



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS  
ESPAÑA



⑪ Número de publicación: **2 998 477**

⑮ Int. Cl.:

**C09D 175/02** (2006.01)  
**C08L 75/08** (2006.01)  
**C09D 163/00** (2006.01)  
**C08G 77/26** (2006.01)  
**C08G 18/32** (2006.01)  
**C08G 18/83** (2006.01)  
**C08G 18/79** (2006.01)  
**C08G 18/42** (2006.01)  
**C08G 18/28** (2006.01)  
**C09D 183/14** (2006.01)

⑫

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

⑥ Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **23.02.2018 PCT/US2018/019369**

⑦ Fecha y número de publicación internacional: **30.08.2018 WO18156864**

⑨ Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **23.02.2018 E 18758003 (0)**

⑩ Fecha y número de publicación de la concesión europea: **20.11.2024 EP 3585845**

---

④ Título: **Recubrimientos a base de siloxano que contienen polímeros con enlaces de urea y alcoxisilanos terminales**

⑩ Prioridad:

**27.02.2017 US 201715442909**

⑤ Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:

**20.02.2025**

⑦ Titular/es:

**THE GOVERNMENT OF THE UNITED STATES OF AMERICA, AS REPRESENTED BY THE SECRETARY OF THE NAVY (100.00%)  
Naval Research Laboratory 875 North Randolph Street, Suite 1425 Arlington, VA 22203, US**

⑧ Inventor/es:

**IEZZI, ERICK B.**

⑨ Agente/Representante:

**IZQUIERDO BLANCO, María Alicia**

**ES 2 998 477 T3**

---

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

## DESCRIPCIÓN

Recubrimientos a base de siloxano que contienen polímeros con enlaces de urea y alcoxisilanos terminales

5 Esta solicitud es una solicitud de continuación en parte de la Patente de Estados Unidos Nº 9.587.143, concedida el 7 de marzo de 2017, que reivindica el beneficio de la Solicitud Provisional de Estados Unidos Nº 62/067.052, presentada el 22 de octubre de 2014.

## CAMPO TÉCNICO

10 La presente divulgación se refiere de manera general a los recubrimientos a base de siloxano.

## DESCRIPCIÓN DE LA TÉCNICA RELACIONADA

15 Las capas de acabado de poliuretano son la tecnología actual usada para proporcionar camuflaje de protección, estabilidad del color exterior a UV/luz solar, resistencia a los agentes químicos, resistencia a los hidrocarburos y a los productos químicos, flexibilidad, resistencia a la corrosión de primera línea y una serie de otras propiedades para una variedad de activos militares. La mayoría de los capas de acabado de poliuretano utilizadas por el ejército cumplen las normas MIL-DTL-53039E (recubrimiento, poliuretano alifático, monocomponente, resistente a agentes químicos), MIL-DTL-64159B (Recubrimiento de camuflaje, poliuretano alifático dispersable en agua, resistente a agentes químicos) o MIL-PRF-85285E (Recubrimiento, poliuretano, aeronaves y equipos de apoyo). Desafortunadamente, estos recubrimientos de poliuretano contienen materiales tóxicos a base de isocianato que pueden provocar graves problemas de salud tanto a los aplicadores del recubrimiento como al medio ambiente, por lo que el desarrollo de tecnologías de recubrimiento que no sean tóxicas y proporcionen un rendimiento equivalente o superior (es decir, propiedades funcionales y durabilidad exterior) a los recubrimientos de poliuretano es muy deseado por todas las ramas del ejército.

30 Un isocianato es un grupo funcional altamente reactivo que reacciona con una molécula funcional de hidroxilo para formar un enlace de carbamato (también conocido como "uretano"). Cuando se forman varios enlaces de uretano, como en el caso de un recubrimiento, el material resultante se denomina poliuretano. Los isocianatos pueden reaccionar fácilmente para formar poliuretanos a temperatura ambiente, aunque puede utilizarse un catalizador o calor para aumentar la velocidad de reacción. Los isocianatos pueden formar poliuretanos usando o un sistema de dos componentes (2K), que requiere mezclar el isocianato y el componente funcional de hidroxilo antes de la aplicación, o un sistema de un solo componente (1K), donde los polímeros a base de isocianato reaccionan con la humedad para formar ácidos carbámicos, que luego se descarboxilan a aminas primarias y posteriormente reaccionan con los isocianatos restantes en el recubrimiento para formar una red auto-reticulada.

40 Los recubrimientos de poliuretano se basan en isocianatos aromáticos o alifáticos. Los poliuretanos aromáticos contienen isocianatos aromáticos, entre los que se incluyen el diisocianato de metíleno difenilo (MDI), el diisocianato de tolueno (TDI) y el diisocianato de difenil carbodiama (CD). Los poliuretanos aromáticos poseen una dureza y una resistencia química excelentes, aunque en general presentan una flexibilidad y una resistencia a la intemperie deficientes. Como resultado, los poliuretanos aromáticos se emplean típicamente como imprimaciones y para revestimientos interiores resistentes a los productos químicos, donde no están expuestos a la radiación UV de la luz solar. Los poliuretanos alifáticos (y cicloalifáticos) se basan en variaciones de diisocianatos aromáticos hidrogenados o diisocianatos lineales, como el diisocianato de isoforona (IPDI), el diisocianato de metíleno diciclohexilo (HMDI) y el 1,6-diisocianato de hexametileno (HDI). Los poliuretanos a base de isocianatos alifáticos poseen una buena resistencia a la intemperie (es decir, estabilidad de color y brillo) y flexibilidad, lo que los convierte en una excelente opción para capas de acabado militares y aeroespaciales, barnices de repintado de automóviles y recubrimientos arquitectónicos de alto rendimiento. Aunque los materiales mencionados anteriormente son ejemplos de moléculas de diisocianato (dos grupos reactivos por molécula), no es raro que los recubrimientos contengan isocianatos poliméricos, como los homopolímeros de diisocianato de hexametileno. Sin embargo, estos aductos de peso molecular más alto y menos volátiles siguen considerándose tóxicos.

