cetoxima durante 30 minutos seguido de 95,0 g de metil isobutil cetona, 166,3 g de ácido dimetilolpropiónico y 142,5 g de metil isobutil cetona. Se agitó la reacción hasta que el peso equivalente en isocianato fue 1600 gramos por equivalente.

25

Se introdujeron 1306,7 g de este prepolímero de isocianato al recipiente de reacción equipado con un agitador, un termopar, un condensador y una entrada de nitrógeno. Agitando el contenido del recipiente a 500 rpm y a 70°C, se añadieron 181,2 g de Jeffamine D-2000 a lo largo de dos minutos. Después de agitar durante 15 minutos más, se añadieron 59,5 g de dietanol amina y se añadieron 15,0 g de metil isobutil cetona. La temperatura del producto de reacción aumentó a 81°C. Se agitó el producto de reacción hasta que no se observó rastro de isocianato por FTIR.

30

El producto resultante tenía un índice de acidez de 14,2 mg de KOH/g de producto, un índice de hidroxilo de 43,2 mg de KOH/g de producto y un peso molecular de peso medio de 7237 g/moles.

Ejemplo 8

40

Preparación de dispersión acuosa de poliuretano de isocianato bloqueado e hidroxilo del ejemplo 7

45

Se añadieron 1341,9 g del poliuretano del ejemplo 7 a 85°C durante 30 minutos a una solución de 623,0 g de agua desionizada y 21,2 g de dimetil etanol amina con agitación a 21°C y a 529 rpm en un matraz de reacción de tamaño galón (3,8 litros) cilíndrico equipado con deflectores, un agitador de aspas de doble paso, un termopar, y un condensador. La temperatura de la dispersión tras esta edición era 45°C. Se agitó la dispersión durante 30 minutos al tiempo que se aumentaba la temperatura de dispersión a 50°C. A continuación, se disminuyó el punto estable de la temperatura de dispersión a 38°C y se añadieron 198,6 g de agua desionizada durante 25 minutos. Se agitó la dispersión durante 45 minutos más, se añadieron 546,2 g más de agua desionizada durante 25 minutos y se agitó la dispersión durante otros 45 minutos. A continuación, se añadieron 390,1 g de agua desionizada durante 25 minutos y se agitó la dispersión final durante otros 45 minutos.

50

Se transfirieron 3040 g de la dispersión a un matraz equipado con un agitador, un termopar, un condensador Friedrich y un matraz receptor. Se calentó la dispersión a 60°C y se eliminó el metil isobutil cetona y el agua por destilación al vacío. Esta dispersión inicial no era estable, por lo que se añadió dimetil etanol amina adicional para aumentar el porcentaje de neutralización a 80 por ciento.

55

La dispersión final tenía un contenido en sólidos de 36,3 por ciento en peso (medido durante una hora a 110°C), una viscosidad de Brookfield de 12.000 centipoises utilizando un huso #3 a 6 rpm, un contenido en ácido de 0,112 meq ácido/g, un contenido alcalino de 0,093 meq base/g, un contenido en metil isobutil cetona residual de 0,57 por ciento en peso, un tamaño de partícula de media en número de 1143 angstroms y un tamaño de partícula de volumen medio de 1327 angstroms. Los resultados se obtuvieron utilizando los mismos procedimientos de ensayo que los descritos en el ejemplo 1.

60

Se prepararon composiciones de recubrimiento utilizando las dispersiones acuosas de los ejemplos anteriores. En primer lugar, se preparó una pasta de pigmento del siguiente modo:

ES 2 283 434 T3

Ejemplo 9

Preparación de pasta de pigmento utilizando el material de poliuretano del ejemplo 2

- 5 Se preparó una pasta de pigmento negro a partir de los siguientes ingredientes.

| ARTÍCULO# | COMPONENTE | peso en gramos |
|-----------|--|----------------|
| 1 | Ejemplo #2 material de poliuretano | 579,1 |
| 2 | Agente tensioactivo no iónico ¹ | 37,0 |
| 3 | Agua desionizada | 50,0 |
| 4 | Negro de carbono ² | 65,0 |
| 5 | Barytes ³ | 915,0 |
| 6 | Dióxido de titanio ⁴ | 20,0 |
| 7 | Agua desionizada | 42,0 |
| | TOTALES | 1708,1 |

25 ¹ Byk 191, comercializado por Byk-Chemie USA Inc., Wallington, Connecticut.

