(19) OFICINA ESPAÑOLA DE PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

(11) Número de publicación: **2 985 178**

(51) Int. Cl.:

C09D 5/02	(2006.01)	***C08G 18/66***	(2006.01)
B60C 1/00	(2006.01)	***C08G 18/67***	(2006.01)
C08F 283/01	(2006.01)	***C08G 18/76***	(2006.01)
B60C 5/14	(2006.01)	***C09D 175/14***	(2006.01)
C08F 290/06	(2006.01)	***C09D 175/16***	(2006.01)
C09D 151/08	(2006.01)	***C09D 201/00***	(2006.01)
C08G 18/08	(2006.01)		
C08G 18/12	(2006.01)		
C08G 18/32	(2006.01)		
C08G 18/34	(2006.01)		

(12) TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA T3

(86) Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **20.09.2018 PCT/US2018/052027**

(87) Fecha y número de publicación internacional: **28.03.2019 WO19060597**

(96) Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **20.09.2018 E 18786120 (8)**

(97) Fecha y número de publicación de la concesión europea: **10.04.2024 EP 3684865**

(54) Título: **Composiciones de recubrimiento y recubrimientos de barrera elásticos formados a partir de las mismas**

(30) Prioridad:

20.09.2017 US 201715709711

(45) Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
04.11.2024

(73) Titular/es:

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

(72) Inventor/es:

FALER, DENNIS L.;
MARTIN, ROXALANA L. y
JORDAN, JENNIFER TAMAKI

(74) Agente/Representante:

FERNÁNDEZ POU, Felipe

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

DESCRIPCIÓN

Composiciones de recubrimiento y recubrimientos de barrera elásticos formados a partir de las mismas

Campo de la invención

La presente invención se refiere a composiciones de recubrimiento, recubrimientos de barrera elásticos formados a partir de las composiciones de recubrimiento, y sustratos recubiertos con recubrimientos de barrera elásticos.

Antecedentes de la invención

Los recubrimientos de barrera se usan en una variedad de industrias para reducir la permeabilidad al vapor, gases, y/o productos químicos a través de un sustrato. Por el documento WO2005093000A1 se conoce un recubrimiento de barrera flexible y elástico que comprende una dispersión acuosa de partículas de poliuretano, las partículas que comprenden un segmento con grupos aromáticos y enlaces de uretano, y un segmento con poliol de poliéster.

Por ejemplo, los recubrimientos de barrera se aplican típicamente a neumáticos y cámaras de aire de equipos deportivos tales como zapatos y pelotas para reducir la entrada y salida de gas. Si bien los recubrimientos de barrera pueden reducir la permeabilidad al vapor, gases, y/o productos químicos, generalmente son frágiles a bajas temperaturas, tales como a -40 °C y, por lo tanto, tienen un efecto negativo sobre la elasticidad del sustrato. Por lo tanto, es conveniente desarrollar recubrimientos mejorados que proporcionen un buen rendimiento de elasticidad y barrera a los gases tanto a altas como a bajas temperaturas. La presente invención, por lo tanto, tiene como objetivo proporcionar composiciones de recubrimiento a partir de las cuales pueden formarse recubrimientos de barrera, que exhiben buenas propiedades de elasticidad y de barrera a temperaturas ambiente y elevadas, así como también a temperaturas sustancialmente más bajas.

Resumen de la invención

La presente invención se refiere a una composición de recubrimiento de barrera elástico que comprende una dispersión acuosa de partículas de núcleo-envoltura y un polímero elastomérico que es diferente de las partículas de núcleo-envoltura dispersas acuosas. La dispersión acuosa de partículas de núcleo-envoltura comprende un medio acuoso y partículas de núcleo-envoltura dispersas en el medio acuoso. Las partículas de núcleo-envoltura incluyen un núcleo polimérico al menos parcialmente encapsulado mediante una envoltura polimérica en la que la envoltura polimérica comprende: (i) un segmento de barrera que comprende grupos aromáticos y enlaces de uretano, enlaces de urea, o una de sus combinaciones; y (ii) un segmento elastomérico que comprende enlaces de éster, enlaces de éter, enlaces de sulfuro, caucho natural, caucho sintético, o sus combinaciones y que son diferentes de (i). El segmento de barrera comprende al menos 30 % en peso de la envoltura polimérica en base al peso total de sólidos de la envoltura polimérica. Además, el núcleo polimérico se enlaza covalentemente a al menos una porción del núcleo polimérico.

La presente invención se refiere, además a un sustrato recubierto al menos parcialmente con un recubrimiento formado a partir de una composición de recubrimiento de acuerdo con la presente invención.

Breve descripción de los dibujos

La Figura 1 es una vista en perspectiva de un dispositivo para pulverizar una composición de recubrimiento sobre un neumático de turismo de acuerdo con la presente invención;

La Figura 2 es una segunda vista en perspectiva del dispositivo mostrado en la Figura 1;

La Figura 3 es una vista ampliada de una porción del dispositivo mostrado en la Figura 1;

La Figura 4 es una segunda vista ampliada de una porción del dispositivo mostrado en la Figura 1; y

La Figura 5 es una vista en perspectiva de un dispositivo para pulverizar una composición de recubrimiento a un neumático de tractor de acuerdo con la presente invención.

Descripción de la invención

La presente invención se refiere a una composición de recubrimiento que comprende una composición de recubrimiento de barrera elástico que comprende partículas de núcleo-envoltura dispersas en un medio acuoso. Las partículas de núcleo-envoltura incluyen un núcleo polimérico al menos parcialmente encapsulado mediante una envoltura polimérica en la que la envoltura polimérica comprende: (i) un segmento de barrera que comprende grupos aromáticos y enlaces de uretano, enlaces de urea, o una de sus combinaciones; y (ii) un segmento elastomérico que es diferente de (i).

Como se usa en la presente descripción, un “medio acuoso” se refiere a un medio líquido que comprende al menos

50 % en peso de agua, en base al peso total del medio líquido. Tales medios líquidos acuosos pueden comprender al menos 60 % en peso de agua, o al menos 70 % en peso de agua, o al menos 80 % en peso de agua, o al menos 90 % en peso de agua, o al menos 95 % de agua, en base al peso total del medio líquido. Los solventes que constituyen menos del 50 % en peso del medio líquido incluyen solventes orgánicos. Los ejemplos no limitantes de solventes orgánicos adecuados incluyen solventes orgánicos polares, por ejemplo solventes orgánicos próticos tales como glicoles, alcoholes de glicoléter, alcoholes; y cetonas volátiles, diéteres de glicol, ésteres, y diésteres. Otros ejemplos de no limitantes de solventes orgánicos incluyen hidrocarburos aromáticos y alifáticos.

Las partículas acuosas dispersas de núcleo-envoltura de la presente invención pueden comprenden un núcleo que se encapsula al menos parcialmente mediante la envoltura. Una partícula de núcleo-envoltura en la que el núcleo se encapsula al menos parcialmente por la envoltura se refiere a una partícula que comprende (i) al menos un primer material que forma el centro de la partícula (es decir, el núcleo) y (ii) al menos un segundo material (es decir, la envoltura) que forma una capa sobre al menos una porción de la superficie del primer material (es decir, el núcleo). Además, las partículas de núcleo-envoltura pueden tener varias formas (o morfologías) y tamaños. Por ejemplo, las partículas de núcleo-envoltura pueden tener morfologías generalmente esféricas, cúbicas, laminares, poliédricas, o aciculares (alargadas o fibrosas). Las partículas de núcleo-envoltura también pueden tener un tamaño de partícula promedio de 30 a 300 nanómetros, o de 40 a 200 nanómetros, o de 50 a 150 nanómetros. Como se usa en la presente descripción, “tamaño de partícula promedio” se refiere al tamaño de la partícula promedio en volumen. El tamaño de partícula promedio se determina con un Zetasize 3000HS al seguir las instrucciones del manual de Zetasize 3000HS.

Las partículas de núcleo-envoltura pueden comprender un núcleo polimérico así como también una envoltura polimérica. Un “núcleo polimérico” significa que el núcleo de la partícula de núcleo-envoltura comprende uno o más polímeros y una “envoltura polimérica” significa que la envoltura de la partícula de núcleo-envoltura comprende uno o más polímeros. Como se usa en la presente descripción, un “polímero” se refiere a oligómeros y homopolímeros (por ejemplo, preparados a partir de una única especie de monómero), copolímeros (por ejemplo, preparados a partir de al menos dos especies de monómeros), y polímeros de injerto. El término “resina” se usa indistintamente con el término “polímero”.

Como se indica, la envoltura polimérica de las partículas de núcleo-envoltura comprende uno o más segmentos de barrera y uno o varios segmentos elastoméricos. Como se usa en la presente descripción, el término “segmento de barrera”, con respecto a un polímero, se refiere a una sección o secciones de la cadena principal de un polímero que imparte una barrera al vapor, barrera a los gases, y/o barrera química cuando se forma en un recubrimiento. Por ejemplo, un polímero que comprende los segmentos de barrera puede aplicarse como un recubrimiento sobre el sustrato para proporcionar una barrera al vapor, barrera a los gases, y/o barrera química. “Barrera al vapor” se refiere a una barrera y/o baja permeabilidad al líquido y/o su vapor. “Barrera a los gases” se refiere a una barrera y/o baja permeabilidad al oxígeno, nitrógeno, argón, dióxido de carbono, y/u otros gases. “Barrera química” se refiere a una barrera y/o baja permeabilidad a la migración de una molécula de un sustrato a otro, y/o desde dentro de un sustrato, por ejemplo, desde su interior a su superficie o viceversa. Cualquier resistencia a la permeabilidad al vapor, gases y/o productos químicos es suficiente para calificar un recubrimiento como “recubrimiento de barrera” de acuerdo con la presente invención.

Las propiedades de barrera a los gases de un sustrato, y/o cualquier recubrimiento sobre el mismo, se describen típicamente en términos de la permeabilidad al oxígeno (“$P(O_2)$”). El número “$P(O_2)$” cuantifica la cantidad de oxígeno que puede pasar a través de un sustrato y/o recubrimiento bajo un conjunto específico de condiciones y generalmente se expresa en unidades de $cc \cdot mm/m^2 \cdot día \cdot atm$. Esta es una unidad estándar de permeabilidad medida como centímetros cúbicos de oxígeno que penetran a través de un milímetro de grosor de una muestra, de un área de un metro cuadrado, durante un período de 24 horas, bajo condiciones de un diferencial de presión parcial de una atmósfera a 23 °C y 50 % de humedad relativa (R.H.).

El(Los) segmento(s) de barrera de la envoltura polimérica de las partículas núcleo-envoltura contenidas en la composición de recubrimiento de acuerdo con la presente invención generalmente comprende(n) grupos aromáticos así como también enlaces de uretano, enlaces de urea, o sus combinaciones. En algunos ejemplos, el polímero que forma al menos una porción de la envoltura polimérica es un polímero a base de poliuretano que comprende grupos aromáticos, enlaces de uretano y, opcionalmente, enlaces de urea que forman el(los) segmento(s) de barrera y segmento(s) diferente(s) adicional(es) que forman el(los) segmento(s) elastomérico(s). El polímero a base de poliuretano puede formarse de acuerdo con cualquier método conocido en la técnica, tal como mediante la reacción de al menos un poliisocianato con uno o más compuestos que tienen grupos funcionales que son reactivos con la funcionalidad isocianato del poliisocianato. Los grupos funcionales reactivos pueden ser grupos funcionales que contienen hidrógeno activo tales como grupos hidroxilo, grupos tiol, grupos amina, y grupos ácidos como grupos de ácido carboxílico. Un grupo hidroxilo puede reaccionar, por ejemplo, con un grupo isocianato para formar un enlace de uretano. Un grupo amina primaria o secundaria puede reaccionar con un grupo isocianato para formar un enlace de urea. Generalmente, la mezcla de reacción incluye al menos un compuesto reactivo hidroxilo funcional tal como un poliol para la formación de la funcionalidad de uretano.

Típicamente, el(los) compuesto(s) que tiene(n) grupos funcionales que son reactivos con la funcionalidad isocianato del poliisocianato comprende(n) al menos un compuesto que tiene dos o más grupos funcionales que contienen

hidrógeno activo, por ejemplo, seleccionados de los mencionados anteriormente, por molécula así como también al menos un compuesto que tiene uno o más grupos funcionales que contienen hidrógeno activo y un componente etilénicamente insaturados. Como se usa en la presente descripción, "etilénicamente insaturados" se refiere a un grupo que tiene al menos un enlace doble carbono-carbono. Los ejemplos de grupos etilénicamente insaturados no limitantes incluyen, pero no se limitan a, grupos (met)acrilato, grupos vinilo, y sus combinaciones. Como se usa en la presente descripción, el término "(met)acrilato" se refiere tanto al metacrilato como al acrilato.

Los ejemplos no limitantes de tales compuestos reactivos incluyen polioles, poliisocianatos, compuestos que contienen grupos de ácido carboxílico, que incluyen dioles que contienen grupos de ácido carboxílico, componentes etilénicamente insaturados con hidroxilo funcional tales como ésteres de hidroxialquilos de ácido met(acrílico), poliaminas, politioles, y/u otros compuestos que tienen grupos funcionales reactivos, tales como grupos hidroxilo, grupos tiol, grupos amina, y ácidos carboxílicos. En algunos ejemplos, un poliisocianato aromático y/o un(os) compuesto(s) aromático(s) que tiene(n) grupos funcionales que son reactivos con la funcionalidad isocianato del poliisocianato se usa(n) en la preparación del polímero para introducir un(os) segmento(s) de barrera aromático(s) en el polímero de poliuretano.

Se aprecia que las poliaminas y otros compuestos reconocidos en la técnica pueden usarse como un extensor de cadena. Como se usa en la presente descripción, un "extensor de cadena" se refiere a un compuesto de menor peso molecular que tiene dos o más grupos funcionales que son reactivos frente a los compuestos con isocianato funcional.

Los poliisocianatos que pueden usarse en la preparación del polímero que tiene segmentos elastoméricos y de barrera incluyen diisocianatos alifáticos y aromáticos así como también poliisocianatos de mayor funcionalidad. Los ejemplos de no limitantes de poliisocianatos adecuados incluyen diisocianato de isoforona (IPDI), 4,4'-diisocianato de diciclohexilmetano (H12MDI), diisocianato de ciclohexilo (CHDI), diisocianato de m-tetrametilxilileno (m-TMXDI), diisocianato de p-tetrametilxilileno (p-TMXDI), diisocianato de etileno, 1,2-diisocianatopropano, 1,3-diisocianatopropano, 1,6-diisocianatohexano (diisocianato de hexametileno o HDI), diisocianato de 1,4-butileno, diisocianato de lisina, 1,4-metilen bis-(isocianato de ciclohexilo), diisocianato de tolueno (TDI), m-xililendiisocianato (MXDI) y p-xililendiisocianato, diisocianato de 4-cloro-1,3-fenileno, diisocianato de 1,5-tetrahidro-naftaleno, diisocianato de 4,4'-dibencilo, y triisocianato de 1,2,4-benceno, diisocianato de xilileno (XDI), y sus mezclas o combinaciones. Además, puede usarse en la preparación del polímero un poliisocianato que comprende uno o más grupos aromáticos tales como diisocianato de tolueno (TDI), m-xililendiisocianato (MXDI), p-xililendiisocianato, y/o diisocianato de 4,4'-dibencilo para formar segmento(s) de barrera(s) aromático(s).