55 La mayoría de los isocianatos son moléculas altamente reactivas con una elevada presión de vapor, y la exposición de los individuos al aire puede provocar a menudo una irritación grave de los ojos, la nariz, la garganta y la piel. La pulverización (partículas en aerosol), el cepillado o el enrollado de materiales que contienen isocianatos pueden inducir síntomas de asma, como tos, dificultad para respirar, sibilancias, hinchazón de brazos y piernas y opresión en el pecho, además de neumonitis por hipersensibilidad, que es una enfermedad pulmonar cuyos síntomas incluyen fiebre, dolores corporales y tos con flema o espuma. El Departamento de Servicios de Salud de California estima que aproximadamente una de cada veinte personas que trabajan con isocianatos se "sensibiliza", lo que significa que un individuo puede experimentar una variedad de condiciones de salud adversas por exposiciones posteriores, incluso si la exposición es a niveles extremadamente bajos. Para reducir la exposición, las personas que aplican materiales que contienen isocianatos, como las actuales capas de acabado de poliuretano usadas por los militares, deben llevar un equipo de protección individual (EPI) especial, como trajes Tyvek®, guantes de nitrilo y respiradores de aire forzado.

5 El documento US 2016/115351 A1 enseña recubrimientos a base de siloxano de dos componentes. Más concretamente, el documento US 2016/115351 A1 enseña composiciones que comprenden: un compuesto funcional amina y una poliurea terminada en alcoxisilano. La poliurea se elabora haciendo reaccionar un aducto de alcoxisilano-poliisocianato amino-funcional con un compuesto de hidroxilo amino- o difuncional.

10 10 El documento EP 1 971 656 enseña composiciones curables por la humedad que tienen un polímero de poliuretano-poliurea terminado en silano elaborado haciendo reaccionar un poliol, un poliisocianato y una poliamina juntas para proporcionar un polímero de poliuretano-poliurea terminado en isocianato con por lo menos dos enlaces de ureto y por lo menos dos enlaces de urea en la cadena polimérica, y bloqueando por lo menos una parte del polímero terminado en isocianato con un silano que tiene por lo menos un grupo alcoxi para proporcionar el polímero terminado en silano curable por la humedad. El polímero de poliurea de poliuretano terminado en silano tiene un peso molecular medio en número de aproximadamente 15.000 a aproximadamente 50.000.

15 15 Los avances en la química del organosilicio han llevado a la producción a gran escala de materiales "híbridos" que contienen segmentos tanto orgánicos (por ejemplo, carbono, hidrógeno) e inorgánicos (silicio). Los recubrimientos que contienen enlaces de silicio-oxígeno poseen una ventaja inherente de durabilidad sobre los materiales tradicionales de base orgánica. El enlace Si-O, que tiene una entalpía de enlace de 110 kcal/mol, es más fuerte que los enlaces carbono-hidrógeno (99 kcal/mol) y carbono-carbono (83 kcal/mol) que se encuentran en los recubrimientos orgánicos, como los poliuretanos, lo que aumenta la estabilidad térmica y la resistencia a la degradación oxidativa por UV/luz solar. Además, los materiales a base de organosilicio, como los polisiloxanos, también son relativamente no tóxicos para los humanos.

20 20 Varios fabricantes comercializan recubrimientos de polisiloxano de dos componentes (2K), también denominados "siloxanos", para su uso en los mercados de recubrimientos protectores y marinos. Estos recubrimientos se basan en materiales de curado híbrido que contienen tanto grupos orgánicos reactivos como grupos alcoxisilanos curables por la humedad, en los que una parte del recubrimiento se reticula mediante la reacción ambiental entre grupos orgánicos, como aminas y epóxidos, mientras que la otra parte forma una red tridimensional de polisiloxanos mediante la hidrólisis por la humedad de los alcoxisilanos y la condensación de los silanoles resultantes. Estos recubrimientos ofrecen una buena durabilidad exterior, dureza y resistencia química. Sin embargo, estos recubrimientos son poco flexibles debido a su alta densidad de reticulación, lo que impide usarlos como capas de acabado en aplicaciones aeroespaciales y vehículos militares.

#### BREVE RESUMEN

35 35 En la presente se divulga una poliurea elaborada por un método que comprende: hacer reaccionar un alcoxisilano amino-funcional con un poliisocianato para formar uno o más aductos que tengan un grupo isocianato sin reaccionar; y hacer reaccionar los aductos con uno o más compuestos amino- y/o hidroxilo polifuncionales y un poliisocianato para formar la poliurea. Por lo menos uno de los compuestos amino y/o hidroxilo polifuncionales comprende un grupo amino. Por lo menos uno de los compuestos amino y/o hidroxilo polifuncionales comprende un grupo hidroxilo. Los grupos isocianato no reaccionan con otros grupos isocianato. La poliurea comprende por lo menos dos residuos de los compuestos amino y/o hidroxilo polifuncionales. Por lo menos el 50% de las moléculas de poliurea tienen un peso molecular de menos de 3000. La poliurea no contiene grupos isocianato sin reaccionar.

45 45 También se divulga en la presente un método que comprende: proporcionar una composición que comprende una poliurea; y curar por humedad la composición. La poliurea se elabora mediante un método que comprende: hacer reaccionar un alcoxisilano amino-funcional con un poliisocianato para formar uno o más aductos que tienen un grupo isocianato sin reaccionar; y hacer reaccionar los aductos con uno o más compuestos amino y/o hidroxilo polifuncionales y un poliisocianato para formar la poliurea. La poliurea comprende por lo menos dos residuos de los compuestos amino y/o hidroxilo polifuncionales. Los grupos isocianato no reaccionan con otros grupos isocianato. La poliurea no contiene grupos isocianato sin reaccionar.

55 55 También se divulga en la presente una composición que comprende: un compuesto amino-funcional o un compuesto epoxi- o acrilatofuncional y la poliurea inmediatamente anterior. La composición no comprende tanto el compuesto amino-funcional como el compuesto epoxi o acrilatofuncional.

60 60 También se divulga en la presente una composición de recubrimiento que comprende: un compuesto amino-funcional; la poliurea inmediatamente anterior; y un compuesto epoxi- o acrilatofuncional. La composición de recubrimiento es un sistema de dos componentes.

65 65 También se divulga en la presente un método que comprende: proporcionar una composición que comprende una poliurea y curar por humedad la composición. La poliurea se elabora mediante un método que comprende: hacer reaccionar un alcoxisilano amino-funcional con un poliisocianato para formar un aducto; y hacer reaccionar el aducto con un compuesto que tiene dos o más grupos amino y/o hidroxilo para formar la poliurea. La poliurea no contiene grupos isocianato sin reaccionar.

## BREVE DESCRIPCIÓN DE LOS DIBUJOS

5 Se obtendrá fácilmente una apreciación más completa haciendo referencia a la siguiente Descripción de las Realizaciones de Ejemplo y a los dibujos acompañantes.