² PRINTEX-G, comercializado por DeGussa-Huls Corporation, Ridgefield Park, Nueva Jersey

³ comercializado por Sachtleben Chemie GmbH.

⁴ comercializado por DuPont de Nemours Company, Wilmington, Delaware.

30 Se agitaron los tres primeros ingredientes en combinación en el orden indicado. Se añadieron los pigmentos (artículos 4, 5 y 6) en porciones pequeñas al tiempo que se agitaba hasta que se formó una pasta suave. Se hizo recircular la pasta durante 20 minutos a través de un molino Eiger Minimill a 2500 rpm con perlas de zircoa de 2 mm. El producto final tenía una valoración Hegman de 7,5+.

Ejemplo 10

Composición de recubrimiento de imprimación utilizando el poliuretano del ejemplo 2

- 40 Se obtuvo una composición de recubrimiento de imprimación mezclando en orden los siguientes ingredientes:

| ARTÍCULO# | COMPONENTE | Peso en gramos |
|-----------|------------------------------------|----------------|
| 1 | Ejemplo # pasta de pigmento | 341,6 |
| 2 | Ejemplo #2 material de poliuretano | 1538,8 |
| 3 | Agua desionizada | 75,0 |
| | TOTALES | 1955,4 |

55 El pH del recubrimiento fue superior a 8,0. La viscosidad fue 30 segundos tal como se midió con una copa de eflujo #4 Ford a temperatura ambiente.

60 Se evaluó la composición de recubrimiento de imprimación de este ejemplo (muestra A) frente a un imprimador/capa superficial soportado en disolvente (disponible en el comercio por PPG Industries Lacke GmbH como PPG-73277) (Muestra comparativa). Los sustratos de ensayo consistieron en paneles de acero laminado en frío ACT electrorrrecubiertos con una capa de imprimación electrodepositable catiónicamente comercializada por PPG Industries, Inc., como ED-5000, que se distribuye en el comercio por ACT Laboratories de Hillsdale, Michigan. Tanto la composición de recubrimiento de imprimación de la presente invención como la capa de imprimación/superficie comercial fueron aplicadas por aspersión (aspersión automática de 2 capas con un acondicionamiento en condiciones ambientales de 60 segundos entre capa y capa) a una humedad relativa de 60% y 21°C para dar un grosor de película en seco de 33µm a 36 µm (1,35 a 1,45 mils). Se acondicionaron los paneles durante 10 minutos en condiciones ambientales, y después se hornearon durante 10 minutos a 80°C, y a continuación 30 minutos a 165°C. Se aplicó una capa superior sobre los paneles con una capa base de plata y se acondicionaron durante 5 minutos en condiciones ambientales, y se

ES 2 283 434 T3

hornearon durante 10 minutos a 80°C para dar un grosor de película de 14 a 16,5 µm (0,55 a 0,65 mils). La formulación de capa base utilizada se distribuye en el comercio con la marca comercial HWB519F, disponible en comercio por PPG Industries Inc., Pittsburgh Pensilvania.