Los ejemplos de polioles que pueden usarse para preparar el polímero a base de poliuretano incluyen, pero no se limitan a, polioles de poliéter, polioles de poliéster, sus copolímeros, así como también otros compuestos que comprenden dos o más grupos hidroxilo, y combinaciones de cualquiera de los anteriores. Los ejemplos no limitantes de polioles de poliéter adecuados incluyen politetrahidrofurano, polietilenglicol, polipropilenglicol, polibutilenglicol, sus copolímeros, y sus combinaciones.

Los ejemplos no limitantes de polioles de poliéster incluyen los preparados a partir de un poliol tal como un poliol que comprende uno o más de un resto éter y un ácido carboxílico o anhídrido. Los polioles adecuados incluyen, por ejemplo, etilenglicol, oligómeros de etilenglicol (que incluyen dietilenglicol, trietilenglicol y tetraetilenglicol), propilenglicol, y oligómeros de propilenglicol (que incluyen dipropilenglicol, tripropilenglicol, y tetrapropilenglicol).

Otros polioles adecuados incluyen, pero no se limitan a, 1,6-hexanodiol, ciclohexanodimetanol, 2-etil-1,6-hexanodiol, 1,4-butanodiol, 1,3-propanodiol, 1,4-butanodiol, neopentilglicol, compuestos aromáticos dihidroxialquilados tales como los bis (2-hidroxietil) éteres de hidroquinona y resorcinol (HER) que se denominan, además, 1,3-bis(2-hidroxietoxi) benceno, p-xileno-α,α'-diol, el bis (2-hidroxietil) éter de p-xileno-α,α'-diol, m-xileno-α,α'-diol y el bis (2-hidroxietil) éter de m-xileno-α,α'-diol, trimetilol propano, 1,2,6-hexantriol, glicerol, y sus combinaciones.

Los ácidos carboxílicos adecuados, que pueden hacerse reaccionar con los polioles para formar un poliol de poliéster, incluyen, pero no se limitan a, ácido glutárico, ácido succínico, ácido malónico, ácido oxálico, ácido ftálico, ácido isoftálico, ácido hexahidroftálico, ácido adípico, ácido maleico, y sus mezclas. Otro ejemplo no limitante de un ácido carboxílico adecuado es un ácido furandicarboxílico tal como ácido 2,5-furandicarboxílico, que puede hacerse reaccionar con un exceso de polioles para formar polioles que contienen restos furano-diéster. Pueden usarse, además, anhídridos de estos y cualquier otro ácido carboxílico.

Además, los grupos de ácido carboxílico adecuados que contienen dioles que pueden usarse con la presente invención incluyen, pero no se limitan a, ácido 2,2-bis(hidroximetil)propiónico que se refiere además, como, ácido dimetilolpropiónico (DMPA), ácido 2,2-bis(hidroximetil)butírico, que se refiere, además, como ácido dimetilol butanoico (DMBA), ácido difenólico, y sus combinaciones.

Las poliaminas adecuadas que pueden usarse para preparar el polímero a base de poliuretano incluyen compuestos alifáticos y aromáticos, que comprenden dos o más grupos amina seleccionados de grupos amina primarios y secundarios. Los ejemplos incluyen, pero no se limitan a, etilendiamina, hexametilendiamina, 1,2-propanodiamina, 2-metil-1,5-penta-metilendiamina, 2,2,4-trimetil-1,6-hexanodiamina, isoforonadiamina, diaminociclohexano,

xililendiamina, 1,12-diamino-4,9-dioxadodecano, p-fenilendiamina, m-fenilendiamina, bencidina, 4,4'-metilendianilina, 4,4'-metilenbis (2-cloroanilina), y sus combinaciones.

Otros ejemplos no limitantes de compuestos funcionales de poliamina adecuados incluyen los productos de reacción de adición de Michael de un compuesto con poliamina funcional, tal como una diamina, con un grupo ceto y/o aldo que contiene monómeros etilénicamente insaturados. El compuesto funcional de poliamina típicamente comprende al menos dos grupos amino primarios (es decir, un grupo funcional representado mediante la fórmula estructural $-NH_2$), y el grupo ceto y/o aldo que contienen monómeros etilénicamente insaturados incluyen, pero no se limitan a, (met)acroleína, diacetona (met)acrilamida, diacetona (met)acrilato, acetoacetoxietil (met)acrilato, vinil acetoacetato, crotonaldehído, 4-vinilbenzaldehído, y sus combinaciones. Los productos de reacción de adición de Michael resultantes pueden incluir un compuesto con al menos dos grupos amino secundarios (es decir, un grupo funcional representado por la fórmula estructural -NRH en la que R es un hidrocarburo) y al menos dos grupos funcionales ceto y/o aldo. Se aprecia que los grupos amino secundarios reaccionarán con los grupos funcionales isocianato de los prepolímeros de poliuretano para formar enlaces de urea y extender en cadena los poliuretanos. Además, los grupos funcionales ceto y/o aldo se extenderán desde la cadena principal del poliuretano extendido en cadena, tal como desde el átomo de nitrógeno del enlace de urea, por ejemplo, para formar un poliuretano con grupos funcionales ceto y/o aldo colgantes.

Los aminoalcoholes adecuados que pueden usarse para preparar el polímero a base de poliuretano incluyen, pero no se limitan a, etanolamina, propanolamina, butanolamina, y sus combinaciones.

Los ejemplos no limitantes de ésteres de hidroxialquilo de ácido (met)acrílico incluyen (met)acrilato de hidroximetilo, (met)acrilato de hidroxietilo, (met)acrilato de hidroxipropilo, (met)acrilato de hidroxibutilo, y sus combinaciones. Además, los ejemplos no limitantes de monoalcoholes cetofuncionales incluyen, pero no se limitan a, hidroxiacetona, 4-hidroxi-2-butanona, 5-hidroxi-4-octanona, y sus combinaciones. Los ejemplos no limitantes de monoalcoholes con aldo funcional incluyen la solución de D-lactaldehído, 4-hidroxi-pentanal, 5-hidroxi-hexanal, 5-hidroxi-5-metilhexanal, 4-hidroxi-4-metil-pentanal, 3-hidroxi-3-metilbutanal, y sus combinaciones.

Como se describió previamente, el polímero que forma al menos una porción de la envoltura polimérica comprende grupos aromáticos que se encontró que aumentan las propiedades de barrera de un recubrimiento formado a partir de una composición de recubrimiento de la presente invención que incluye las partículas de núcleo-envoltura. Como se usa en la presente descripción, el término “aromático” se refiere a un resto conjugado cíclicamente con una estabilidad (debido a la deslocalización) que es significativamente mayor que la de una estructura hipotética localizada. El anillo aromático puede incluir estructuras de anillo carbocíclico aromático o heteroaromático. Un “anillo carbocíclico aromático” se refiere a un anillo aromático con el grupo aromático completamente formado por átomos de carbono unidos, y un “anillo heteroaromático” se refiere a un anillo aromático con al menos un átomo de carbono del grupo aromático reemplazado por un heteroátomo tal como nitrógeno, oxígeno, azufre, o una de sus combinaciones. Los grupos aromáticos pueden incorporarse en el polímero a través de cualquiera de los componentes descritos previamente usados para formar el polímero. Por ejemplo, los grupos aromáticos pueden introducirse en la cadena principal del polímero con: compuestos que contienen hidroxilo que tienen grupos aromáticos tales como bis(2-hidroxietil)éteres de hidroquinona resorcinol (HER) y dioles que contienen anillos de furano; poliisocianatos que tienen grupos aromáticos tales como diisocianatos de tetrametilxilileno o TDI; poliaminas que tienen grupos aromáticos tales como xililendiaminas; y sus combinaciones. En algunos ejemplos, el polímero es un polímero a base de poliuretano que tiene grupos aromáticos y que se prepara a partir de una mezcla de reacción que comprende (i) un diisocianato aromático y (ii) un poliol de poliéster alifático o un poliol de poliéter alifático, y (iii) componentes adicionales opcionales tales como componentes de poliol aromáticos o alifáticos que incluyen dioles con carboxilo funcional, y/o poliaminas.

Además, los grupos aromáticos incorporados en el polímero que forman la envoltura polimérica pueden comprender un anillo aromático de seis miembros que se sustituye en cualquier posición tal como la posición orto, meta, y/o para. Por ejemplo, los grupos aromáticos usados para formar el polímero pueden comprender un anillo aromático de seis miembros sustituido en meta. Los ejemplos no limitantes de anillos aromáticos de seis miembros sustituidos en meta incluyen bis(2-hidroxietil)éteres de hidroquinona resorcinol (HER), diisocianato de tetrametilxilileno, y m-xililendiamina. Se aprecia que los grupos aromáticos incorporados en el polímero no se limitan a anillos de seis miembros y pueden seleccionarse de otros anillos de miembros que incluyen, pero no se limitan a, anillos aromáticos de cinco miembros tales como compuestos que contienen furano como se describió previamente.

El polímero que forma al menos una porción de la envoltura polimérica puede comprender al menos 10 % en peso, al menos 20 % en peso, o al menos 30 % en peso de materiales aromáticos, en base al peso total de sólidos del polímero. Por ejemplo, el polímero puede comprender al menos 10 % en peso, al menos 20 % en peso, o al menos 30 % en peso de materiales aromáticos meta-sustituidos. El porcentaje de material aromático puede determinarse, por ejemplo, mediante la adición del peso de todos los monómeros que contienen material aromático tal como un grupo aromático meta-sustituido, la división de ese número por el peso total de sólidos de la resina final y su multiplicación por 100. Por ejemplo, para un polímero fabricado a partir de 200 g de bis(2-hidroxietil)éter de hidroquinona resorcinol (HER), 250 g de diisocianato de tetrametilxilileno, y 550 g de un poliol de poliéter, añada los pesos de los dos monómeros aromáticos (200 g más 250 g), divida por el peso total (1000 g), y multiplique por 100 para obtener un 45 % de material aromático.

Cualquier combinación de los componentes descritos previamente puede usarse para formar el(los) segmento(s) de barrera del polímero. Por ejemplo, los polioles (tal como 1,3-bis(2-hidroxietoxi) benceno) pueden hacerse reaccionar con poliisocianatos (tal como TDI) para formar enlaces de uretano y las poliaminas (tal como la m-xililendiamina) pueden hacerse reaccionar con poliisocianatos para formar enlaces de urea. Se aprecia que uno o más de los polioles, poliisocianatos, y/o poliaminas pueden proporcionar grupos aromáticos al poliuretano. Se aprecia, además, que el poliol que contribuye a la formación de los segmentos de barrera puede proporcionar, además, los segmentos elastoméricos del polímero final. Por ejemplo, un poliol puede hacerse reaccionar con un isocianato para formar restos de uretano (como parte del segmento de barrera) mientras que el resto residual remanente (por ejemplo, la cadena principal de poliéter o poliéster) forma un segmento elastomérico.

El segmento de barrera de la envoltura polimérica puede tener una temperatura de transición vítrea (T_g) mayor que 0 °C, mayor que 10 °C, o mayor que 20 °C. La temperatura de transición vítrea (T_g) se determina mediante análisis mecánico dinámico mediante el uso de un modelo QA800 Dynamic Mechanical Analysis fabricado por TA Instruments (New Castle, Delaware) mediante el uso de los siguientes parámetros: modo: película de tensión, amplitud: 20 µm, frecuencia: 1 Hz, fuerza de sujeción: 15 cNm, ciclo de temperatura: -100 °C a 175 °C, velocidad de calentamiento: 3 °C/min., dimensiones de la muestra: 15,0 de longitud x ~ 6,5 de ancho (mm). Los picos de las curvas Tan Delta proporcionan las Tg de los diferentes segmentos que toman en consideración los picos conocidos de los materiales que forman los segmentos de barrera y los materiales que forman los segmentos elastoméricos.

Además, el(los) segmento(s) de barrera puede(n) comprende(n) al menos 30 % en peso o al menos 40 % en peso del polímero que forma la envoltura polimérica, en base al peso total de sólidos del polímero que forma la envoltura polimérica. El(Los) segmento(s) de barrera pueden comprender, además, hasta el 70 % en peso o hasta 60 % en peso del polímero que forma la envoltura polimérica, en base al peso total de sólidos del polímero que forma la envoltura polimérica. El polímero puede comprender, por ejemplo, el(los) segmento(s) de barrera en una cantidad de 30 % en peso a 70 % en peso o de 40 % en peso a 60 % en peso, en base al peso total de sólidos del polímero que forma la envoltura polimérica.

Como se indicó, el polímero que forma la envoltura polimérica incluye, además, segmento(s) elastomérico(s). El término “segmento elastomérico”, con respecto a un polímero, se refiere a una sección o secciones en la cadena principal de un polímero que imparte un grado de elasticidad que es mayor que el del segmento de barrera en el polímero y que ayuda a proporcionar las propiedades elastoméricas en un recubrimiento formado a partir de una composición de recubrimiento que contiene el polímero tal como cuando un recubrimiento formado a partir de una composición de recubrimiento que contiene el polímero se aplica sobre un sustrato. “Elastomérico” y términos similares como se usan en la presente descripción se refieren a materiales que imparten elasticidad. “Elasticidad” y términos similares se refieren a la capacidad de un material para volver a su forma o volumen original aproximado después de que el material se deforma, tal como por ejemplo, se estira.

Las propiedades elastoméricas de un sustrato, y/o cualquier recubrimiento sobre el mismo, se describen típicamente en términos del alargamiento a la rotura. El término “alargamiento a la rotura” y términos similares se refieren a la cantidad de alargamiento que un sustrato o recubrimiento puede soportar antes de romperse o agrietarse. El alargamiento a la rotura se determina con una unidad INSTRON® modelo 4443 SFL con una cámara de prueba de temperatura controlada (disponible comercialmente de Instron Corp.). La velocidad de prueba para la medición del alargamiento a la rotura a -40 °C se ejecuta a 5 mm/minuto y la velocidad de prueba para las mediciones del alargamiento a la rotura a temperatura ambiente (es decir, 20 °C a 25 °C) se ejecuta a 50 mm/minuto.