10 La Fig. 1 muestra una poliurea que tiene una estructura principal que contiene éster aspártico (no de acuerdo con la invención).

15 La Fig. 2 muestra una poliurea que tiene una estructura principal de poliéster (no de acuerdo con la invención).

20 La Fig. 3 muestra una poliurea que tiene una estructura principal de polisiloxano y grupos N-sustituidos que contienen ésteres (no de acuerdo con la invención).

25 La Fig. 4 muestra los resultados de las pruebas de flexión de los recubrimientos anterior (izquierda) y otro (derecha).

30 La Fig. 5 muestra una poliurea con una estructura principal cicloalifática (no de acuerdo con la invención).

35 La Fig. 6 muestra una poliurea que tiene una estructura principal alifática y grupos N-sustituidos que contienen ésteres (no de acuerdo con la invención).

40 La Fig. 7 muestra una poliurea que tiene una estructura asimétrica y grupos N-sustituidos que contienen ésteres (no de acuerdo con la invención).

45 La Fig. 8 muestra una poliurea basada en una diamina aromática (no de acuerdo con la invención).

50 La Fig. 9 muestra una variedad de compuestos elaborados a partir de una única reacción.

## DESCRIPCIÓN DETALLADA DE REALIZACIONES DE EJEMPLO

55 En la siguiente descripción, con propósito de explicación y no de limitación, se exponen detalles específicos con el fin de proporcionar una comprensión exhaustiva de la presente divulgación. Sin embargo, será evidente para un experto en la técnica que la presente materia puede ser puesta en práctica en otras realizaciones que se apartan de estos detalles específicos. En otros casos, se omiten descripciones detalladas de métodos y dispositivos bien conocidos para no oscurecer la presente divulgación con detalles innecesarios.

60 Se divultan recubrimientos flexibles, duraderos en exteriores, de dos componentes (2K) a base de siloxano que usan polímeros de urea flexibles con alcoxilanos terminales. Estos polímeros poseen enlaces de urea (N-sustituidos y no N-sustituidos), una estructura principal flexible y grupos alcoxilanos curables por humedad que se hidrolizan y condensan para formar enlaces de polisiloxano duraderos en el exterior. Estos polímeros son compatibles con los materiales usados en los sistemas de dos componentes a base de siloxano, lo que permite reducir la densidad de reticulación de los dos componentes para mejorar la flexibilidad, pero manteniendo suficiente dureza de recubrimiento, tiempos de curado, resistencia a solventes y durabilidad exterior (por ejemplo, retención del color y el brillo). Los recubrimientos basados en estos sistemas tienen aplicación como capas de acabado brillantes, semibrillantes y planas/mates para activos militares y comerciales. Los recubrimientos tienen también baja viscosidad y son compuestos orgánicos volátiles (VOC), y se aplican fácilmente por pulverización mediante equipos de alto volumen y baja presión (HVLP). Estos recubrimientos no contienen isocianatos y pueden ser una alternativa más segura a los recubrimientos de capa de acabado de poliuretano usados actualmente en los mercados militar, aeroespacial comercial y de repintado de automóviles.

65 Los recubrimientos de polisiloxano de dos componentes (2K) contienen polímeros flexibles con enlaces de urea y alcoxilanos terminales. Los enlaces de urea en los polímeros pueden estar N-sustituidos o no N-sustituidos, aunque pueden preferirse N-sustituidos. Los enlaces ureicos están situados cerca de los alcoxilanos terminales y de la estructura principal flexible. La estructura principal flexible puede ser alifática, cicloalifática, aromática, de poliéster, de poliuretano, de policarbonato, de poliéster, de polisulfuro, de polisiloxano, o una combinación de los mismos, y los grupos N-sustituidos pueden ser alquilo C1-C12, cicloalquilo, arilo, alifático que contiene éster, alifático fluorado que contiene éster, alifático que contiene amida, polisiloxano, o cualquier combinación de los mismos. El polímero de urea flexible terminado en alcoxilano, basado en los sólidos de aglutinante totales, puede variar entre el 1-50% en peso de la formulación.

70 Además del polímero flexible, los dos componentes (dos partes que reaccionan una vez mezcladas) del recubrimiento se basan en materiales funcionales de amina y epoxi o de amina y acrilato. Las aminas pueden ser un material híbrido orgánico-inorgánico, como un polidimetilsiloxano amino-funcional, 3-aminopropiltrióxilosilano o 3-aminopropilmetildietoxilosilano, o un material de base orgánica, como un poliéster amino-funcional. El epoxi puede ser un material híbrido, como un polidimetildifenilsiloxano epoxifuncional, o un material orgánico, como un epoxi cicloalifático o un epoxi alifático. Pueden usarse materiales acrílico-funcionales, como 1,6-hexanodioldiacrilato, en lugar de los epoxis o en combinación con ellos. Estos recubrimientos bicomponentes también pueden contener pigmentos, cargas, aditivos, solventes y catalizadores.

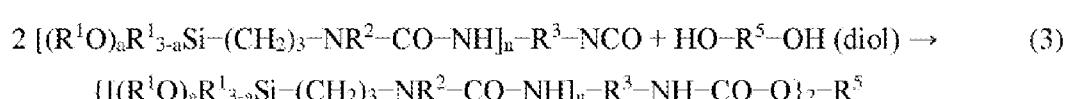
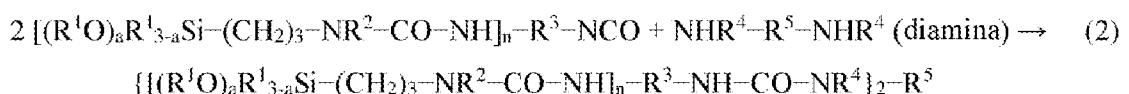
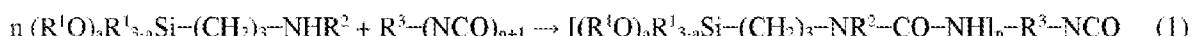
75 El recubrimiento puede elaborarse mezclando los dos componentes, aplicando la mezcla a una superficie, y permitiendo que la mezcla cure hasta formar un recubrimiento. Puede usarse cualquier aparato para mezclar y aplicar la mezcla, y dicho equipo es conocido en la técnica. La mezcla y la aplicación también pueden realizarse

simultáneamente.