- 5 A continuación, se aplicó una capa transparente sobre los paneles con una capa transparente 2K (disponible en el comercio por PPG Industries Cleveland como Parte A TKV1050AR/Parte B WTKR2000B) y se acondicionó durante 10 minutos en condiciones ambientales y después se horneó durante 30 minutos a 165°C. Se determinó el grosor de la capa transparente en 40 micrómetros (1,8 miles).
- 10 Se midieron el aspecto y las propiedades físicas de los paneles recubiertos utilizando las siguientes pruebas: se midió la resistencia al descascarillado (multichip) con el método de descascarillado de Erichsen (PPG-STM-0802 o el Método de Pruebas Ford #BI 157-06, sin las etapas 3 y 4, 2 x 2000 g, 30 psi - (2,04 atm)) siendo la mejor valoración cero. Multichip mediante gravelómetro GM (PPG STM-0744, o Método de pruebas GM # GME 60-268, -20°C) con una escala de valoración de 0 a 10 siendo 10 la mejor. La prueba de monochip en un aparato de pruebas monochip de 15 BYK-Gardner (PPG STM-0823, o Método de Pruebas BMW BMW-PA15-163L, RT y -20°C) con una valoración de mm de "picadura" desde el punto de impacto. La "picadura" se refiere a la cantidad de deslaminación arrancada de la muestra con un adhesivo. En la tabla 1, a continuación, se muestran los resultados.

TABLA 1

| | Gravelómetro GM | | | | Erichson | Monochip | |
|-------------|-----------------|-----------|------------------|-----------|----------|----------|---------|
| Imprimador | Valoración | | Laminillas metal | | 1x2000 | | |
| | Temp. amb. | - 20°C | T. amb. | - 20°C | | T. amb. | -20°C |
| Comparativo | 9 | 2 | 2 | 5 | 2,5 | 3 (M) | 3 (M) |
| Muestra A | 8 | 8 | 1 | 3 | 1,0 | <1 (NF) | 2,5 (M) |

NF = sin fallos

M = Fallos para el metal

Tal como se puede observar en la tabla 1, el sustrato revestido con la imprimación de la presente invención (muestra A) presentó una mejor resistencia al descascarillado en general que la capa superficial de la imprimación comercial de soporte disolvente comparativo (muestra comparativa).

Se midió también el aspecto en paneles acabados. Se midió el aspecto utilizando un aparato de exploración de onda BYK-wavescan (disponible en el comercio por BYK-Gardner, Columbia, Maryland) recogiendo datos sobre la onda larga y la onda corta. El instrumento explora ópticamente el patrón de luz oscura, ondulado en la superficie a lo largo de una distancia de 10 cm (4 pulgadas) y detecta la intensidad de luz reflejada punto por punto. Se divide el perfil óptico medido en la ondulación a largo plazo (tamaño de estructura 0,6 a 10 mm) y la ondulación a corto plazo (tamaño de estructura 0,1 a 0,6 mm). Las estructuras onduladas con tamaños comprendidos entre 0,1 mm y 10 mm fueron considerados como piel de naranja o microondulación. La piel de naranja se observa como un dibujo claro-oscuro ondulado en una superficie muy brillante. El tipo de estructuras que pueden observarse depende de la distancia de observación: ondulación a largo plazo a distancias de 2 a 3 m y ondulación a corto plazo de aproximadamente 50 cm (adherencia original, utilizando ASTM # D3359-97). Se hizo una prueba de la adherencia marcando una rejilla rallada y aplicando cinta (Scotch 610) sobre la rejilla. Se arrancó la cinta desde la rejilla y se examinó para determinar el desprendimiento. En la tabla 2 se muestran estos resultados.

TABLA 2

| Muestra | Onda corta BYK-wavescan | Onda larga BYK-wavescan | Adherencia marca X |
|-------------|----------------------------|----------------------------|-----------------------|
| Comparativo | 21,7 | 3,6 | Pasa |
| Muestra A | 26,0 | 5,1 | Pasa |

Se colocaron las muestras ralladas en una cámara de humedad (38°C, 100 por ciento de humedad relativa) durante 65 10 días (Caja de humedad Chrysler) y se volvieron a someter a pruebas para determinar la adherencia de la misma manera que antes. Ambas muestras siguieron pasando esta prueba (es decir, no hubo pérdida de la adherencia).