El(Los) segmento(s) elastomérico(s) del polímero es (son) diferente(s) del (de los) segmento(s) de barrera. El(Los) segmento(s) elastomérico(s) puede(n) comprender, por ejemplo, enlaces de éster, enlaces de éter, enlaces de sulfuro, caucho natural, caucho sintético, o sus combinaciones. Por ejemplo, el(los) segmento(s) elastomérico(s) del polímero puede formarse mediante enlaces de éster de un poliéster, enlaces de éter de un poliéter, enlaces de sulfuro de un polisulfuro, polímeros a base de caucho, sus copolímeros, o sus combinaciones.

Los ejemplos no limitantes de poliéteres y poliésteres adecuados para formar el(los) segmento(s) elastomérico(s) incluyen cualquiera de los poliéteres y poliésteres descritos previamente. Los ejemplos no limitantes de polisulfuros adecuados están disponibles comercialmente bajo el nombre comercial THIOPLAST®, un polímero de polisulfuro líquido, suministrado por Akzo Nobel, Greiz, Alemania. Otros polisulfuros adecuados pueden incluir polisulfuros descritos en “Sealants” de Adolfas Damusis, Reinhold Publishing Corp., 1967, en las páginas 175-195. Los polisulfuros se describen, además, en la publicación de solicitud de patente de Estados Unidos núm. 2015/0368512 en los párrafos [0025] a [0030].

Los ejemplos no limitantes de polímeros a base de caucho incluyen caucho de cis-1,4-poliisopreno, copolímeros de estireno/butadieno, caucho de polibutadieno, caucho de estireno/isopreno/butadieno, caucho de butilo, caucho de halobutilo, y sus combinaciones.

El(Los) segmento(s) elastomérico(s) del polímero puede tienen una temperatura de transición vítrea (T_g) menor que 0 °C, menor que -20 °C, o menos de -50 °C. La temperatura de transición vítrea (T_g) se determina mediante análisis mecánico dinámico con un modelo QA800 Dynamic Mechanical Analysis fabricado por TA Instruments (New Castle,

Delaware) como se describió previamente.

Además, el(los) segmento(s) elastomérico(s) puede(n) comprender al menos 30 % en peso o al menos 40 % en peso del polímero que forma la envoltura polimérica, en base al peso total de sólidos del polímero que forma la envoltura polimérica. El(Los) segmento(s) elastomérico(s) pueden comprender, además, hasta el 70 % en peso o hasta 60 % en peso del polímero que forma la envoltura polimérica, en base al peso total de sólidos del polímero que forma la envoltura polimérica. El polímero puede comprender, por ejemplo, el(los) segmento(s) elastomérico(s) en una cantidad de 30 % en peso a 70 % en peso o de 40 % en peso a 60 % en peso, en base al peso total de sólidos del polímero que forma la envoltura polimérica.

El polímero que comprende segmentos elastoméricos y de barrera puede prepararse mediante la reacción de cualquiera de los componentes descritos previamente que forman los segmentos elastoméricos y de barrera. Por ejemplo, el polímero que forma la envoltura polimérica puede prepararse mediante la reacción de un poliol de poliéster o poliéter, otros compuestos que contienen hidroxilo tales como 1,3-bis(2-hidroxietoxi) benceno, un poliisocianato, dioles que contienen ácido tal como ácido dimetilolpropiónico (DMPA), un componente etilénicamente insaturados con hidroxilo funcional, y, opcionalmente, compuestos de diamina. Tales polímeros pueden tener segmentos de barrera formados por grupos aromáticos, enlaces de uretano y, opcionalmente, enlaces de urea, así como también un(os) segmento(s) elastomérico(s) formado(s) por los enlaces de éster o éter.

Los componentes que forman el polímero pueden hacerse reaccionar de manera gradual, o pueden hacerse reaccionar simultáneamente. Por ejemplo, el polímero puede ser un poliuretano formado mediante la reacción de un diisocianato, un poliol, un diol que contiene un grupo carboxilo, y un monómero etilénicamente insaturado que contiene un grupo hidroxilo. El poliuretano puede, además, prepararse en presencia de catalizadores, inhibidores de la polimerización, y sus combinaciones. Los ejemplos no limitantes de catalizadores incluyen trietilaminia, N-etil morfolina, tributildiamina, y similares, así como también catalizadores de tipo estaño tales como dilaurato de dibutilestaño, dilaurato de dioctilestaño, y similares. Los inhibidores de la polimerización que pueden usarse para prevenir la polimerización de los compuestos etilénicamente insaturados durante la formación del poliuretano incluyen hidroquinona, hidroquinona monometiléter, p-benzoquinona, y similares.

El polímero que forma la envoltura polimérica puede tener, además, una arquitectura de polímero particular. Por ejemplo, el polímero que comprende segmentos elastoméricos y de barrera puede tener una arquitectura de copolímero lineal aleatorio o una arquitectura de copolímero de bloque lineal. Como se usa en la presente descripción, un “copolímero aleatorio” se refiere a un polímero con múltiples unidades de monómero dispuestas en un orden irregular, aleatorio. Un “copolímero de bloques” se refiere a un polímero con múltiples secuencias, o bloques, del mismo monómero que alterna en serie con al menos otro bloque que tiene diferentes monómeros. El copolímero de bloques puede ser un copolímero dibloque (copolímero con dos tipos de bloques), un copolímero tribloque (copolímero con tres tipos de bloques), un copolímero multibloque (copolímero con cuatro o más tipos de bloques), y sus combinaciones. En algunos ejemplos, el polímero es un copolímero de bloques que comprende: al menos un bloque que tiene grupos aromáticos y enlaces de uretano, enlaces de urea, o una de sus combinaciones; y al menos un segundo bloque diferente que tiene enlaces de éster, enlaces de éter, o una de sus combinaciones.

El polímero que forma la envoltura polimérica puede comprender, además, uno o más, tales como dos o más, grupos funcionales reactivos. El término “grupo funcional reactivo” se refiere a un átomo, grupo de átomos, funcionalidad, o grupo que tiene reactividad suficiente para formar al menos un enlace covalente con otro grupo reactivo en una reacción química. Los ejemplos no limitantes de grupos funcionales reactivos incluyen grupos de ácido carboxílico, grupos funcionales ceto (denominados, además, grupos funcionales cetona), grupos funcionales aldo (denominados, además, grupos funcionales aldehído), grupos amina, grupos epóxido, grupos hidroxilo, grupos tiol, grupos carbamato, grupos amida, grupos urea, grupos isocianato (que incluyen grupos isocianato bloqueados), grupos etilénicamente insaturados, y sus combinaciones. Se aprecia que el primer polímero que comprende segmentos elastoméricos y de barrera puede, además, estar libre (es decir, no contiene) ninguno de los grupos funcionales reactivos descritos previamente.

Como se describió previamente, las partículas de núcleo-envoltura de la presente invención incluyen un núcleo polimérico que se encapsula al menos parcialmente mediante la envoltura polimérica. El núcleo polimérico puede comprender, por ejemplo, un polímero de (met)acrilato, un polímero de vinilo, o una de sus combinaciones. El núcleo polimérico puede formarse mediante polimerización (por ejemplo, mediante polimerización en emulsión) de uno o más monómeros etilénicamente insaturados.

Los monómeros etilénicamente insaturados adicionales pueden comprender monómeros multietilénicamente insaturados, monómeros monoetilénicamente insaturados, o sus combinaciones. Un “monómero monoetilénicamente insaturado” se refiere a un monómero que comprende solo un grupo etilénicamente insaturado, y un “monómero multietilénicamente insaturado” se refiere a un monómero que comprende dos o más grupos etilénicamente insaturados.

Los ejemplos no limitantes de monómeros etilénicamente insaturados incluyen, pero no se limitan a, alquil ésteres de alquilos de ácido (met)acrílico, ésteres de hidroxialquilos de ácido (met)acrílico, monómeros insaturados que contienen

grupos ácidos, monómeros vinilaromáticos, monómeros insaturados que contienen aldo o ceto, y sus combinaciones.

Los ejemplos de ésteres de alquilo de ácido (met)acrílico no limitantes incluyen (met)acrilato de metilo, (met)acrilato de etilo, (met)acrilato de butilo, (met)acrilato de isobutilo, (met)acrilato de etilhexilo, (met)acrilato de laurilo, (met)acrilato de octilo, (met)acrilato de glicidilo, (met)acrilato de isononilo, (met)acrilato de isodecilo, (met)acrilato de vinilo, (met)acrilato de acetoacetoxietilo, (met)acrilato de acetoacetoxipropilo, y sus combinaciones. Otros ejemplos no limitantes incluyen diésteres de di(met)acrilato de alquilo formados a partir de la condensación de dos equivalentes de ácido (met)acrílico tal como, por ejemplo, di(met)acrilato de etilenglicol. También pueden usarse diésteres de di(met)acrilato de alquilo formados a partir de dioles de C_{2-24} tales como butanodiol y hexanodiol.

Los ejemplos no limitantes de ésteres de hidroxialquilo de ácido (met) acrílico, y de monómeros insaturados que contienen ceto y aldo incluyen cualquiera de los descritos previamente. Los ejemplos no limitantes de monómeros insaturados que contienen grupos ácidos incluyen ácido (met)acrílico, ácido itacónico, ácido maleico, ácido fumárico, ácido crotónico, ácido aspártico, ácido málico, ácido mercaptosuccínico, y sus combinaciones.

Los ejemplos no limitantes de monómeros vinilaromáticos incluyen estireno, 2,4-dimetilestireno, etilestireno, isopropilestireno, butilestireno, vinil naftaleno, viniltolueno, monómeros divinilaromáticos, tales como divinil benceno, y sus combinaciones.

El núcleo polimérico puede tener, además una temperatura de transición vítrea menor que 25 °C, tal como menor que 20 °C, menor que 10 °C, menor que 0 °C, menor que -10 °C, o menor que -20 °C, o menor que -30 °C, o menor que -40 °C. La Tg se basa en la Tg suministrada/conocida de los materiales usados para formar el núcleo polimérico.

Después de formar el polímero para la envoltura polimérica (tal como el poliuretano identificado anteriormente, por ejemplo), el polímero y los monómeros etilénicamente insaturados adicionales pueden someterse a un proceso de polimerización para formar las partículas de núcleo-envoltura. Los monómeros etilénicamente insaturados adicionales pueden añadirse después de formar el polímero para la envoltura polimérica. Alternativamente, los monómeros etilénicamente insaturados adicionales pueden usarse como diluyentes durante la preparación del polímero y no adicionarse después de la formación del polímero. Se aprecia que los monómeros etilénicamente insaturados pueden usarse como diluyentes durante la preparación del polímero y pueden añadirse, además, después de la formación del polímero. La polimerización puede conducirse mediante el uso de técnicas reconocidas en la técnica así como también de aditivos convencionales tales como emulsionantes, coloides protectores, iniciadores de radicales libres, y agentes de transferencia en cadena conocidos en la técnica.

Se aprecia que el núcleo polimérico puede incluir cualquiera de los grupos funcionales reactivos descritos previamente con respecto a la envoltura polimérica. Alternativamente, el núcleo polimérico puede estar libre de cualquiera o todos los grupos funcionales reactivos descritos previamente. Como se indica, el núcleo polimérico y la envoltura polimérica de las partículas de núcleo-envoltura pueden prepararse para proporcionar una envoltura polimérica hidrófila con dispersabilidad/estabilidad en agua mejorada y un núcleo polimérico hidrófobo. Como tal, la envoltura polimérica puede comprender grupos hidrófilos dispersables en agua mientras que el núcleo polimérico puede estar libre de grupos hidrófilos dispersables en agua. Por ejemplo, la envoltura polimérica puede comprender grupos funcionales de ácido carboxílico que pueden estar al menos parcialmente neutralizados (es decir, al menos 30 por ciento del equivalente de neutralización total) por una base inorgánica, tal como una amina volátil, para formar un grupo de sal como se describió previamente, mientras que el núcleo polimérico hidrófobo puede estar libre de grupos de ácido carboxílico y grupos de sal formados a partir de los mismos. Los ejemplos de aminas adecuadas son amoniaco, dimetilamina, trimetilamina, monoetanolamina, y dimetiletanolamina. Se aprecia que las aminas se evaporarán durante la formación del recubrimiento para exponer los grupos funcionales de ácido carboxílico y permitir que los grupos funcionales de ácido carboxílico experimenten reacciones adicionales tales como con un agente de reticulación reactivo con los grupos funcionales de ácido carboxílico. Otros ejemplos no limitantes de grupos dispersables en agua incluyen grupos polioxialquileno. Los grupos hidrófilos dispersables en agua pueden aumentar la dispersabilidad/estabilidad en agua de la envoltura polimérica en el medio acuoso, de manera que la envoltura polimérica encapsula al menos parcialmente el núcleo hidrófobo.

En algunos ejemplos, el núcleo polimérico comprende un polímero de (met)acrilato y la envoltura polimérica comprende un poliuretano con grupos funcionales de ácido carboxílico colgantes y/o terminales y, opcionalmente, otros grupos funcionales reactivos tales como grupos hidroxilo. Un “grupo colgante” se refiere a un grupo lateral que es una rama del lado de la cadena principal del polímero y que no es parte de la cadena principal del polímero. Por el contrario, un “grupo terminal” se refiere a un grupo en un extremo de la cadena principal del polímero y que es parte de la cadena principal del polímero.

La envoltura polimérica también puede unirse covalentemente a al menos a una porción del núcleo polimérico. Por ejemplo, la envoltura polimérica puede unirse covalentemente al núcleo polimérico mediante la reacción de al menos un grupo funcional en los monómeros y/o prepolímeros que se usan para formar la envoltura polimérica con al menos un grupo funcional en los monómeros y/o prepolímeros que se usan para formar el núcleo polimérico. Los grupos funcionales pueden incluir cualquiera de los grupos funcionales descritos previamente siempre y cuando al menos un grupo funcional de los monómeros y/o prepolímeros que se usan para formar la envoltura polimérica sea reactiva con

al menos un grupo funcional de los monómeros y/o prepolímeros que se usan para formar el núcleo polimérico. Por ejemplo, los monómeros y/o prepolímeros que se usan para formar la envoltura polimérica y el núcleo polimérico pueden comprender ambos al menos un grupo etilénicamente insaturado que reaccionan entre sí para formar un enlace químico. Como se usa en la presente descripción, un "prepolímero" se refiere a un precursor de polímero capaz de reacciones adicionales o polimerización por uno o más grupos reactivos para formar una masa molecular más alta o un estado reticulado.