5 Cualquiera o ambos componentes pueden incluir opcionalmente uno o más de un catalizador, un diluyente reactivo, un pigmento, una carga, un solvente o un aditivo, aunque los pigmentos y las cargas no son típicos en el componente de poliurea terminado en alcoxisilano y los catalizadores no son típicos en el componente de epoxi o de acrilato. Tales materiales son conocidos en el arte de los recubrimientos 2K. La mezcla puede formularse, por ejemplo, con hasta un 50% en peso, 1-50% en peso o 5-50% en peso de la poliurea terminada en alcoxisilano.

10 El primer componente (parte A) incluye un compuesto amino-funcional y una poliurea terminada en alcoxisilano. El compuesto amino-funcional puede ser una monoamina, una diamina, una triamina, una amina primaria o una amina secundaria. Los compuestos amino-funcionales adecuados incluyen, entre otros, un polidimetilsiloxano amino-funcional, un polidimetildifenilsiloxano amino-funcional, 3-aminopropiltrioxilano, 3-aminopropiltrimetoxilano, 3-aminopropilmetylacetoxilano, 1-aminometiltrimetoxilano, una monoamina alifática, una diamina alifática, una diamina cicloalifática o un poliéster amino-funcional.

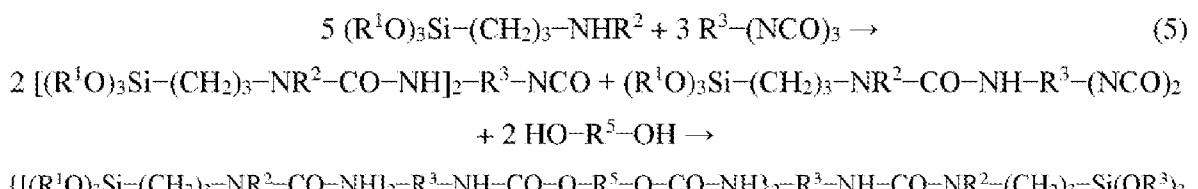
15 La poliurea tiene grupos alcoxisilano terminales formados por reacción de un alcoxisilano amino-funcional con un poliisocianato para formar un aducto, y no tiene grupos isocianato sin reaccionar. Como se usa en la presente, "sin grupos isocianato sin reaccionar" significa que se usan suficientes grupos isocianato reactivos para reaccionar con todos los grupos isocianato, aunque es posible que queden cantidades traza de isocianato sin reaccionar. Cuando 20 hay un exceso de grupos isocianato con respecto a los grupos amina, el aducto puede hacerse reaccionar con un compuesto amino- o hidroxilo difuncional para consumir todos los grupos isocianato sin reaccionar. A continuación se muestra un esquema de reacción típico. Obsérvese que el uso de un diol forma grupos uretano en la poliurea. Cada uno de los reactivos puede incluir más de un compuesto de la estructura general. Otros reactivos pueden estar 25 presentes o excluidos.



40 El valor a es 1, 2 o 3, en el sentido de que hay por lo menos un grupo alcoxi unido al átomo de silicio. El valor n es un número entero positivo, ya que el poliisocianato tiene n+1 grupos isocianato. La poliurea puede ser una mezcla de los compuestos anteriores con otras poliureas. La mezcla puede incluir una pequeña cantidad de poliureas donde todos los grupos isocianato han reaccionado con alcoxisilanos funcionales amina, como se muestra a continuación.



50 También pueden elaborarse moléculas más grandes, especialmente cuando se usa menos alcoxisilano amino-funcional, como se muestra a continuación usando un diol. Sin embargo, típicamente se usa una cantidad de alcoxisilano amino-funcional de manera que predominen los compuestos del primer conjunto de reacciones anterior. Por tanto, el primer componente puede incluir por lo menos uno de tales compuestos que tenga un peso molecular de menos de 3000, 2500 o 2000, y por lo menos un 50, 75 o 90% en peso de todas las poliureas del primer componente pueden ser de tales pesos moleculares.



65 Cada grupo R<sup>1</sup> del alcoxisilano amino-funcional puede ser un grupo alquilo independientemente seleccionado, de tal manera que todos los grupos R<sup>1</sup> son iguales o pueden ser de más de un tipo. Cada grupo R<sup>2</sup> del alcoxisilano amino-funcional puede ser un hidrógeno, un arilo, un alquilo, un cicloalquilo, un alifático que contenga ésteres, un

5 alifático fluorado que contenga ésteres, un alifático que contenga amidas o un polisiloxano independientemente seleccionados. El alcoxisilano amino-funcional es un compuesto diferente de la propia poliurea y puede estar libre de grupos urea. Los alcoxisilanos amino-funcionales adecuados incluyen, entre otros, N-butil-3-aminopropiltrimetoxisilano, 3-aminopropiltrietoxisilano, 3-aminopropiltrimetoxisilano, 3-aminopropilmetyltrimetoxisilano, N-metil-3-aminopropiltrimetoxisilano o éster butílico de N-[3-(trimetoxisilil)propil]-β-alanina.

10 El grupo R<sup>3</sup> del poliisocianato puede ser alifático, cicloalifático o aromático. Los isocianatos alifáticos pueden proporcionar mejor flexibilidad y resistencia a la intemperie en el recubrimiento. Los poliisocianatos adecuados incluyen, entre otros, diisocianato de hexametileno, un homopolímero de diisocianato de hexametileno, diisocianato de tolueno, diisocianato de metileno difenilo y mezclas de los mismos. Los isocianatos poliméricos disponibles comercialmente pueden incluir mezclas, como dímeros y trímeros de diisocianato de hexametileno.

15 20 Cada grupo R<sup>4</sup> del compuesto amino difuncional puede ser un hidrógeno, arilo, alquilo, cicloalquilo, alifático que contenga éster, alifático fluorado que contenga éster, alifático que contenga amida o polisiloxano independientemente seleccionado. Cada grupo R<sup>5</sup> del compuesto amino o hidroxilo difuncional puede incluir un grupo alifático, cicloalifático, aromático, poliéster, poliéter, polisulfuro, poliuretano, policarbonato, polisiloxano y cualquier combinación de los mismos independientemente seleccionado. Los compuestos amino o hidroxilo difuncionales adecuados incluyen, entre otros, ácido aspártico, el éster N,N'-(2-metil-1,5-pantanodiil)bis-1,1',4,4'-tetraetílico, un poliéster insaturado, un poliéster a base de caprolactona o un polidimetilsiloxano terminado en hidroxilo-propilo.

25 La poliurea terminada en alcoxisilano también puede ser cualquiera de las divulgadas en la Patente de Estados Unidos Nº 9,139,753 o la Publicación de Patente de Estados Unidos Nº 2015/0291837. Las enseñanzas de estas solicitudes pueden aplicarse a las poliureas divulgadas actualmente.