ES 2 283 434 T3

Se aplicó también el ejemplo 10 (muestra A) por aspersión automática tal como se ha descrito anteriormente, sobre acero prerrrecubierto (USS Galvaneado)recubierto con aproximadamente 3-4 micrómetros de pretratamiento de epoxi rico en zinc Bonazinc 3001, que se distribuye en el comercio por PPG Industries, Inc., Pittsburgh, Pensilvania. No se electrorrecubrió el sustrato. Se aplicó de manera similar la misma capa base y capa transparente que las descritas anteriormente. Se sometieron a ensayo los paneles junto con las muestras descritas anteriormente de la misma manera. En la tabla 3 se muestran los resultados.

TABLA 3

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

60

| | BYK Wavescan | Erichson | Monochip | |
|--|--------------|------------|----------|----------------|
| Imprimador | Onda larga | Onda corta | 2x2000 | T. ambte. -20 |
| Muestra A Sobre Acero revestido con BONAZINC 3001 | 12,8 | 35,1 | 1,0 | <1 (NF) 1 (NF) |

Ejemplo 11

Composición de recubrimiento de imprimación que incluye el poliuretano del ejemplo 8

Se obtuvo una composición de recubrimiento de imprimación mezclando en el orden indicado los siguientes ingredientes:

| ARTICULO# | COMPONENTE | Peso en gramos |
|-----------|---|----------------|
| 1 | Agua desionizada | 10,7 |
| 2 | Éter monobutilico de etilen glicol ⁵ | 1,9 |
| 3 | Agente tensioactivo no iónico ¹ | 0,6 |
| 4 | Desespumante ⁶ | 0,2 |
| 5 | Negro de carbono ² | 1,3 |
| 6 | Silicato de magnesio ⁷ | 2,5 |
| 7 | Dioxido de silicio ⁸ | 0,3 |
| 8 | Sulfato de bario ⁹ | 15,5 |
| 9 | Dióxido de titanio ⁴ | 0,4 |
| 10 | Ejemplo #8 Material de poliuretano | 275,5 |
| 11 | Agua desionizada | 25,0 |
| | TOTALES | 333,9 |

⁵ Butil Celosolve, disponible en el comercio por British Petroleum Company, Londres, Inglaterra.

⁶ Byk 191, comercializado por Byk-Chemie USA Inc., Wallington, Connecticut.

⁷ Talco, disponible en el comercio por Norwegian Talc, Noruega

⁸ Sílice comercializada por DeGussa-Huls Corporation, Ridgefield Park, Nueva Jersey.

⁹ disponible en el comercio por Sachtleben Chemie GmbH.

ES 2 283 434 T3

Se agitaron los cuatro primeros ingredientes en combinación en el orden indicado. Se añadieron los pigmentos (artículos 5-9) en porciones pequeñas al tiempo que se agitaba hasta formar una pasta uniforme. A continuación se hizo recircular la pasta durante veinte minutos a través de una molino Eiger Minimil a 2500 rpm con 2 mm de perlas de zircoa. El producto final tenía una valoración Hegman de 7,5+. Se añadieron la composición del ejemplo 8 y agua desionizada al producto en las cantidades antes identificadas y se agitó. La viscosidad final del material fue 31 segundos medido mediante el uso de un vaso de eflujo Flord #4 a temperatura ambiente. Se midió el pH del material como superior a 8,0.

5 Se aplicaron por aspersión las composiciones de recubrimiento de imprimación del ejemplo 10 y del ejemplo 11
10 (aspersión automática de dos capas con acondicionamiento ambiental durante 60 segundos entre capa y capa) a 60% de humedad relativa y 21°C sobre Tedlar™, una película de polifluoruro de vinilo disponible de DuPont de Nemours Company, Wilmington, Delaware (aplicación de cinta sobre un panel de acero y horneado a 160°C (320°F) durante 20 minutos para dar una película seca con un grosor de 30,4 µm a 32,7 µm (1,35 a 1,45 mils). Se acondicionaron los paneles durante 10 minutos en condiciones ambientales y a continuación se hornearon durante 10 minutos a 80°C y
15 30 minutos a 165°C.