En algunos ejemplos, las partículas de núcleo-envoltura de la presente invención se preparan con: (i) monómeros etilénicamente insaturados; (ii) prepolímeros de poliuretano que comprenden grupos funcionales isocianato, grupos funcionales de ácido carboxílico, grupos etilénicamente insaturados, y, opcionalmente, grupos funcionales hidroxilo; y (iii) opcionalmente, una diamina que puede o no puede incluir grupos aromáticos. Las partículas de núcleo-envoltura resultantes comprenden un núcleo polimérico preparado a partir de monómeros etilénicamente insaturados que se enlazan covalentemente a al menos una porción de una envoltura de poliuretano que tiene grupos funcionales de ácido carboxílico colgantes, enlaces de uretano, grupos aromáticos, y, opcionalmente, enlaces de urea. Para mejorar la dispersabilidad/estabilidad en agua, los grupos funcionales de ácido carboxílico en la envoltura polimérica pueden neutralizarse al menos parcialmente (es decir, al menos 30 por ciento del equivalente de neutralización total) mediante una base inorgánica, tal como una amina volátil, para formar un grupo de sal como se describió previamente.

Las partículas de núcleo-envoltura pueden, además, prepararse de manera que la envoltura comprenda al menos 75 % en peso de las partículas de núcleo-envoltura, en base al peso total de sólidos de la partícula de núcleo-envoltura. En algunos ejemplos, las partículas de núcleo-envoltura se preparan de manera que la envoltura comprenda al menos 80 % en peso de las partículas de núcleo-envoltura, o al menos 85 % en peso de las partículas de núcleo-envoltura, o al menos 90 % en peso de las partículas de núcleo-envoltura, en base al peso total de sólidos de la partícula de núcleo-envoltura.

Como se indica, las partículas poliméricas de núcleo-envoltura se dispersan en el medio portador acuoso de la composición de recubrimiento de acuerdo con la presente invención. Se aprecia que cualquier combinación de partículas de núcleo-envoltura descritas en la presente descripción puede dispersarse en un medio acuoso para formar un látex. Como se usa en la presente descripción, un "látex", con respecto a las partículas de núcleo-envoltura, se refiere a una dispersión coloidal acuosa de las partículas poliméricas.

Las partículas de núcleo-envoltura pueden comprender al menos 40 % en peso, tal como al menos 50 % en peso, o al menos 60 % en peso de la composición de recubrimiento, en base al peso total de sólidos de la composición de recubrimiento de la presente invención. Las partículas de núcleo-envoltura pueden comprender hasta 90 % en peso, tal como hasta 80 % en peso, o hasta 75 % en peso de la composición de recubrimiento de acuerdo con la presente invención, en base al peso total de sólidos de la composición de recubrimiento. Por ejemplo, la composición de recubrimiento de la presente invención puede comprender las partículas de núcleo-envoltura en una cantidad de 40 a 90 % en peso, o de 50 a 80 % en peso, o de 60 a 75 % en peso de la composición de recubrimiento, en base al peso total de sólidos de la composición de recubrimiento.

Se descubrió que la adición de las partículas de núcleo-envoltura a la composición de recubrimiento proporciona buenas propiedades elastoméricas y de barrera. Por ejemplo, las partículas de núcleo-envoltura mejoraron el alargamiento a la rotura del recubrimiento final a bajas temperaturas tal como a -40 °C, en tanto mantiene buenas propiedades de barrera.

Como se describió previamente, la composición de recubrimiento, de acuerdo con la presente invención, incluye además, uno(s) polímero(s) elastomérico(s) que pueden aumentar aún más la elasticidad del recubrimiento final. Los ejemplos no limitantes de polímeros elastoméricos incluyen poliésteres, poliéteres, polisulfuros, cauchos naturales, cauchos sintéticos, sus copolímeros, o sus combinaciones. Los ejemplos de poliésteres, poliéteres, polisulfuros y polímeros a base de caucho adecuados incluyen, pero no se limitan a, cualquiera de los descritos previamente. Otros ejemplos no limitantes de polímeros elastoméricos se describen en la patente de Estados Unidos núm. 8,716,402 en la columna 4, línea 34 a la columna 5, línea 2.

El(Los) polímero(s) elastomérico(s) puede(n) dispersarse, en un medio acuoso para formar una dispersión separada antes de combinarse con los otros componentes de la composición de recubrimiento. La dispersión polimérica puede combinarse después con otros componentes para formar la composición de recubrimiento de la presente invención. El(Los) polímero(s) elastomérico(s) puede(n) dispersarse, además, con las partículas de núcleo-envoltura y después combinarse con otros componentes para formar la composición de recubrimiento de la presente invención.

El(Los) polímero(s) elastomérico(s) puede(n) comprender al menos 1 % en peso, tal como al menos 5 % en peso, o al menos 8 % en peso de la composición de recubrimiento, en base al peso total de sólidos de la composición de recubrimiento. El(Los) polímero(s) elastomérico(s) puede(n) comprender hasta 50 % en peso, tal como hasta 340 % en peso, hasta 30 % en peso, o hasta 20 % en peso de la composición de recubrimiento, en base al peso total de sólidos de la composición de recubrimiento. La composición de recubrimiento puede comprender, por ejemplo, el(los) polímero(s) elastomérico(s) en una cantidad, de 1 a 50 % en peso, tal como de 5 a 30 % en peso, o de 5 a 20 % en peso, en base a los sólidos totales peso de la composición de recubrimiento.

Las partículas de núcleo-envoltura y los polímeros elastoméricos que forman la composición de recubrimiento pueden tener grupos funcionales que son reactivos entre sí o consigo mismos, de manera que los polímeros se reticulan por sí mismos. La composición de recubrimiento puede, opcionalmente, además, incluir un reticulador. Como se usa en la presente descripción, un "reticulador" se refiere a una especie química que comprende dos o más grupos funcionales que son reactivos con otros grupos funcionales y que es capaz de unir dos o más monómeros o moléculas de polímero a través de enlaces covalentes. Los ejemplos no limitantes de reticuladores que pueden usarse con las composiciones descritas en la presente descripción incluyen carbodiimidas, polihidrazidas, aziridinas, resinas epoxi, resinas de carbamato alquiladas, (met)acrilatos, isocianatos, isocianatos bloqueados, poliácidos, poliaminas, poliamidas, aminoplastos (tales como productos de la condensación de melamina formaldehido), melaminas, hidroxialquil ureas, hidroxialquil amidas, y cualquiera de sus combinaciones. Se aprecia que la composición de recubrimiento puede incluir un tipo único o múltiples tipos de reticuladores.

Los reticuladores usados con las composiciones de barrera elásticas descritas en la presente descripción pueden ser reactivos con las partículas de núcleo-envoltura, los polímeros elastoméricos, o cualquiera de sus combinaciones. Por ejemplo, las composiciones de recubrimiento de la presente invención pueden comprender una carbodiimida reactiva con las partículas de núcleo-envoltura, los polímeros elastoméricos, o cualquier combinación de los mismos. Los ejemplos no limitantes de carbodiimidas adecuadas, se describen en la patente de Estados Unidos núm. 2011/0070374.

En algunos ejemplos, la composición de recubrimiento comprende partículas de núcleo-envoltura con ácido carboxílico funcionales y/o polímeros elastoméricos con ácido carboxílico funcionales, y un reticulador de carbodiimida que es reactivo con los grupos funcionales de ácido carboxílico. Como se indica, la composición de recubrimiento puede comprender dos o más reticuladores diferentes que son reactivos con diferentes grupos funcionales. Por tanto, la composición de recubrimiento de la presente invención puede comprender, por ejemplo, un reticulador de polihidrazida reactivo con grupos funcionales ceto y/o aldo u otro reticulador reactivo con grupos funcionales hidroxilo, así como también un reticulador de carbodiimida reactivo con grupos funcionales de ácido carboxílico.

La composición de recubrimiento puede comprender, además, un primer reticulador seleccionado de una polihidrazida, una carbodiimida o una de sus combinaciones, y un reticulador secundario que es diferente del primer reticulador y que puede usarse para ayudar a mantener las propiedades deseadas de los recubrimientos finales. Por ejemplo, los reticuladores secundarios pueden añadirse para detener el reblandecimiento del recubrimiento final a altas temperaturas (por ejemplo, por encima de 100 °C). Los ejemplos no limitantes de reticuladores secundarios adecuados incluyen melaminas, hidroxialquilureas, hidroxialquilamidas, isocianatos bloqueados, y sus combinaciones. Los reticuladores secundarios pueden ser reactivos con las partículas de núcleo-envoltura, el(los) polímero(s) elastomérico(s), o cualquiera de sus combinaciones.

El(Los) reticulador(es) puede(n) comprender al menos 1 % en peso, tal como al menos 2 % en peso, o al menos 3 % en peso de la composición de recubrimiento, en base al peso total de sólidos de la composición de recubrimiento. El(Los) reticulador(es) puede(n) comprender hasta 10 % en peso, o hasta 8 % en peso, o hasta 5 % en peso de la composición de recubrimiento, en base al peso total de sólidos de la composición de recubrimiento. La composición de recubrimiento de la presente invención puede comprender, por ejemplo, el(los) reticulador(es) en una cantidad total de 1 a 10 % en peso, o de 2 a 8 % en peso, o de 3 a 8 % en peso de la composición de recubrimiento, en base al peso total de sólidos de la composición de recubrimiento. Si se usa(n), los reticulador(es) secundario(s) como se establece anteriormente puede(n) incluirse en la composición de recubrimiento de la presente invención en una cantidad menor que la del primer reticulador.

Las composiciones de recubrimiento pueden incluir, además, una carga inorgánica en láminas. Como se usa en la presente descripción, una "carga inorgánica en láminas" se refiere a un material inorgánico en forma de láminas. El término "en láminas" se refiere a una estructura en la que una dimensión es sustancialmente más pequeña que las otras dos dimensiones de la estructura, lo que da como resultado una apariencia de tipo plano. Las cargas inorgánicas en láminas están generalmente en forma de laminillas, láminas, plaquetas, escamas, o placas apiladas con una anisometría relativamente pronunciada. La(s) carga(s) inorgánica(s) en láminas puede(n) mejorar aún más el rendimiento de barrera del recubrimiento resultante al reducir la permeabilidad de líquidos y gases.

Las cargas inorgánicas en láminas adecuadas pueden incluir aquellas que tienen una alta relación de aspecto, tal como por ejemplo, vermiculita, mica, talco, wollastonita, clorito, escamas metálicas, arcillas en láminas, y sílices en láminas. Tales cargas típicamente tienen diámetros de 1 a 20 µm (micras), 2 a 5 µm (micras), o 2 a 10 µm (micras). La relación de aspecto de las cargas puede ser al menos de 5:1, tal como al menos de 10:1 o 20:1. Por ejemplo, las escamas de mica pueden tener una relación de aspecto de 20:1 o más, el talco puede tener una relación de aspecto de 10:1 a 20:1, y la vermiculita puede tener una relación de aspecto de 200:1 a 10 000:1.

Las composiciones de recubrimiento de la presente invención pueden incluir opcionalmente otros materiales opcionales. Por ejemplo, las composiciones de recubrimiento pueden comprender, además, un colorante. Como se usa en la presente descripción, "colorante" se refiere a cualquier sustancia que imparte color y/u otra opacidad y/u otro efecto visual a la composición. El colorante puede adicionarse al recubrimiento en cualquier forma adecuada, tales como partículas discretas, dispersiones, soluciones, y/o escamas. Puede usarse un solo colorante o una mezcla de

dos o más colorantes en los recubrimientos de la presente invención.

Los ejemplos de colorantes incluyen pigmentos (orgánicos o inorgánicos), colorantes, y tintes, tales como los usados en la industria de la pintura y/o enumerados en la Dry Color Manufacturers Association (DCMA), así como también composiciones de efectos especiales. Un colorante puede incluir, por ejemplo, un polvo sólido finamente dividido que es insoluble, pero humectable, en las condiciones de uso. Un colorante puede ser orgánico o inorgánico y puede ser aglomerado o no aglomerado. Los colorantes pueden incorporarse en los recubrimientos mediante el uso de un vehículo de trituración, tal como un vehículo de trituración acrílico, cuyo uso será familiar para un experto en la técnica.

Los pigmentos y/o composiciones de pigmentos ilustrativos incluyen, pero no se limitan a, pigmento bruto de dioxazina de carbazol, azo, monoazo, disazo, naftol AS, tipo de sal (escamas), bencimidazolona, isoindolinona, isoindolina y ftalocianina policíclica, quinacridona, perileno, perinona, dicetopirrolo pirrol, tioíndigo, antraquinona, indantrona, antrapirimidina, flavantrona, pirantrona, antantrona, dioxazina, triarilcarbonio, pigmentos de quinoftalona, rojo de diceto pirrolo pirrol ("DPPBO rojo"), dióxido de titanio, negro de carbón, y sus mezclas o sus combinaciones. Los términos "pigmento" y "carga de color" pueden usarse indistintamente.

Los tintes ilustrativos incluyen, pero no se limitan a, aquellos que se basan en solventes y/o de base acuosa tales como ftalo verde o azul, óxido de hierro, vanadato de bismuto, y sus mezclas o combinaciones.

Los ejemplos de tintes incluyen, pero no se limitan a, pigmentos dispersos en portadores a base de agua o miscibles en agua tales como AQUA-CHEM 896 disponible comercialmente de Degussa, Inc., CHARISMA COLORANTS y MAXITONER INDUSTRIAL COLORANTS disponible comercialmente de Accurate Dispersions Division de Eastman Chemical, Inc.

Otros ejemplos no limitantes de materiales opcionales que pueden usarse con las composiciones de recubrimiento de la presente invención incluyen plastificantes, partículas resistentes a la abrasión, partículas resistentes a la corrosión, aditivos inhibidores de la corrosión, antioxidantes, estabilizadores de la luz de aminas impedidas, absorbentes y estabilizadores de luz UV, surfactantes, agentes de control de flujo y superficie, agentes tixotrópicos, cosolventes orgánicos, diluyentes reactivos, catalizadores, inhibidores de la reacción, y otros auxiliares habituales.

Las composiciones de recubrimiento de la presente invención pueden prepararse mediante la mezcla de las partículas de núcleo-envoltura y los polímeros elastoméricos descritos anteriormente y, opcionalmente, uno o más reticulador(es) y cualquiera de los otros componentes descritos previamente en un medio portador acuoso. Como se describió previamente, las partículas de núcleo-envoltura y los polímeros elastoméricos pueden formarse como dispersiones separadas. Como tal, los polímeros descritos previamente y las partículas de núcleo-envoltura pueden prepararse primero como dispersiones separadas y después combinarse junto con los otros componentes opcionales para formar la composición de recubrimiento. Alternativamente, dos o más de los componentes descritos previamente pueden dispersarse juntos en el mismo medio acuoso antes de combinarlos con los componentes restantes de la composición de recubrimiento.