30 35 En una realización ejemplar, el polímero mencionado anteriormente se forma haciendo reaccionar un 30-95% de los grupos isocianato del poliisocianato con un alcoxisilano amino-funcional no sustituido o N-sustituido, y un 5-70% de los grupos isocianato del poliisocianato alifático con una diamina, una diamina secundaria o un diol, de tal manera que no quede isocianato sin reaccionar en el polímero. La adición de diamina o diol forma moléculas más grandes, lo que aumenta el peso molecular global del polímero.

40 45 El poliisocianato puede ser alifático, cicloalifático o aromático. Los poliisocianatos alifáticos son más resistentes a la intemperie (es decir, duraderos en el exterior) que los poliisocianatos aromáticos, proporcionando de este modo una mayor estabilidad del color cuando se utilizan para recubrimientos exteriores. Los poliisocianatos alifáticos pueden tener varios números de grupos isocianato reactivo (NCO) por molécula, dependiendo de su estructura. Típicamente, el número varía de 2,5 a 5,5. Para la presente composición de recubrimiento, el poliisocianato alifático puede tener más de 2 grupos NCO por molécula. Los poliisocianatos alifáticos adecuados incluyen, pero no se limitan a, estructuras basadas en isocianuratos (por ejemplo, trímeros de HDI e IPDI), biuretas, uretdionas, alofanatos, oxadiazinetrionas, iminoxadiazinédionas y prepolímeros que contienen uretanos. También pueden usarse mezclas de estos isocianatos. Hay muchos poliisocianatos aromáticos, alifáticos y cicloalifáticos disponibles en el mercado.

50 55 El alcoxisilano amino-funcional N-sustituido puede ser 3-aminopropiltrimetoxisilano N-sustituido, 3-aminopropildialcoxisilano N-sustituido o dialquilcoxisilano N-sustituido, donde el grupo alquilo unido al átomo de silicio puede ser metilo o etilo, y el grupo alcoxi unido al átomo de silicio puede ser metoxi, etoxi, n-propoxi o n-butoxi.

60 65 El grupo N-sustituido del alcoxisilano amino-funcional N-sustituido puede ser alquilo C1-C12, cicloalquilo o arilo. Los ejemplos incluyen, pero no se limitan a, N-metil-3-aminopropiltrimetoxisilano, N-etil-3-aminopropiltrietoxisilano, N-metil-3-aminopropiltributoxisilano, N-etil-3-aminopropiltripropoxisilano, N-iso-propil-3-aminopropiltrimetoxisilano, N-terc-butil-3-aminopropiltrimetoxisilano, N-butil-3-aminopropiltrimetoxisilano, N-butil-3-aminopropilmetyltrimetoxisilano, N-butil-3-aminopropildimetilmetoxisilano, N-butil-3-aminopropiltrimetoxisilano, N-butil-3-aminopropiltripropoxisilano, N-butil-3-aminopropiltributoxisilano, N-dos-butil-3-aminopropiltrimetoxisilano, N-ciclohexil-3-aminopropiltrimetoxisilano, N-hexil-3-aminopropiltrimetoxisilano, N-nonil-3-aminopropiltrimetoxisilano y N-dodecil-3-aminopropiltrimetoxisilano, y N-fenil-3-aminopropiltrimetoxisilano. Muchos de ellos están disponibles en el mercado.

70 75 El grupo N-sustituido del alcoxisilano amino-funcional N-sustituido también puede ser un alifático que contenga éster o un alifático fluorado que contenga éster, que se forman por la reacción de Adición de Michael (adicción conjugada) entre una molécula con un grupo "eno" reactivo, como un acrilato, y 3-aminopropiltrimetoxisilano, 3-aminopropilalquildialcoxisilano o 3-aminopropildialquilcoxisilano. Las condiciones para formar aductos de Adición de Michael con una amina son bien conocidas en la bibliografía. Los acrilatos adecuados incluyen, entre otros, acrilato de metilo, acrilato de etilo, acrilato de butilo, acrilato de ciclohexilo, acrilato de hexilo, acrilato de 2-ethylhexilo, acrilato de octilo, acrilato de 4-terc-butilciclohexilo, maleato de dietilo, maleato de dimetilo, maleato de dibutilo, acrilato de éter metílico de etilenglicol, acrilato de 1,1,1,3,3-hexafluoroisopropilo, acrilato de 2,2,2-trifluoroetilo, y acrilato de 3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,8-tridecafluoroctilo. Los ejemplos incluyen, pero no se limitan a, 3-((3-(trimetoxisilil)propil)amino)propanoato de metilo, 3-((3-(trimetoxisil)propil)amino)propanoato de butilo, 3-((3-

(trimetoxisil)propil)amino)propanoato de 2-ethylhexilo, 3-((3-(trimetoxisil)propil)amino)propanoato de octilo, 3-((3-(trimetoxisil)propil)amino)propanoato de 3,3,3-trifluoropropilo, (3-(trimetoxisil)propil)aspartato de dimetilo y (3-(trimetoxisil)propil)aspartato de dietilo.

5 El grupo N-sustituido del alcoxisilano amino-funcional N-sustituido también puede ser un alifático que contiene amida, que se forma por la reacción de adición de Michael (adición conjugada) entre una molécula con un grupo "eno" reactivo, como una acrilamida, y 3-aminopropiltrialcoxisilano, 3-aminopropilquildialcoxisilano o 3-aminopropildialquilcoxisilano. Las acrilamidas adecuadas incluyen, pero no se limitan a, N-ethylacrilamida, N-propilacrilamida, N-terc-butilacrilamida, N-ciclohexilacrilamida, N-ethyl maleimida y N,N'-diethylmaleimida. Los ejemplos 10 incluyen, pero no se limitan a, N-propil-3-((3-(trimetoxisil)propil)amino)propanamida, N-butil-3-((3-(trimetoxisil)propil)amino)propanamida, N-ciclohexil-3-((3-(trimetoxisil)propil)arnino)propanamida, y 1-ethyl-3-((3-(trimetoxisil)propil)amino)pirrolidina-2,5-diona.