A continuación, se sometieron a ensayo los dos ejemplos de imprimación para determinar las propiedades físicas. Se cortaron las películas sueltas desprendidas del sustrato Tedlar revestido en tiras de ensayo de 1,27 cm x 10,16 cm (1/2" x 4") y se sometieron a ensayo para determinar el módulo de Young, la resistencia a la tracción, el porcentaje 20 de elongación y la tenacidad utilizando un Instron Mini 44, utilizando una longitud de calibre 1" y una velocidad de cruceta de 25,4 mm/minuto (con arreglo al Método de ensayo de tenacidad a 25°C). En la tabla 4 se enumeran los resultados.

TABLA 4

25

| Muestra ID | Módulo de Young (MPa) | Resistencia a la tracción (MPa) | % Elongación | Tenacidad (MPa) |
|-------------|-----------------------|---------------------------------|--------------|-----------------|
| Ejemplo #10 | 662 | 26 | 156 | 22 |
| Ejemplo #11 | 842 | 31 | 8 | 2 |

40 La comparación de los resultados del recubrimiento de imprimación de poliuretano aniónico de la presente invención con el recubrimiento de imprimación comercial indica que los recubrimientos de la presente invención pueden exhibir mejores módulo de Young, resistencia a la tracción, porcentaje de elongación y tenacidad que los recubrimientos comerciales.

45 Los recubrimientos, incluyendo los materiales de poliuretano de la presente invención pueden proporcionar una imprimación y otras composiciones de recubrimiento que tienen una o más propiedades deseables como la resistencia al descascarillado.

50 Tal como podrán apreciar las personas especializadas en este campo, se pueden introducir cambios en los modos de realización que se han descrito sin alejarse por ello del amplio concepto de la invención. Debe entenderse, por tanto, que la invención no queda limitada a dichos modos de realización concretos que se han descrito, sino que se pretende cubrir las modificaciones que entran dentro del marco de la invención, tal como se define en las reivindicaciones adjuntas.

55

60

65

ES 2 283 434 T3

REIVINDICACIONES

1. Un material de poliuretano curable, formándose el material de poliuretano a partir de componentes que comprenden:
 - (a) al menos un poliisocianato;
 - (b) al menos un material con contenido en hidrógeno activo;
 - (c) al menos una polioxialquilen poliamina;
 - (d) al menos un material que tiene al menos un grupo amina primaria o secundaria y al menos un grupo hidroxilo; y
 - (e) al menos un material con función ácido o anhídrido que tiene un grupo funcional reactivo con los grupos isocianato o hidroxilo de los otros componentes de los que está formado el material de poliuretano.
2. El material de poliuretano de la reivindicación 1, estando presente material de poliuretano en una composición acuosa.
3. El material de poliuretano de la reivindicación 2, estando presente el material de poliuretano en la composición acuosa en una cantidad comprendida entre 10 y 60 por ciento en peso en función del peso total de la composición acuosa.
4. El material de poliuretano de la reivindicación 2, estando presente el material de poliuretano en una composición acuosa en una cantidad comprendida entre 40 y 55 por ciento en peso en función del peso total de la composición acuosa.
5. El material de poliuretano de la reivindicación 1, siendo el material de poliuretano, cuando se dispersa en un material acuoso, aniónico y con contenido en grupos de sal.
6. El material de poliuretano de la reivindicación 1, en el que el poliisocianato se selecciona del grupo que consiste en poliisocianatos alifáticos, poliisocianatos cicloalifáticos, poliisocianato aralifático y poliisocianatos aromáticos y mezclas de ellos.
7. El material de poliuretano de la reivindicación 1, en el que el poliisocianato se selecciona del grupo que consiste en diisocianato de isoformona, diisocianato de tetrametil xilileno, diisocianato de trimetilhexametileno, diisocianato de hexametileno y mezclas de ellos.
8. El material de poliuretano de la reivindicación 7, en el que el poliisocianato es diisocianato de isoformona.
9. El material de poliuretano de la reivindicación 1, en el que el poliisocianato está presente en una cantidad comprendida entre 10 y 60 por ciento en peso en función del total de sólidos de resina de los componentes a partir de los cuales está formado el material de poliuretano curable.
10. El material de poliuretano de la reivindicación 1, en el que el material con contenido en hidrógeno activo es un polialcohol.
11. El material de poliuretano de la reivindicación 10, en el que el polialcohol tiene un peso molecular de peso medio de menos de aproximadamente 3000 gramos por mol.
12. El material de poliuretano de la reivindicación 11, en el que el polialcohol tiene un peso molecular de peso medio de al menos aproximadamente 60 gramos por mol.
13. El material de poliuretano de la reivindicación 12, en el que el polialcohol se selecciona del grupo que consiste en trimetilolpropano, ditrimetilolpropano, pentaeritritol, trimetiloletano y mezclas de ellos.
14. El material de poliuretano de la reivindicación 13, en el que el polialcohol es trimetilolpropano.
15. El material de poliuretano de la reivindicación 1, en el que el polialcohol está presente en una cantidad comprendida entre 2 y 50 por ciento en peso en función del total de sólidos de resina de los componentes a partir de los cuales está formado el material de poliuretano curable.
16. El material de poliuretano de la reivindicación 1, en el que el poliisocianato y el material con contenido en hidrógeno activo se hacen reaccionar previamente para formar un prepolímero con función poliisocianato antes de la adición del resto de los componentes (c) - (e) utilizados para formar el material de poliuretano.