Después de formar las composiciones de recubrimiento de la presente invención, las composiciones pueden aplicarse a una amplia gama de sustratos conocidos en la industria de los recubrimientos. Los ejemplos no limitantes de sustratos adecuados incluyen sustratos de automóviles, sustratos industriales, sustratos de empaque, aeronaves y componentes de aeronaves, sustratos marinos y sus componentes tales como barcos, embarcaciones, y otras instalaciones de costa adentro y costa afuera, suelos y muebles de madera, indumentaria, electrónica, que incluye carcasas y placas de circuitos, vidrio y transparencias, equipos deportivos, que incluye los pabellones de golf y similares. Estos sustratos pueden ser, por ejemplo, metálicos o no metálicos. Los sustratos metálicos incluyen, pero no se limitan a, estaño, acero (que incluye acero electrogalvanizado, acero laminado en frío, acero galvanizado por inmersión en caliente, entre otros), aluminio, aleaciones de aluminio, aleaciones de zinc-aluminio, acero recubierto con una aleación de zinc-aluminio, y acero laminado en aluminio. Los sustratos no metálicos incluyen sustratos poliméricos tales como poliéster, poliolefina, poliamida, celulósico, poliestireno, poliacrílico, poli(etilennaftalato), polipropileno, polietileno, nailon, EVOH, ácido poliláctico, y otros sustratos poliméricos "verdes", poli(etilentereftalato) (PET), policarbonato, policarbonato acrilobutadieno estireno (PC/ABS), poliamida, madera, chapa, compuesto de madera, tablero de partículas, fibropaneles de densidad media, cemento, piedra, cerámica, vidrio, papel, cartón, textiles, cuero tanto sintético como natural, y similares o combinaciones o compuestos de cualquiera de los anteriores.

Los ejemplos no limitantes de sustratos específicos adecuados incluyen pelotas de atletismo, tales como pelotas de fútbol, pelotas de baloncesto, pelotas de voleibol, pelotas de fútbol, pelotas para raqueta, pelotas de squash, pelotas de playa, pelotas de tenis, pelotas de golf, pelotas de béisbol, y similares; balsas inflables, muebles, juguetes, y similares; colchones de aire, bolsas de aire, amortiguadores de aire, cámaras de aire, toboganes de emergencia, chalecos salvavidas, equipos y dispositivos médicos, tales como bolsas de presión arterial, catéteres, y similares; neumáticos, tales como la porción exterior del neumático, una capa del cuerpo o el revestimiento interior del neumático, y/o neumáticos que necesitan reparación en los que el revestimiento se aplica para ayudar a reparar el neumático, donde los neumáticos pueden incluir neumáticos de bicicleta, neumáticos de automóvil, cámaras de bicicleta, neumáticos de bicicleta ultraterreno, neumáticos de motocicleta, neumáticos de tractor de césped, y similares; globos, cámaras de aire, u otras aplicaciones de calzado, material de empaque, tales como botellas, envoltorios, de alimentos,

o láminas de plástico, mangueras, bolsas de basura, bombillas de plástico, extintores de incendios, pantallas LED, televisores de plasma, paracaídas, tanques de buceo, cilindros de gas, espuma flexible, espuma rígida, otras tuberías, mangueras, tubos, y similares; necesidades arquitectónicas, tales como ventanas, techos, revestimientos, y similares; cables de fibra óptica, sellos y juntas, baterías, ropa y otros textiles, revestimientos y cubiertas de piscinas, jacuzzis, tanques, productos electrónicos, baldes, y cubos.

Las composiciones de recubrimiento de la presente invención son particularmente útiles cuando se aplican a sustratos elastoméricos que exhiben un grado de elasticidad. Los ejemplos de tales sustratos incluyen, entre otros, uretano termoplástico, cuero sintético, cuero natural, cuero natural acabado, cuero sintético acabado, espuma de acetato de etilenvinilo, poliolefinas y mezclas de poliolefinas, acetato de polivinilo y copolímeros, cloruro de polivinilo y copolímeros, elastómeros de uretano, textiles sintéticos, textiles naturales, cauchos, y sus combinaciones. Los sustratos pueden incluir, además, aquellos que tienen permeabilidad a los gases, tales como sustratos que comprenden polímeros, que incluyen, pero no se limitan a, poliésteres, poliolefinas, poliamidas, celulósicos, poliestirenos, poliacrílicos, policarbonatos, tereftalato de polietileno), poli(naftalato de etileno), y sus combinaciones. Se aprecia que los sustratos pueden incluir materiales elastoméricos permeables a los gases.

Se descubrió que las composiciones de recubrimiento de la presente invención pueden aplicarse a un sustrato y curarse para formar recubrimientos elásticos de barrera a los gases que proporcionan tanto elasticidad a baja temperatura como un buen rendimiento de barrera a los gases oxígeno/nitrógeno. Por ejemplo, se ha encontrado que los recubrimientos depositados a partir de las composiciones de recubrimiento descritas en la presente descripción presentan un alargamiento a la rotura de al menos 25 % a -40 °C, al menos 50 % a -40 °C, al menos 75 % a -40 °C, o al menos 100 % a -40 °C. Los recubrimientos exhiben, además, un alargamiento a la rotura de al menos 100 % a temperaturas cercanas a la temperatura ambiente (20 °C a 25 °C) y superiores. Además, los recubrimientos elásticos de barrera a los gases presentan, además una buena permeabilidad al oxígeno a temperaturas de -40 °C a 100 °C, tal como una permeabilidad al oxígeno de 100 o menos cc•mm/m^2• día • atm, 80 o menos cc•mm/m^2 • día • atm, 60 o menos cc•mm/m^2 • día • atm, 50 o menos cc•mm/m^2 • día • atm, o 40 o menos cc•mm/m^2 • día • atm a 23 °C y 50 % de humedad relativa.

El alargamiento a la rotura se determina con una unidad INSTRON® modelo 4443 SFL con una cámara de prueba de temperatura controlada (disponible comercialmente de Instron Corp.). La permeabilidad al oxígeno se determina con un sistema de prueba OX-TRAN® 1/50 (disponible comercialmente de Mocon Inc.) a 23 °C y 50 % de humedad relativa de acuerdo con el método ASTM F1927-14.

Para aumentar la adhesión de un recubrimiento a un sustrato, el sustrato puede tratarse química y/o mecánicamente antes de aplicar una composición de recubrimiento o película descrita en la presente descripción. Por ejemplo, la superficie del sustrato puede convertirse en rugosa, tratada con vapor, tratada con una solución química, o calentada antes de aplicar una composición o película de recubrimiento. Cualquier combinación de estos métodos de tratamiento puede usarse conjuntamente para mejorar la adhesión de un recubrimiento al sustrato.

El proceso de dar rugosidad a la superficie de un sustrato puede comprender raspar o desgastar la superficie del sustrato de manera que la textura de la superficie se ajuste para incluir desviaciones verticales aumentadas o adicionales. La superficie del sustrato puede convertirse en rugosa mediante el uso de varios métodos que incluyen, pero no se limitan a, chorro de arena, lijado con papel de lija, o una de sus combinaciones. Como se usa en la presente descripción, “chorro de arena” se refiere a un proceso de pulverización de arena, o partículas finas de otros materiales tal como grava, sobre la superficie de un sustrato. El chorro de arena puede usar aire comprimido para rociar la arena u otros materiales finos en partículas a una presión y velocidad suficientes para raspar la superficie del sustrato.

Como se indicó, la superficie del sustrato puede tratarse, además, con vapor y/o una solución química. Como se usa en la presente descripción, “vapor” se refiere a un vapor o neblina formada a partir de agua, y una “solución química” se refiere a una mezcla líquida de dos o más sustancias. Los ejemplos no limitantes de soluciones químicas que pueden usarse para tratar la superficie del sustrato incluyen soluciones que comprenden compuestos clorados. Los ejemplos de compuestos clorados adecuados incluyen, pero no se limitan a, hipoclorito, ácido tricloroisocianúrico, y sus combinaciones. Una solución química disponible comercialmente incluye Clorox Clean-Up® de Clorox Company. El vapor y/o la solución química puede aplicarse a la superficie del sustrato para eliminar contaminantes y otros objetos.

Además, el sustrato o la superficie del sustrato que va a recubrirse puede calentarse para aumentar aún más la adhesión de un recubrimiento. Por ejemplo, el sustrato o la superficie del sustrato puede calentarse a una temperatura de 100 °C a 300 °C, o de 120 °C a 280 °C, o de 150 °C a 250 °C. El sustrato o la superficie del sustrato puede calentarse con calor convectivo, radiación electromagnética tal como radiación infrarroja, o una de sus combinaciones. El término "calor convectivo" se refiere a una transferencia de calor en un gas, y "radiación electromagnética" se refiere a la energía radiante liberada por procesos electromagnéticos. La radiación electromagnética incluye ondas de radio, microondas, radiación infrarroja e infrarroja cercana, luz visible, y radiación ultravioleta.

Como se indicó anteriormente, la superficie de un sustrato puede tratarse con cualquier combinación de los métodos de tratamiento descritos previamente. Por ejemplo, la superficie de un sustrato puede tratarse con chorro con arena,

tratarse con vapor y una solución química de hipoclorito, y después calentarse a una temperatura de 100 °C a 300 °C antes de aplicar una composición de recubrimiento.

Las composiciones de recubrimiento de la presente invención pueden aplicarse al sustrato por diversos medios conocidos en la técnica que incluyen, pero no se limitan a, pulverización, inmersión, cepillado, laminado, y similares. Además, las composiciones de recubrimiento pueden aplicarse a un sustrato mediante el uso de diversos dispositivos. Por ejemplo, cuando se aplican al revestimiento interior de un neumático, las composiciones de recubrimiento pueden aplicarse por pulverización mediante el uso de dispositivos que aseguran y hacen girar el neumático durante la aplicación.

En algunos ejemplos, con referencia a la Figura 1, la composición de recubrimiento se aplica por pulverización a la porción interior de un neumático 12, tal como un revestimiento interior del neumático 12, mediante el uso de un dispositivo 10 que asegura y gira el neumático 12 en una posición vertical durante la aplicación. El dispositivo 10 incluye un bastidor giratorio 14 y un motor 16, tal como un motor eléctrico, que está montado en el bastidor giratorio 14. Uno o más rodillos de accionamientos 18 y rodillos de giro libre 20 se unen además, al bastidor rotador 14. Se aprecia que el número de rodillos de accionamiento 18 y de rodillos de giro libre 20 puede seleccionarse en base al tamaño del neumático 12 para soportar y girar el neumático 12.

Con referencia a las Figuras 1 y 2, el neumático 12 se coloca en una posición vertical sobre el bastidor rotador 14 de manera que los rodillos de accionamiento 18 y los rodillos de giro libre 20 entren en contacto con el exterior y/o el interior del neumático 12. Los rodillos de accionamientos 18 y los rodillos de giro libre 20 pueden colocarse en diversas áreas del neumático 12. Por ejemplo, y como se muestra en la Figura 1, los rodillos de accionamiento 18 y los rodillos de giro libre 20 pueden montarse en el bastidor rotador 14 de manera que los rodillos de accionamiento 18 y los rodillos de giro libre 20 entren en contacto con la porción inferior exterior del neumático 12. Además, y como se muestra en la Figura 2, los rodillos de giro libre 20 pueden montarse en el bastidor rotador 14 de manera que los rodillos de giro libre 20 entren en contacto con la porción superior exterior del neumático 12. Se descubrió que los rodillos de giro libres 20 en contacto con la porción superior exterior del neumático 12 proporcionan una fuerza hacia abajo sobre el neumático que elimina el rebote del neumático 12 durante la rotación del neumático 12.

Con referencia nuevamente a las Figuras 3 y 4, el dispositivo 10 incluye además pistolas pulverizadoras 22 que incluyen, pero sin limitarse a, pistolas pulverizadoras sin aire 22. Las pistolas pulverizadoras 22 se montan en el bastidor rotador 14 y pueden ajustarse a diferentes posiciones para dispensar las composiciones de recubrimiento de la presente invención sobre el interior del neumático 12, tal como el revestimiento interior del neumático 12. Las pistolas pulverizadoras 22 pueden ajustarse para lograr una cobertura de recubrimiento uniforme sobre el interior del neumático 12. Además, las toberas de cada pistola pulverizadora 22 pueden dimensionarse para ayudar a conseguir la cobertura de recubrimiento deseada.

Como se muestra en las Figuras 1 y 2, las pistolas pulverizadoras 22 descritas previamente se acoplaban a una bomba de alta presión 24 para suministrar las composiciones de recubrimiento de la presente invención desde un depósito o contenedor 26 a las pistolas pulverizadoras 22. Cuando las pistolas pulverizadoras 22 no están en operación, la composición de recubrimiento se recircula de regreso a la bomba 24 a alta presión. Cada bomba de alta presión 24 puede conectarse a una pistola pulverizadora 22 con una línea de fluido de alta presión. Como se muestra además en la Figura 1, puede usarse un regulador de alta presión 28 para ajustar la presión del recubrimiento durante la aplicación de la composición de recubrimiento.

Con referencia a la Figura 4, el dispositivo 10 puede comprender además un soplador/calentador de aire 30 que produce aire caliente y que puede aplicarse al neumático 12 con un conducto u otro conducto 32 antes, durante y/o después de la aplicación de la composición de recubrimiento. La temperatura y el régimen de flujo de aire del aire caliente pueden seleccionarse para lograr un secado óptimo del recubrimiento aplicado sobre el neumático 12.

El dispositivo 10 puede incluir además otros componentes que incluyen, pero sin limitarse a, un engranaje y un sensor 34 que pueden proporcionar retroalimentación de la velocidad del motor para ayudar a controlar la velocidad de rotación del neumático 12 (véase Figura 4). Puede usar, además un sistema de control 36, como se muestra en las Figuras 1 y 2, para controlar los diversos componentes del dispositivo 10. Por ejemplo, el dispositivo 10 puede comprender un sistema de control 36 que controla las pistolas pulverizadoras 22/el régimen de flujo del recubrimiento, el soplador/calentador de aire 30, la velocidad de rotación del neumático 12, y el número de recubrimientos aplicados al neumático 12. El sistema de control 36 puede comprender uno o más microprocesadores, CPU, y/u otros dispositivos informáticos.

Durante la operación, el sistema de control 36 puede causar que el neumático 12 gire a lo largo de la posición vertical. A medida que el neumático 12 gira, el sistema de control 36 activará las pistolas pulverizadoras 22 para aplicar las composiciones de recubrimiento de la presente invención al interior del neumático 12 mientras que el aire caliente desde el soplador/calentador de aire 30 se sopla al interior del neumático 12. Se aprecia que la velocidad de rotación del neumático 12, el régimen de flujo del recubrimiento y el número de capas aplicadas determinarán el grosor del recubrimiento final. Como tal, el sistema de control 36 puede configurarse para proporcionar un grosor de recubrimiento deseado controlando la velocidad de rotación del neumático 12, el régimen de flujo del recubrimiento y

el número de capas aplicadas.