15 La diamina secundaria es una molécula que contiene dos grupos amina secundarios reactivos, o grupos N-sustituidos, con una cadena de átomos entre ellos. Estas diaminas secundarias se usan para reaccionar con los grupos isocianato, ampliar la longitud de la cadena entre los alcoxisilanos terminales y aumentar el peso molecular global del 20 polímero de urea N-sustituida. Las diaminas secundarias forman enlaces de urea N-sustituida una vez que reaccionan con los grupos isocianato. Las diaminas secundarias proporcionan una mayor flexibilidad, durabilidad exterior y tiempos libres de adhesión más rápidos. Puede usarse una mezcla de diaminas secundarias para proporcionar 25 flexibilidad y dureza a medida. El extensor de cadena de diamina secundaria puede ser una cadena alifática, cicloalifática o aromática con diaminas secundarias, como una bis(diamina secundaria). El extensor de cadena de diamina secundaria también puede ser, entre otros, una cadena de dimetilpolisiloxano con diaminas secundarias, una cadena de metilfenilpolisiloxano con diaminas secundarias, una cadena de poliéter con diaminas secundarias, una cadena de polisulfuro con diaminas secundarias o una mezcla de las mismas.

30 Los grupos N-sustituidos de las diaminas secundarias N-sustituidas pueden ser alquilo C1-C12, cicloalquilo o alifático que contenga éster. Los grupos N-sustituidos pueden producirse por aminación reductora. Los grupos N-sustituidos también pueden producirse haciendo reaccionar una amina con una molécula que contenga un grupo "eno" reactivo, como un acrilato o maleato, mediante una reacción de adición de Michael (adición conjugada). Las diaminas secundarias N-sustituidas adecuadas incluyen, pero no se limitan a, las siguientes:

35

40

45

50

55

60

65

	Estructura	Nombre
5		N <sup>1</sup> ,N <sup>3</sup> -dimetilpropano-1,3-diamina
10		N <sup>1</sup> ,N <sup>3</sup> -diethylpropano-1,3-diamina
15		N <sup>1</sup> ,N <sup>5</sup> -diisopropil-2-metilpentano-1,5-diamina
20		N <sup>1</sup> ,N <sup>6</sup> -dimetilhexano-1,6-diamina
25		N <sup>1</sup> ,N <sup>6</sup> -bis(3,3-dimetilbutan-2-il)hexano-1,6-diamina
30		1,1'-(1,2-fenilen)bis(N-metilmethanamina)
35		N,3,3,5-tetramethyl-5-(methylamino)methylcyclohexan-1-amina
40		N-isopropyl-3-((isopropylamino)methyl)-3,5,5-trimethylcyclohexan-1-amina
45		2,2'-(2-methylpentano-1,5-diyil)bis(azanediil)disuccinato de tetraetilo
50		4,4'-metilenbis(N-isopropylcyclohexan-1-amina)
55		2,2'-(methylenebis(cyclohexano-4,1-diyil))bis(azanediil)disuccinato de tetraetilo
60		4,4'-metilenbis(N-(sec-butyl)cyclohexan-1-amina)

(continuación)

5		3,3'-(hexano-1,6-diilbis(azanediil)) dipropionato de dibutilo
10		3,3'-(1,1,3,3-tetrametildisiloxano-1,3-diil)bis(N-metilpropan-1-amina)
15		polidimetsiloxano terminado en N,N'-isopropilaminopropilo
20		polidimetsiloxano terminado en N,N'-etilaminoisobutilo

En el mercado hay disponibles varias diaminas secundarias.

Un experto en la técnica entiende que también podrían utilizarse triaminas secundarias, tetraminas secundarias, pentaaminas secundarias, o mayores, para aumentar el peso molecular, aunque la viscosidad del polímero de poliurea N-sustituido resultante sería mayor que si se usara una diamina secundaria de tamaño similar.

Como se ha analizado, para proporcionar poliureas terminadas en alcoxilano pueden utilizarse numerosos poliisocianatos alifáticos, cicloalifáticos o aromáticos, diaminas o dioles, y alcoxilanos amino-funcionales N-sustituidos o no N-sustituidos, proporcionando por tanto la capacidad de generar una gran variedad de polímeros que poseen diferencias en peso molecular, estructura y propiedades (por ejemplo, tiempos de curado, dureza, flexibilidad, resistencia a los solventes y resistencia a la intemperie exterior).

En un ejemplo de síntesis de un polímero de urea N-sustituido con alcoxilanos terminales, el polímero es el producto de reacción de (i) un poliisocianato alifático, cicloalifático o aromático con por lo menos 2 grupos reactivos isocianato (NCO) por molécula, donde (ii) el 30-95% de los grupos isocianato se hacen reaccionar con un alcoxilano amino-funcional N-sustituido, y (iii) el 5-70% de los grupos isocianato se hacen reaccionar con una diamina, una diamina secundaria o un extensor de cadena diol, de tal manera que no quede ningún isocianato sin reaccionar en dicho polímero. Preferiblemente, el polímero de urea N-sustituido con alcoxilanos terminales es el producto de la reacción de (i) un poliisocianato alifático, cicloalifático o aromático con por lo menos 2 grupos reactivos isocianato (NCO) por molécula, donde (ii) el 50-80% de los grupos isocianato se hacen reaccionar con un alcoxilano amino-funcional N-sustituido, y (iii) el 20-50% de los grupos isocianato se hacen reaccionar con una diamina, una diamina secundaria o un extensor de cadena diol, de tal manera que no quede ningún isocianato sin reaccionar en dicho polímero. Más preferiblemente, el polímero de urea N-sustituida con alcoxilanos terminales es el producto de la reacción de (i) un poliisocianato alifático, cicloalifático o aromático con por lo menos 2 grupos reactivos isocianato (NCO) por molécula, donde (ii) el 60-70% de los grupos isocianato se hacen reaccionar con un alcoxilano amino-funcional N-sustituido, y (iii) el 30-40% de los grupos isocianato se hacen reaccionar con una diamina, una diamina secundaria o un extensor de cadena diol, de tal manera que no quede ningún isocianato sin reaccionar en dicho polímero.

Un experto en la técnica entiende que una pequeña cantidad de grupos isocianato (por ejemplo, el 1-5%) podría permanecer sin reaccionar en el polímero, y por tanto podría usarse para ayudar con la adhesión a un sustrato, o podría usarse para reaccionar con un material reactivo al isocianato que no se analiza en la presente. Sin embargo, no se espera que la reacción de un pequeño porcentaje de los grupos isocianato en un polímero con un material no divulgado cambie las propiedades del polímero, y no debe considerarse un polímero separado. Con el propósito de elaborar recubrimientos sin isocianato, se recomienda hacer reaccionar todos los grupos isocianato durante la síntesis del polímero de urea N-sustituido.