ES 2 283 434 T3

17. El material de poliuretano de la reivindicación 1, en el que la polioxialquilen poliamina es un material diferente del material con contenido en hidrógeno activo.
18. El material de poliuretano de la reivindicación 1, en el que la polioxialquilen poliamina se selecciona del grupo 5 que consiste en polioxipropilen diamina, politetrameten glicol bis(3-aminopropil(éter)) y mezclas de ellos.
19. El material de poliuretano de la reivindicación 18, en el que la polioxialquilen poliamina es polioxipropilen diamina.
- 10 20. El material de poliuretano de la reivindicación 1, en el que la polioxialquilen poliamina está presente en una cantidad comprendida entre 1 y 40 por ciento en peso en función del total de sólidos de resina de los componentes a partir de los cuales está formado el material de poliuretano curable.
- 15 21. El material de poliuretano de la reivindicación 1, en el que el componente (d) se selecciona del grupo que consiste en dietanol amina, 2-amino-2-metil-propanodiol, diisopropanolamina y mezclas de ellos.
22. El material de poliuretano de la reivindicación 21, en el que el componente (d) es dietanol amina.
- 20 23. El material de poliuretano de la reivindicación 1, en el que el componente (d) está presente en una cantidad 25 comprendida entre 2 y 20 por ciento en peso en función del total de sólidos de resina de los componentes a partir de los cuales está formado el material de poliuretano curable.
24. El material de poliuretano de la reivindicación 1, en el que el componente (e) es un compuesto orgánico que tiene un grupo anhídrido ácido.
- 25 25. El material de poliuretano de la reivindicación 1, en el que el componente (e) se selecciona del grupo que consiste en ácido hidroxi piválico y anhídrido trimelítico.
- 30 26. El material de poliuretano de la reivindicación 1, en el que el componente (e) está presente en una cantidad de 35 al menos 2 por ciento en peso en función del total de sólidos de resina de los componentes a partir de los cuales está formado el material de poliuretano curable.
27. El material de poliuretano de la reivindicación 1, en el que los componentes a partir de los cuales está formado el material de poliuretano comprenden además al menos un polioxialquilen polialcohol.
- 35 28. El material de poliuretano de la reivindicación 27, en el que el polioxialquilen polialcohol se selecciona del grupo que consiste en polioxialquilen polialcoholes y polioxipropilen polialcoholes.
- 40 29. El material de poliuretano de la reivindicación 28, en el que el polioxialquilen polialcohol es polioxitetrameten polialcohol.
- 30 30. El material de poliuretano de la reivindicación 27, en el que el polioxialquilen polialcohol tiene un peso molecular de peso medio de menos de aproximadamente 3000 gramos por mol.
- 45 31. El material de poliuretano de la reivindicación 1, en el que los componentes de los que está formado el material de poliuretano comprende además un agente de bloqueo.
- 50 32. El material de poliuretano de la reivindicación 31, en el que el agente de bloqueo se selecciona del grupo que consiste en metil etil cetoxima, dimetil pirazol, epsilon caprolactama, diisopropilamina, dibutilamina, di-terc-butilamina y mezclas de ellos.
33. El material de poliuretano de la reivindicación 32, en el que el agente de bloqueo se selecciona del grupo que consiste en metil etil cetoxima, dimetil pirazol y diisopropilamina.
- 55 34. El material de poliuretano de la reivindicación 1, en el que los componentes a partir de los que está formado el material de poliuretano comprenden además un disolvente orgánico.
- 60 35. El material de poliuretano de la reivindicación 1, en el que los componentes a partir de los cuales está formado el material de poliuretano comprenden además una amina terciaria.
36. El material de poliuretano de la reivindicación 35, en el que la amina terciaria es dimetiletanol amina.
37. El material de poliuretano de la reivindicación 1, en el que el al menos un material con contenido en hidrógeno activo no incluye grupos con función ácido; y el componente e) es al menos un material con función anhídrido.
- 65 38. Una composición de recubrimiento seleccionada entre una composición de recubrimiento en polvo, una composición de recubrimiento en suspensión espesa acuosa, una composición de recubrimiento de imprimación, una com-