El dispositivo 10 anterior puede usarse para aplicar las composiciones de recubrimiento de la presente invención a diversos tipos de neumáticos 12 tales como, por ejemplo, un neumático de turismo 12. El dispositivo 10 también puede modificarse para aplicar las composiciones de recubrimiento de la presente invención a otros neumáticos tales como un neumático de tractor 40, como se muestra en la Figura 5. Por ejemplo, los rodillos de accionamiento 18 y los rodillos de giro libre 20 pueden colocarse sobre un recubrimiento formado a lo largo del interior del neumático 40 de manera que los rodillos de accionamiento 18 y los rodillos de giro libre 20 entren en contacto con una porción interior del neumático 12.

Después de que las composiciones de recubrimiento se aplican a un sustrato, las composiciones pueden secarse y/o curarse en condiciones ambientales, con calor, o con otros medios tales como radiación actínica para formar un recubrimiento. Como se usa en la presente descripción, los términos “curable”, “curado”, y similares significan que al menos una porción de los materiales resinosos en una composición está reticulada o es reticulable. Además, “condiciones ambientales” se refiere a las condiciones del entorno (por ejemplo, la temperatura, humedad, y presión de la habitación o del entorno exterior en el que se encuentra el sustrato). El término “radiación actínica” se refiere a la radiación electromagnética que puede iniciar reacciones químicas. La radiación actínica incluye, pero no se limita a, luz visible, luz ultravioleta (UV), rayos X, y radiación gamma.

La composición de recubrimiento de la presente invención puede aplicarse, además, al menos parcialmente a un sustrato elastomérico y comoldearse o covulcanizarse con el mismo. La “covulcanización” y términos similares se refieren al proceso de producir químicamente enlaces cruzados o enlaces entre los materiales elastoméricos en la composición de recubrimiento y el sustrato. Cuando se usa un reticulador con la composición de recubrimiento, se apreciará que se producen dos mecanismos de “reticulación”—uno entre los materiales elastoméricos en la composición de recubrimiento y el sustrato, y uno entre los grupos funcionales en los materiales poliméricos y el(los) reticulador(es) usado(s) en la composición de recubrimiento.

Además, la composición de recubrimiento puede aplicarse, además, a un sustrato como una película deshidratada y después formarse en el recubrimiento final. Por ejemplo, la composición de recubrimiento de la presente invención puede aplicarse a un primer sustrato y después secarse de manera que se evapore sustancialmente toda el agua en la composición de recubrimiento para formar de esta manera una película de barrera elástica. El primer sustrato puede incluir cualquiera de los descritos previamente, siempre y cuando la película deshidratada no forme enlaces con el sustrato. La composición de recubrimiento puede aplicarse, además, al primer sustrato mediante el uso de cualquier técnica conocida en la técnica, tal como pulverización, por ejemplo.

Como se indica, sustancialmente toda el agua en la composición de recubrimiento se elimina después de aplicarse al primer sustrato. Como se usa en la presente descripción, “sustancialmente toda el agua” se refiere al menos al 90 % de toda el agua en la composición de recubrimiento. El agua puede evaporarse en condiciones ambientales o mediante la aplicación de calor. En algunos ejemplos, sustancialmente toda el agua de la composición de recubrimiento se evapora mediante el calentamiento de la composición de recubrimiento a una temperatura de 25 °C a 150 °C.

Después de formar una película de barrera elástica mediante la evaporación de sustancialmente todo el agua de la composición de recubrimiento, la película puede retirarse del primer sustrato y aplicarse a un segundo sustrato. El segundo sustrato puede incluir cualquiera de los sustratos previamente descritos. La película de barrera elástica puede curarse y/o secarse adicionalmente para formar el recubrimiento final sobre el sustrato. La película puede curarse y/o secarse al: (i) aplicar radiación actínica a la película aplicada; (ii) aplicar calor convectivo a la película aplicada; (iii) aplicar la película de barrera elástica al segundo sustrato mientras el segundo sustrato se calienta por encima de la temperatura ambiente; o una de sus combinaciones.

Alternativamente, la película se cura y/o seca mediante el mantenimiento de la película sobre el segundo sustrato en condiciones ambientales durante un tiempo suficiente para permitir el curado y/o secado de la película de barrera elástica. Como se usa en la presente descripción, un “tiempo suficiente”, con respecto al curado y/o secado de la película de barrera elástica, se refiere a un período de tiempo necesario para eliminar los disolventes restantes y formar el recubrimiento final, tal como con un proceso de reticulación.

Se descubrió que la formación y aplicación de una película preformada proporciona un recubrimiento más continuo sobre el sustrato final. La película de barrera elástica permite, además, un fácil almacenamiento, transporte, y aplicación de la película antes de la formación del recubrimiento final.

El recubrimiento formado sobre el sustrato final de acuerdo con cualquiera de los métodos descritos previamente típicamente tendrá un grosor de película seca de 2,54 µm a 2,03 mm (de 0,1 a 80 mils), tal como de 12,7 µm a 1,27 mm (de 0,5 a 50 mils) o de 0,25 mm a 0,76 mm (de 10 a 30 mils).

Las composiciones de recubrimiento descritas en la presente descripción pueden aplicarse a un sustrato para formar un monorrecubrimiento. Como se usa en la presente, un “monorrecubrimiento” se refiere a un sistema de recubrimiento de una sola capa que está libre de capas de recubrimiento adicionales. Por tanto, la composición de recubrimiento

puede aplicarse directamente a un sustrato y deshidratarse y/o curarse para formar un recubrimiento de una sola capa, es decir, un monorrecubrimiento.

Alternativamente, las composiciones de recubrimiento pueden aplicarse a un sustrato junto con capas de recubrimiento adicionales para formar un recubrimiento multicapa. Por ejemplo, los recubrimientos de barrera elásticos descritos en la presente descripción pueden aplicarse directamente sobre un sustrato o sobre una capa de imprimador como capa de recubrimiento base y pueden aplicarse capas de recubrimiento adicionales sobre la capa de recubrimiento base como capa de recubrimiento superior. Los recubrimientos de barrera elásticos pueden, además, aplicarse sobre una capa de recubrimiento base como capa de recubrimiento superior. Como se usa en la presente un "imprimador" se refiere a una composición de recubrimiento a partir de la cual puede depositarse un recubrimiento inferior sobre un sustrato para preparar la superficie para la aplicación de un sistema de recubrimiento protector o decorativo. Una "capa de recubrimiento base" se refiere a una composición de recubrimiento que se deposita sobre un imprimador y/o directamente sobre un sustrato, que incluye opcionalmente componentes (tales como pigmentos) que impactan en el color y/o proporcionan otro impacto visual. Una "capa de recubrimiento superior" se refiere a la capa superior de un sistema multicapa que incluye, para proporcionar una capa protectora y/o decorativa.

Además, cada composición de recubrimiento puede aplicarse como un proceso seco sobre seco donde cada composición de recubrimiento se seca o cura para formar una capa de recubrimiento antes de la aplicación de otra composición de recubrimiento. Alternativamente, todas o ciertas combinaciones de cada composición de recubrimiento descritas en la presente descripción pueden aplicarse como un proceso húmedo sobre húmedo y secarse o curarse juntas.

Para los propósitos de la siguiente descripción detallada, debe entenderse que la invención puede asumir diversas variaciones alternativas y secuencias de etapas, excepto donde se especifique expresamente lo contrario. Además, excepto en cualquiera de los ejemplos operativos, o donde se indique de cualquier otra manera, todos los números que expresan, por ejemplo, cantidades de ingredientes usados en la descripción y reivindicaciones deben entenderse como modificados en todos los casos por el término "aproximadamente". Cada parámetro numérico debe interpretarse, al tener en cuenta el número de dígitos significativos que se indican y al aplicar las técnicas de redondeo ordinarias.

Los valores numéricos establecidos en los ejemplos específicos se informan con la mayor precisión posible. Cualquier valor numérico, sin embargo, contiene necesariamente ciertos errores inherentes como resultado de la desviación estándar encontrada en sus respectivas mediciones de prueba.

Además, debe entenderse que cualquier intervalo numérico enumerado en la presente descripción pretende incluir todos los subintervalos incluidos en la misma. Por ejemplo, un intervalo de "1 a 10" pretende incluir todos los subintervalos entre (y que incluyen) el valor mínimo citado de 1 y el valor máximo enumerado de 10, o sea, tener un valor mínimo igual a o mayor que 1 y un valor máximo de igual a o menor que 10.

En esta solicitud, el uso del singular incluye el plural y el plural abarca el singular, a menos que se indique específicamente de cualquier otra manera. Además, en esta solicitud, el uso de "o" significa "y/o" a menos que se indique específicamente de cualquier otra manera, aunque "y/o" se puede usar explícitamente en ciertos casos. Además, en esta solicitud, el uso de "un" o "una" significa "al menos uno" a menos que se indique específicamente de cualquier otra manera. Por ejemplo, "un" polímero, "un" reticulador, "una" partícula de núcleo-envoltura, y similares se refieren a uno o más de cualquiera de estos elementos.

Los siguientes ejemplos se presentan para demostrar los principios generales de la invención. La invención no se debe considerar como limitada a los ejemplos específicos presentados. Todas las partes y porcentajes en los ejemplos son en peso a menos que se indique de otra forma.

Además, se determinaron diversas mediciones en los Ejemplos como sigue. Se midieron las viscosidades Brookfield a 25 °C en un viscosímetro Brookfield DV-II+Pro mediante el uso de husillo #2 a 60 RPM. Los índices de acidez y valores de hidroxilo se determinaron mediante el uso de un valorador automático Metrohm 798 MPT Titrino de acuerdo con ASTM D 4662-15 y ASTM E 1899-16. Los contenidos no volátiles se midieron comparando los pesos iniciales de las muestras con los pesos de las muestras después de la exposición a 110 °C durante 1 hora.

Por otra parte, el peso y el peso molecular promedio en número de las muestras poliméricas se midieron mediante cromatografía de filtración en gel con relación a patrones de poliestireno lineal de 800 a 900 000 Da. La cromatografía de filtración en gel se realizó mediante el uso de un módulo de separación Waters 2695 con un refractómetro diferencial Waters 2414 (detector RI). Se usó tetrahidrofurano (THF) como el eluyente a un régimen de flujo de 1 ml min-1. Se usaron dos columnas PLgel Mixed-C (300 x 7,5 mm) para la separación.

Ejemplo 1

Preparación de un prepolímero de poliéster:

Se preparó un prepolímero de poliéster a partir de los componentes enumerados en la Tabla 1.

Tabla 1

Componente	Cantidad (gramos)
Dietilenglicol	1140,9
Anhídrido succínico	1128,0
Ácido butilestannoico	10,63

Los componentes enumerados en la Tabla 1 se cargaron en un matraz de fondo redondo de cuatro bocas equipado con una sonda de temperatura electrónica, agitador mecánico, condensador, purgador de nitrógeno seco, y un manto calefactor. La temperatura se aumentó gradualmente hasta 210 °C durante un período de cuatro horas mientras se agitaba, se rociaba con nitrógeno, y se recolectaba el destilado. La temperatura de reacción se mantuvo a 210 °C durante 10 horas hasta que el índice de ácido descendió a 3,1 y se recolectaron 335 ml de destilado. El producto final fue un líquido naranja oscuro con una viscosidad de Gardner-Holdt de Z6+, un índice de hidroxilo de 72,6, un peso molecular promedio en número (M_N) de 1636 g/mol, un peso molecular promedio en peso (M_w) de 4127g/mol, y un contenido de no volátiles de 98,4 %.

Ejemplo 2

Preparación de una dispersión de poliéster poliuretano

Se preparó una dispersión de poliéster poliuretano a partir de los componentes enumerados en la Tabla 2.

Tabla 2

Componente	Cantidad (gramos)
Carga A	
Prepolímero de poliéster del Ejemplo 1	1339,7
Ácido dimetilolpropiónico	201,0
Metacrilato de hidroxietilo	36,3
1,3-bis(2-hidroxietoxi) benceno	502,4
Hidroxitolueno butilado	3,35
Carga B	
Acrilato de butilo	807,9
Dimetacrilato de etilenglicol	12,6
Carga C	
Diisocianato de tolueno	1157,2
Carga D	
Acrilato de butilo	115,7
Carga E	
Agua	4395,7
Dimetiletanolamina	98,3
Etilendiamina	76,2
Dietanolamina	27,0
FOAMASTER® MO 2111 [1]	7,70
Carga F	
Agua	77,1
Hidroperóxido de t–butilo	3,85
Carga G	
Agua	533,4
Sulfato de amonio ferroso	0,039
Metabisulfito de Sodio	3,42
Dimetiletanolamina	2,4
Carga H	
Agua	15,9
PROXEL® GXL [2]	8,0

[1]Un antiespumante, disponibles comercialmente de BASF Corporation.
[2]Un conservante, disponible comercialmente de Arch Chemicals.

La carga A se añadió a un matraz de fondo redondo de cuatro bocas equipado con una sonda de temperatura electrónica, agitador mecánico, condensador, atmósfera de nitrógeno, y un manto calefactor. La carga A se agitó a 110 °C durante 30 minutos, luego se enfrió a 35 °C. Luego se añadió la carga B y la mezcla se ajustó a 91 °C. Se añadió un tercio de la carga C durante 30 minutos y la mezcla se enfrió a 40 °C. Luego se añadió el resto de la Carga C durante veinte minutos. La carga D se usó para enjuagar el embudo de adición usado para la Carga C. La mezcla de reacción se mantuvo a 85 °C durante 90 minutos.

La carga E se calentó en un matraz de cuatro bocas de 12 litros separado en una atmósfera de nitrógeno a 50 °C. A continuación, se añadieron 3,751 g del producto de reacción de las cargas A, B, C, y D a la carga E durante un período de 20 minutos. La mezcla se enfrió a 45 °C y se estableció una atmósfera de nitrógeno y se mantuvo en el matraz durante el resto de la reacción. Se añadió la carga F al matraz de reacción, seguido a los 30 minutos de adición de la carga G. La temperatura se elevó exotérmicamente a 60 °C. Se añadió la carga H. La dispersión final tenía una viscosidad Brookfield de 225 centipoise, un índice de ácido de 8,8, un pH de 7,52, y un contenido no volátil de 43,2 %.