La estructura de la Fig. 5 es un ejemplo de polímero de urea N-sustituido con alcoxilanos terminales que se sintetiza usando un poliisocianato alifático basado en un trímero de isocianurato de HDI, N-butil-3-aminopropiltrimetoxilano (un alcoxilano N-sustituido amino-funcional), y N-isopropil-3-((isopropilamino)metil)-3,5,5-trimetilciclohexan-1-amina (una diamina cicloalifática secundaria). En este ejemplo, todos los grupos urea N-sustituidos recién formados poseen un grupo butilo o isopropilo.

La estructura de la Fig. 6 es un ejemplo de polímero de urea N-sustituido con alcoxilanos terminales que se

sintetiza usando un poliisocianato alifático basado en un trímero de isocianurato de HDI, un alcoxilano amino-funcional N-sustituido formado a partir de la reacción de adición de Michael de acrilato de butilo y 3-aminopropiltrimetoxisilano, y N<sup>1</sup>,N<sup>3</sup>dietilpropane-1,3-diamina (una diamina secundaria alifática).

5 Pueden formarse estructuras alternativas de polímeros de urea N-sustituidos con cadenas extendidas y alcoxilanos terminales utilizando una mezcla de dos isocianatos alifáticos diferentes, un alcoxilano amino-funcional N-sustituido y una diamina secundaria.

10 La estructura de la Fig. 7 es un ejemplo de un polímero de urea N-sustituido con alcoxilanos terminales que se sintetiza usando una mezcla 1:1 de un poliisocianato alifático basado en un trímero de isocianurato de HDI y un poliisocianato alifático basado en una urediona, N-butil-3-aminopropiltrimetoxisilano (un alcoxilano N-sustituido amino-funcional), y N<sup>1</sup>,N<sup>6</sup>-dimetilhexano-1,6-diamina (una diamina secundaria alifática). El alcoxilano amino-funcional N-sustituido se hace reaccionar con el ~60% de los grupos isocianato, mientras que la diamina secundaria se hace reaccionar con el ~40% de los grupos isocianato. La estructura es asimétrica debido al uso de dos poliisocianatos alifáticos diferentes.

15 La estructura de la Fig. 8 es un ejemplo de un polímero de urea N-sustituido con alcoxilanos terminales que se sintetiza usando un poliisocianato alifático basado en un trímero de isocianurato de HDI, N-butil-3-aminopropiltrimetoxisilano (un alcoxilano N-sustituido amino-funcional), y 1,3-fenilendimetanamina (una diamina aromática). El alcoxilano amino-funcional N-sustituido se hace reaccionar con el ~66% de los grupos isocianato, mientras que la diamina se hace reaccionar con el ~33% de los grupos isocianato.

20 Para modificar las propiedades del recubrimiento 2K también puede usarse un diluyente reactivo, como aumentar la flexibilidad o la dureza, reducir el contenido de solvente y la viscosidad, aumentar la facilidad de limpieza o aumentar la resistencia a la intemperie (es decir, la resistencia a la degradación exterior por la luz solar). El diluyente reactivo puede ser un polisiloxano con por lo menos 2 grupos alcoxilano hidrolizables como, entre otros, polí(dimetoxisiloxano), polí(dietoxisiloxano), dimetilpolisiloxano metoxifuncional, metilfenilpolisiloxano metoxifuncional, dimetilpolisiloxano etoxifuncional y estructuras basadas en ortosilicato de tetraetilo. El diluyente reactivo también puede ser versiones hidroxilo-funcionales de estos polisiloxanos o polisiloxanos terminados en hidroxil propilo. Muchos de ellos están disponibles en el mercado.

25 El diluyente reactivo también puede ser un alcoxilano alquil-funcional, donde el grupo alquilo es alquilo C1-C16, cicloalquilo o alquilo fluorado, y el grupo alcoxilano es trimetoxisilano, trietoxisilano, metildimetoxisilano, metildietoxisilano, dimetilmetoxiloxano y dimetiletoxiloxano. Los ejemplos incluyen, pero no se limitan a, propiltrimetoxisilano, hexiltrimetoxisilano, octiltrimetoxisilano, octiltrioxisilano, hexadeciltrimetoxisilano, ciclohexiltrimetoxisilano, (3,3,3-trifluoropropil)trimetoxisilano y 1H,1H,2H,2H-perfluoroctiltrimetoxisilano.

30 El diluyente reactivo también puede ser un polímero de polisiloxano-urea con grupos alcoxilano hidrolizables. Estos diluyentes reactivos se forman haciendo reaccionar un polisiloxano con diaminas primarias, o un polisiloxano con diaminas secundarias, y 3-isocianatopropiltrimetoxisilano o 3-isocianatotrietoxisilano. También pueden formarse haciendo reaccionar un polisiloxano diisocianato-funcional con un 3-aminopropilalcoxilano N-sustituido. El polisiloxano puede ser un dimetilpolisiloxano o un metilfenilpolisiloxano. Los grupos N-sustituidos de las diaminas secundarias (unidas al polisiloxano) y el 3-aminopropilalcoxilano N-sustituido pueden ser alquilo C1-C12, cicloalquilo, arilo o alifático que contenga éster. El grupo alcoxilano del 3-aminopropilalcoxilano N-sustituido puede ser trimetoxisilano, trietoxisilano, metildimetoxisilano, metildietoxisilano, dimetilmetoxiloxano y dimetiletoxiloxano. Hay varias fuentes comerciales de materias primas para sintetizar estos diluyentes reactivos. Las estructuras de ejemplo de estos diluyentes reactivos sintetizados incluyen, pero no se limitan a, los siguientes:

50

55

60

65

	Estructura	Nombre
5		Aducto de bis((3-trietoxisilil)propil)urea basado en polidimetilsiloxano terminado en N,N'-etilaminoisobutilo
10		Aducto de bis((3-trietoxisilil)propil)urea basado en polidimetilsiloxano terminado en aminopropilo
15		Aducto de bis(3-aminopropilalcoxilano N-sustituido) urea basado en polidimetilsiloxano diisocianato-funcional

Los diluyentes reactivos que contienen grupos urea N-sustituidos se usan debido a su reducido carácter de enlace de hidrógeno, menor viscosidad y menores requisitos de solvente.