ES 2 283 434 T3

posición de capa base, una composición de recubrimiento transparente, una composición de monocapa que comprende un material de poliuretano curable según cualquiera de las reivindicación 1 a 37.

39. La composición de recubrimiento de la reivindicación 38 que es una composición de recubrimiento de imprimación, que comprende además un agente de curado que es reactivo con los grupos curables del material de poliuretano.

40. La composición de recubrimiento de la reivindicación 39, en la que el material de poliuretano está presente en la imprimación en una cantidad comprendida entre 20 y 100 por ciento en peso en función del total de sólidos de resina de los componentes de los que está formado la imprimación.

41. Un recubrimiento compuesto de varios componentes que comprende una capa base depositada a partir de una composición de recubrimiento pigmentada y una capa transparente aplicada sobre la capa base en el que se deposita la capa transparente a partir de una composición de recubrimiento transparente, comprendiendo al menos una entre la composición de capa base y la composición de capa transparente un material de poliuretano curable según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 37.

42. Un recubrimiento compuesto de varios componentes que comprende una imprimación depositada a partir de una composición de recubrimiento de imprimación y una capa superior aplicada sobre la imprimación, en el que se deposita la capa superior a partir de una composición de capa superior, comprendiendo al menos una entre la composición de imprimación y la composición de capa superior el material de poliuretano curable según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 37.

43. Un sustrato revestido sobre el que se aplican capas recubiertas, comprendiendo al menos una de las capas el material de poliuretano curable según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 37.

44. Un proceso para la formación de una composición acuosa que comprende un material de poliuretano aniónico, comprendiendo el proceso:

(a) formar el material de poliuretano a partir de los componentes que se han definido para el material de poliuretano según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 37,

(b) dispersar el material de poliuretano en agua para formar una composición acuosa.

45. Un proceso para preparar un sustrato revestido, que comprende:

(a) formar un recubrimiento sobre el sustrato, consistiendo el recubrimiento en una composición que incluye un material de poliuretano curable tal como se ha definido en cualquiera de las reivindicaciones 1 a 37, y

(b) curar al menos parcialmente el recubrimiento.

40

45

50

55

60

65