Ejemplo 3

Preparación y evaluación de composiciones de recubrimiento

Parte A: Se preparó un poliéster de acuerdo con el Ejemplo A1 del documento EP 1,454,971 B1 como sigue: En un reactor equipado con un agitador, un separador de agua y una unidad de control de la temperatura, los siguientes componentes se mezclaron y calentaron hasta 185 °C: 1732 gramos de TERATHANE® (politetrametilen éter glicol que tiene un peso molecular promedio en número de 650 g/mol, disponible comercialmente de DuPont), y 307 gramos de anhídrido trimelítico. Al alcanzar un contenido de grupo carboxilo de 0,713 mmol/g (índice de acidez = 40 mg de KOH/g), la temperatura de reacción se reduce a 175 °C. La reacción continúa hasta alcanzar un contenido de grupo carboxilo de 0,535 mmol/g (índice de acidez = 30 mg de KOH/g). La viscosidad de Gardner-Holdt de la solución de resina de 60 % de resistencia en butoxietanol fue V. Después de enfriar, el poliéster fundido a 85 °C, se añadieron 552 gramos de una solución acuosa de dimetiletanolamina al 10 % seguido de 2390 gramos de agua desionizada. Se formó una dispersión finamente dividida que tenía un contenido no volátil del 40 % y un índice de acidez de 29 mg de KOH/g.

Parte B: Se preparó una composición de recubrimiento con los componentes descritos en la Tabla 3. El porcentaje de cada componente se basa en el peso total de las soluciones de la composición.

Tabla 3

Componente	Cantidad (gramos)
Látex del Ejemplo 2	197,03
Poliol de poliéster[3]	28,57
FOAMASTER® MO 2111 [4]	0,50
Dispersión de negro de carbón[5]	4,96
CARBODILITE® V-02-L2 [6]	7,50
BYK-348 [7]	0,25

[3]Poliol de poliéster preparado en la Parte A del Ejemplo 3.
[4]Antiespumante, disponibles comercialmente de BASF Corporation.
[5]Pigmento de negro de carbón disperso en un medio acuoso.
[6]Reticulador de carbodiimida a base de agua, disponible comercialmente de Nisshinbo Chemical, Inc.
[7]Surfactante de silicona, disponible comercialmente de BYK.

La composición de recubrimiento se preparó mediante la combinación de los componentes enumerados en la Tabla 3 en un contenedor de tamaño apropiado durante 15 minutos. Después se dejó reposar la mezcla (equilibrada) durante toda la noche (aproximadamente 12 a 16 horas).

Después de preparar la composición de recubrimiento, se calentaron las lengüetas de la lámina de caucho. La composición de recubrimiento se aplicó a las lengüetas de caucho calientes. Luego, la composición de recubrimiento aplicada a las lengüetas de caucho se curó durante 12 horas a 82,2 °C (180 °F).

El recubrimiento resultante tenía una adhesión de 0,279 N/mm. La adhesión se determinó con un Instron Modelo 4443 fabricado por Instron® siguiendo las instrucciones contenidas en el manual de Instron Modelo 4443 para medir la resistencia al desprendimiento de una muestra rectangular de 10 mm de ancho, desprendida a 50 mm/minuto, en un ángulo de 180° desde el sustrato.

El recubrimiento resultante exhibió, además, una permeabilidad al oxígeno de 22,2 cc•mm/m^2 • día • atm a 23 °C y 50 % de humedad relativa. La permeabilidad al oxígeno se probó mediante el uso de un sistema de prueba OX-TRAN®

1/50 (disponible comercialmente de Mocon Inc.) de acuerdo con el método ASTM F1927-14.

Además, el recubrimiento resultante tenía un alargamiento a la rotura de 420 %. El alargamiento a la rotura se informa como la cantidad de alargamiento en porcentaje que un recubrimiento puede soportar antes de romperse o agrietarse en condiciones ambientales determinadas con una unidad INSTRON® modelo Mini44 (disponible comercialmente de Instron Corp.) a una velocidad de deformación de 50 mm/minuto.

Ejemplo 4

Preparación y evaluación de composiciones de recubrimiento

Primero se preparó una composición de recubrimiento con los componentes descritos en la Tabla 4. El porcentaje de cada componente se basa en el peso total de las soluciones de la composición.

Tabla 4

Componente	Cantidad (gramos)
Látex del Ejemplo 2	188,33
Poliol de poliéster[3]	28,57
FOAMASTER® MO 2111 [4]	0,50
CYMEL® 385 [8]	4,22
Dispersión de negro de carbón en agua[5]	4,96
CARBODILITE® V-02-L2 [6]	7,50
BYK-348 [7]	0,25

[8] Una resina de melamina rica en imino metilada con un bajo grado de alquilación, disponible comercialmente de Allnex.

La composición de recubrimiento se preparó mediante la combinación de los componentes enumerados en la Tabla 4 en un contenedor de tamaño apropiado durante 15 minutos. Después se dejó reposar la mezcla (equilibrada) durante toda la noche (aproximadamente 12 a 16 horas).

Después de preparar la composición de recubrimiento, se calentaron las lengüetas de la lámina de caucho. La composición de recubrimiento se aplicó a las lengüetas de caucho calientes. Luego, la composición de recubrimiento aplicada a las lengüetas de caucho se curó durante 7 horas a 82,2 °C (180 °F). Las lengüetas de la lámina de caucho no se calentaron, limpiaron, ni rasparon.

El recubrimiento resultante tenía una adhesión de 0,637 N/mm. La adhesión se determinó con un Instron Modelo 4443 fabricado por Instron® siguiendo las instrucciones contenidas en el manual de Instron Modelo 4443 para medir la resistencia al desprendimiento de una muestra rectangular de 10 mm de ancho, desprendida a 50 mm/minuto, en un ángulo de 180° desde el sustrato.

El recubrimiento resultante exhibió, además, una permeabilidad al oxígeno de 23,8 cc•mm/m^2• día • atm a 23 °C y 50 % de humedad relativa. La permeabilidad al oxígeno se probó mediante el uso de un sistema de prueba OX-TRAN® 1/50 (disponible comercialmente de Mocon Inc.) de acuerdo con el método ASTM F1927-14.

Además, el recubrimiento resultante tenía un alargamiento a la rotura de 434 %. El alargamiento a la rotura se informa como la cantidad de alargamiento en porcentaje que un recubrimiento puede soportar antes de romperse o agrietarse en condiciones ambientales determinadas con una unidad INSTRON® modelo Mini44 (disponible comercialmente de Instron Corp.) a una velocidad de deformación de 50 mm/minuto.

REIVINDICACIONES

1. Una composición de recubrimiento de barrera elástico que comprende:

(a) una dispersión acuosa de partículas de núcleo-envoltura, las partículas de núcleo-envoltura comprenden un núcleo polimérico al menos parcialmente encapsulado mediante una envoltura polimérica,

en donde la envoltura polimérica comprende: (i) un segmento de barrera que comprende grupos aromáticos y enlaces de uretano, enlaces de urea, o una de sus combinaciones; y (ii) un segmento elastomérico que comprende enlaces de éster, enlaces de éter, enlaces de sulfuro, caucho natural, caucho sintético, o sus combinaciones y que es diferente de (i), el segmento de barrera comprende al menos 30 % en peso de la envoltura polimérica en base al peso total de sólidos de la envoltura polimérica, y
en donde la envoltura polimérica se enlaza covalentemente a al menos a una porción del núcleo polimérico; y

(b) un polímero elastomérico que es diferente de (a).

2. La composición de recubrimiento de barrera elástico de acuerdo con la reivindicación 1, en donde el núcleo polimérico tiene una temperatura de transición vítrea menor que 25 °C, en donde la temperatura de transición vítrea se determina mediante análisis mecánico dinámico como se describe en la presente descripción.

3. La composición de recubrimiento de barrera elástico de cualquiera de las reivindicaciones 1 o 2, en donde el núcleo polimérico comprende un polímero de (met)acrilato, un polímero de vinilo, o una de sus combinaciones.

4. La composición de recubrimiento de barrera elástico de cualquiera de las reivindicaciones 1 o 3, en donde la envoltura polimérica de las partículas de núcleo-envoltura comprende grupos funcionales hidroxilo, grupos funcionales de ácido carboxílico, o sus combinaciones.

5. La composición de recubrimiento de barrera elástico de cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, en donde el segmento elastomérico de las partículas de núcleo-envoltura tiene una temperatura de transición vítrea menor que -20 °C, en donde la temperatura de transición vítrea se determina mediante análisis mecánico dinámico como se describe en la presente descripción.

6. La composición de recubrimiento de barrera elástico de cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, en donde el segmento de barrera de las partículas de núcleo-envoltura tiene una temperatura de transición vítrea mayor que 0 °C, en donde la temperatura de transición vítrea se determina mediante análisis mecánico dinámico como se describe en la presente descripción.

7. La composición de recubrimiento de barrera elástico de cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, en donde la envoltura polimérica comprende al menos 75 % en peso de las partículas de núcleo-envoltura, en base al peso total de sólidos de las partículas de núcleo-envoltura.

8. La composición de recubrimiento de barrera elástico de cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, en donde las partículas de núcleo-envoltura se obtienen a partir de una mezcla de reactivos que comprende:

(i) un polímero que comprende un grupo etilénicamente insaturado, grupos aromáticos, y enlaces de uretano, enlaces de urea, o una de sus combinaciones; y
(ii) monómeros etilénicamente insaturados.

9. La composición de recubrimiento de barrera elástico de cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8, en donde el polímero elastomérico de (b) tiene una temperatura de transición vítrea menor que 0 °C, en donde la temperatura de transición vítrea se determina mediante análisis mecánico dinámico como se describe en la presente descripción.

10. La composición de recubrimiento de barrera elástico de cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9, en donde el polímero elastomérico de (b) comprende un poliéster, un poliéter, un polisulfuro, caucho natural, caucho sintético, sus copolímeros, o sus combinaciones.

11. La composición de recubrimiento de barrera elástico de cualquiera de las reivindicaciones 1 a 10, que comprende además un reticulador reactivo con al menos las partículas de núcleo-envoltura, en donde el reticulador comprende preferentemente una carbodiimida.

12. La composición de recubrimiento de barrera elástico de acuerdo con la reivindicación 12, que comprende además al menos dos reticuladores diferentes, y en donde al menos uno de los reticuladores es reactivo con

al menos las partículas de núcleo-envoltura, en donde preferentemente un primer reticulador comprende una carbodiimida y un segundo reticulador comprende un aminoplasto, una hidroxialquilurea, una hidroxialquilamida, un isocianato bloqueado, o una de sus combinaciones.

13. Un sustrato recubierto al menos parcialmente con un recubrimiento formado a partir de la composición de recubrimiento de barrera elástico de cualquiera de las reivindicaciones 1 a 12.

14. El sustrato de acuerdo con la reivindicación 13, en donde el sustrato comprende un sustrato elastomérico.

15. El sustrato de cualquiera de las reivindicaciones 13 o 14, en donde el sustrato es un neumático.

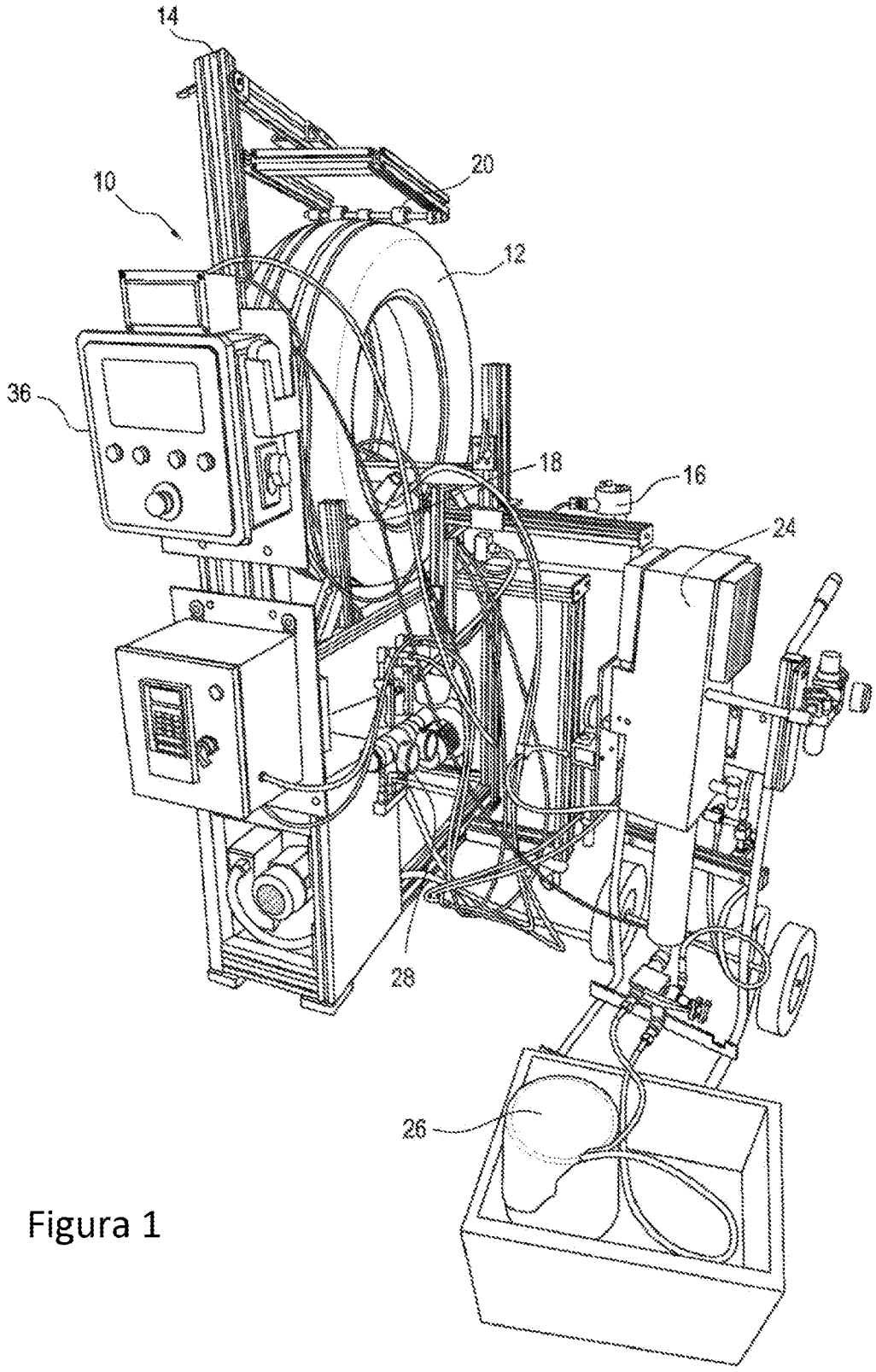


Figura 1

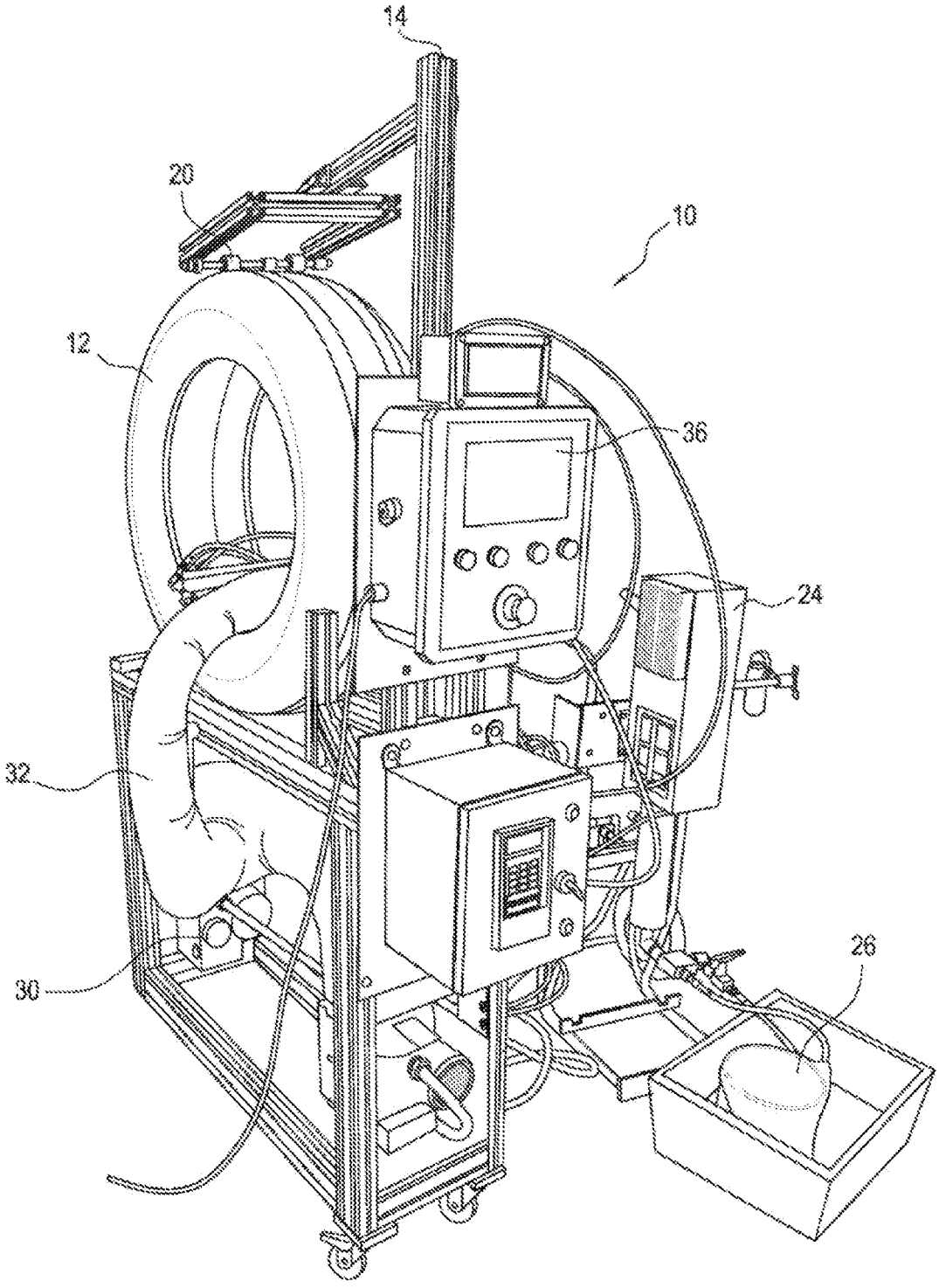
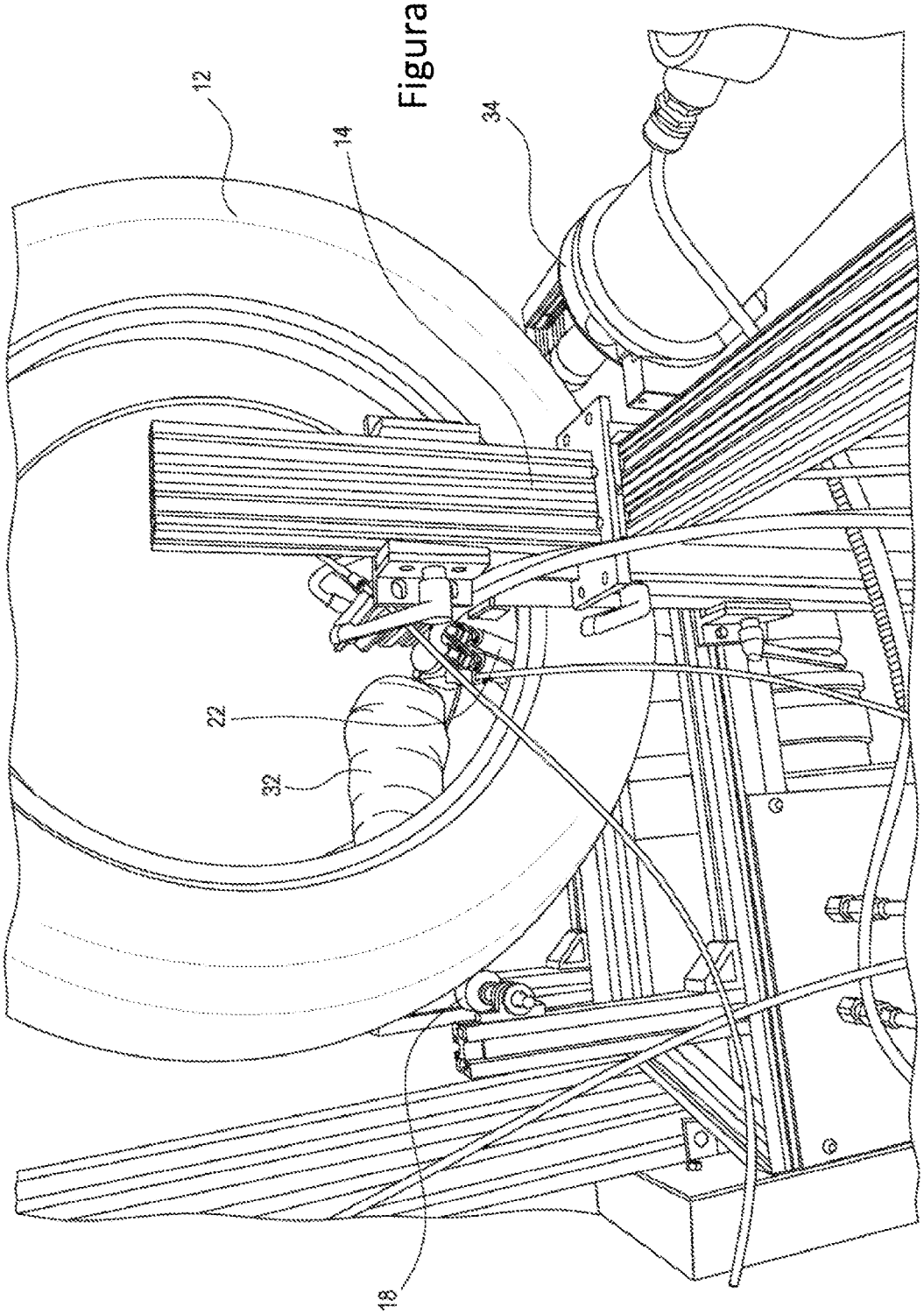


Figura 2

Figura 3



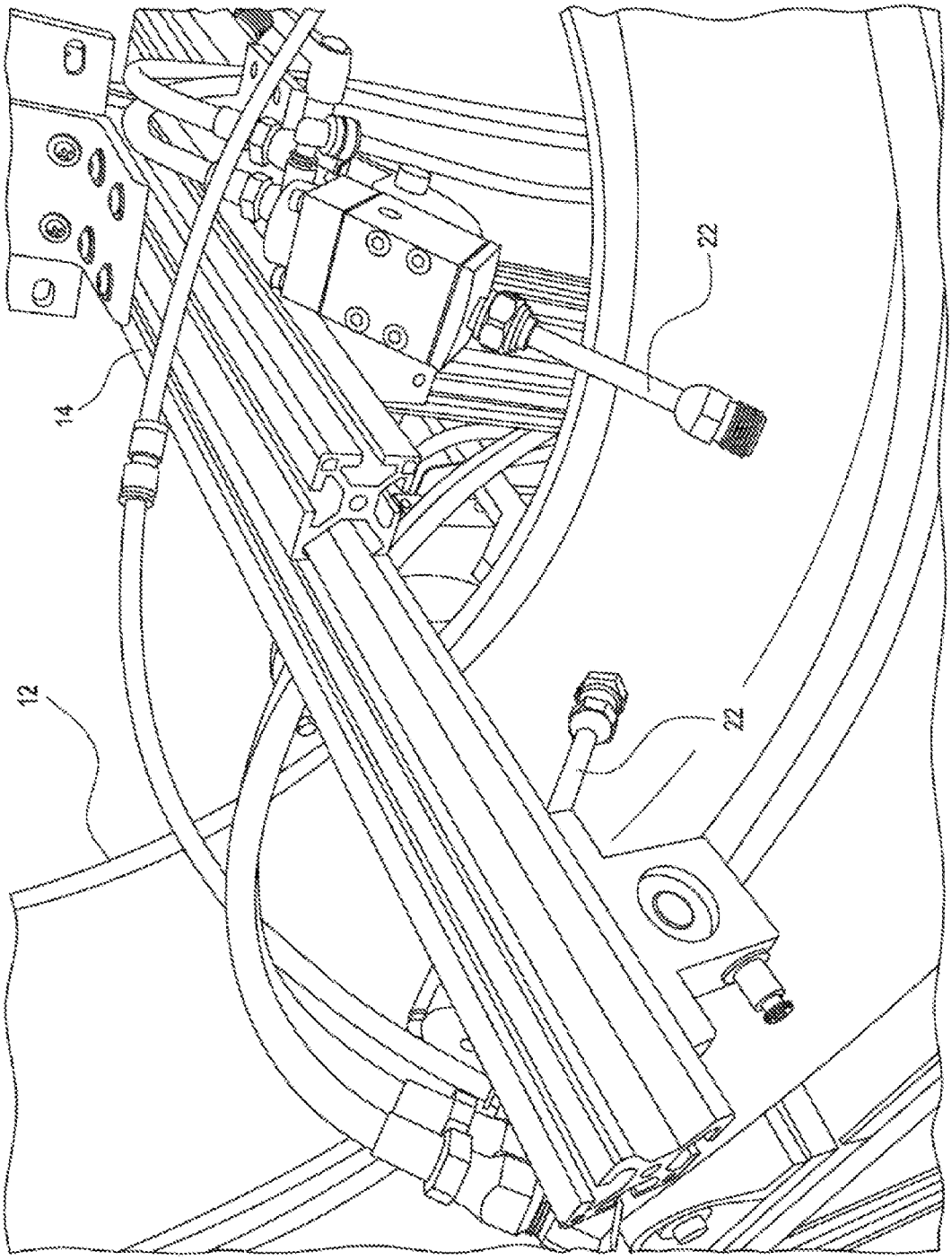


Figura 4

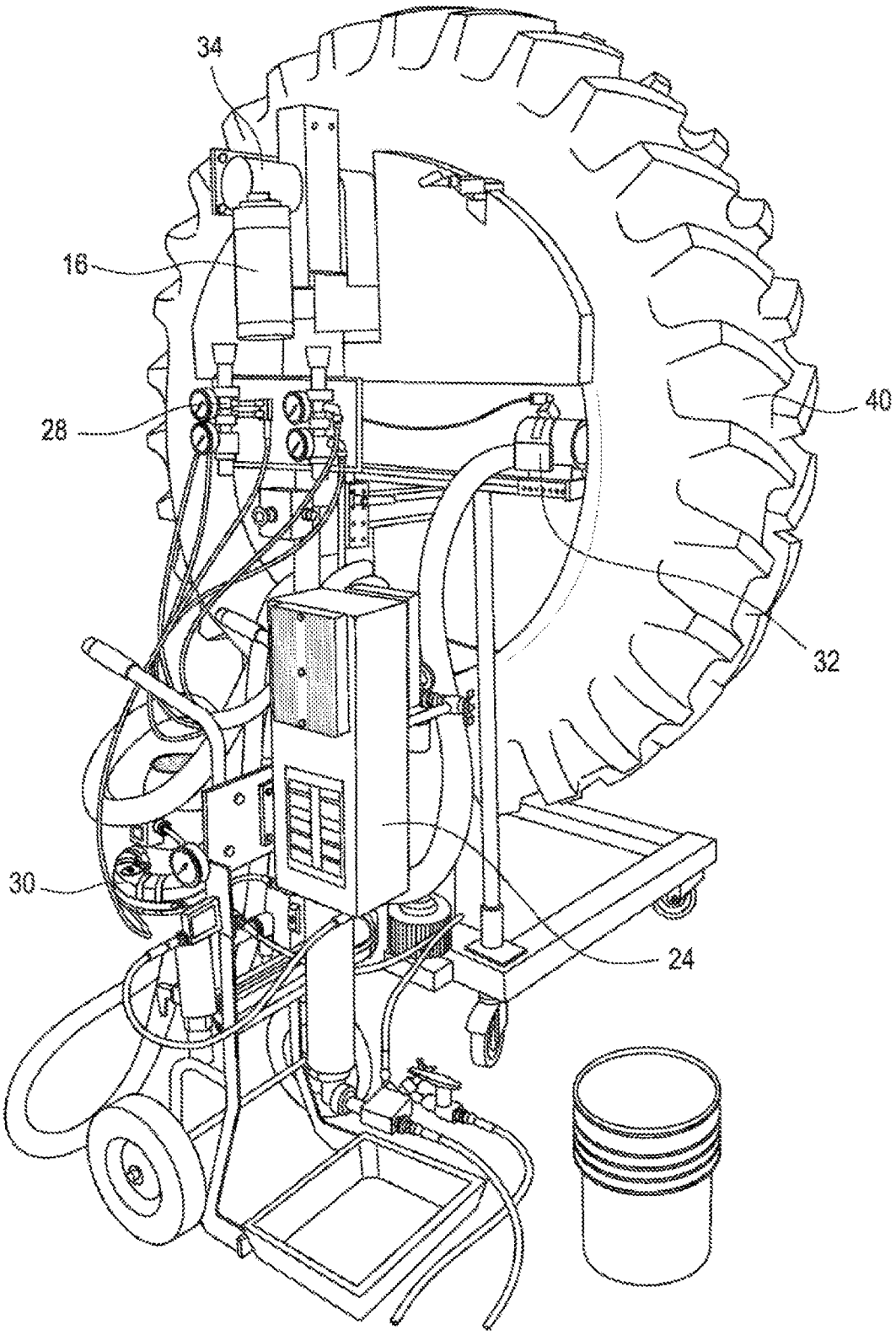


Figura 5