El diluyente reactivo también puede ser una urea N-sustituida alifática o cicloalifática con grupos alcoxilano hidrolizables. Estos diluyentes reactivos se forman haciendo reaccionar una diamina secundaria alifática o cicloalifática con 3-isocianatopropiltrimetoxsilano o 3-isocianatotrietoxsilano. El 3-isocianatopropiltrimetoxsilano y el 3-isocianatotrietoxsilano están disponibles comercialmente. Las diaminas secundarias adecuadas son las mismas que las utilizadas para sintetizar el polímero de urea N-sustituido con alcoxilanos terminales. Estructuras de ejemplo de estos diluyentes reactivos sintetizados incluyen, pero no se limitan a, los siguientes:

40

45

50

55

60

65

	Estructura	Nombre
5		1,1'-(hexano-1,6-diil)bis(1-(3,3-dimetilbutan-2-il)-3-(3-(trietoxisilil)propil)urea)
10		
15		
20		1-isopropyl-1-((5-(1-isopropyl-3-(3-(trietoxisilil)propil)ureido)-1,3,3-trimetilciclohexil)metil)-3-(3-(trietoxisilil)propil)urea
25		
30		1,1'-(hexano-1,6-diil)bis(1-metil-3-(3-(trietoxisilil)propil)urca)
35		
40		2,2'-(4,4,22,22-tetraetoxi-12-metil-9,17-dioxo-3,23-dioxa-8,10,16,18-tetraaza-4,22-disilapentacosano-10,16-diil)disuccinato de tetraetilo
45		

50 El diluyente reactivo también puede ser un polímero de poliéster-uretano con grupos alcoxisilano hidrolizables. Estos diluyentes reactivos se forman haciendo reaccionar un poliol de poliéster alifático o cicloalifático con 3-isocianatopropiltrimetoxisilano, 3-isocianatopropiltriethoxisilano o (isocianatometil)trimetoxisilano. El poliol de poliéster debe ser lineal o ligeramente ramificado, y puede utilizarse para proporcionar una flexibilidad aumentada. Los polioles de poliéster adecuados incluyen poliésteres insaturados, como el ácido 1,3-bencenodicarboxílico, polímero con 2,2-dimetil-1,3-propanediol, 1,2-etanodiol, ácido hexanodioico y 1,6-hexanodiol, y poliésteres saturados como los basados en caprolactona. Hay muchos polioles de poliéster disponibles en el mercado. El 3-isocianatopropiltrimetoxisilano, el 3-isocianatotriethoxisilano y el (isocianatometil)trimetoxisilano también están disponibles en el mercado.

60 Los solventes adecuados para la síntesis de la poliurea son aquellos que no son reactivos con los grupos isocianato. Estos solventes incluyen, entre otros, xilenos, nafta aromática ligera, alcoholes minerales, acetato de butilo, acetato de 1-metoxi-2-propilo, acetato de terc-butilo, propionato de butilo, propionato de pentilo, 3-ethoxipropionato de etilo, paraclorobenzotrifluoruro, tetrahidrofurano, 1,4-dioxano, dimetilacetamida y N-metilpirrolidona.

65 El segundo componente (parte B) incluye el compuesto epoxi- o acrilato-funcional, que puede ser cualquier compuesto que incluya un grupo epoxi o acrilato amino-reactivo, o cualquier mezcla de tales compuestos. Los compuestos epoxi- o acrilato-funcionales adecuados incluyen, pero no se limitan a, un dimetilpolisiloxano epoxi-

funcional, un polidimetildifenilsiloxano epoxi -funcional, un epoxi alifático, un epoxi cicloalifático, un dimetilpolisiloxano acrilato-funcional o un 1,6-hexanodioldiacrilato.

5 Puede usarse un catalizador para acelerar la velocidad de hidrólisis de los grupos alcoxilano y para facilitar la reticulación de los grupos silanol resultantes para formar un recubrimiento curado. Los catalizadores adecuados incluyen, entre otros, compuestos orgánicos de estaño, como dilaurato de dibutilestaño, diacetato de dibutilestaño y bis(2-ethylhexoato) de dibutilestaño, alcóxidos metálicos, como tetraisopropóxido de titanio, trietoxido de aluminio y tetrabutóxido de circonio, quelatos de titanio, alcalinos, como hidróxido de potasio, ácidos orgánicos, ácidos inorgánicos, aminas terciarias o mezclas de los mismos.

10 10 Los pigmentos adecuados incluyen, entre otros, el dióxido de titanio, el negro de humo, el óxido de hierro rojo, el óxido de hierro amarillo, el azul de ftalocianina de cobre, el sulfosilicato de aluminio y sodio, el óxido de cromo, la espinela verde de cobalto cromita, la hematita negra verde de cromo, el rutilo amarillo de níquel antimonio titanio y los pigmentos a base de manganeso.

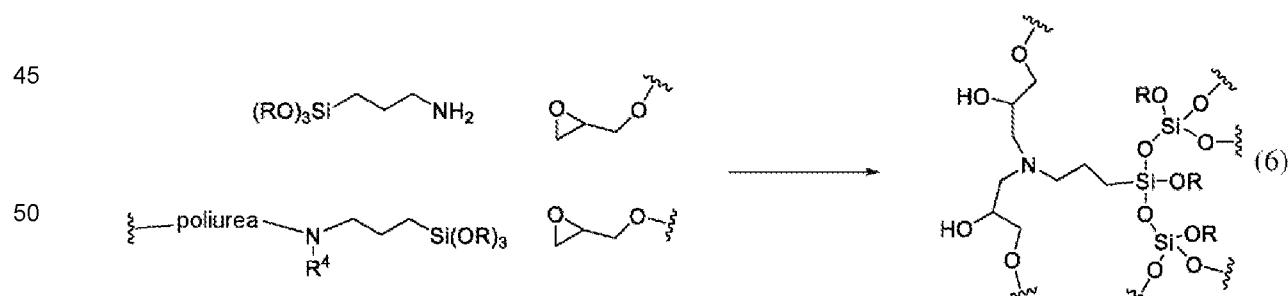
15 15 Las cargas adecuadas incluyen, entre otros, sílice amorfá, sílice funcionalizada, talco, mica, wollastonita, carbonato cálcico, perlas de vidrio, grafito, ceras poliméricas, perlas acrílicas, perlas de poliuretano y microesferas cerámicas.

20 20 Los aditivos adecuados incluyen, entre otros, modificadores reológicos, agentes espesantes, promotores de la adherencia, agentes de refuerzo, agentes humectantes y dispersantes, agentes antiflotación, retardantes de llama, absorbentes de rayos ultravioleta (UV), estabilizadores de luz de aminas impidiadas (HALS) y agentes de flujo y nivelación.

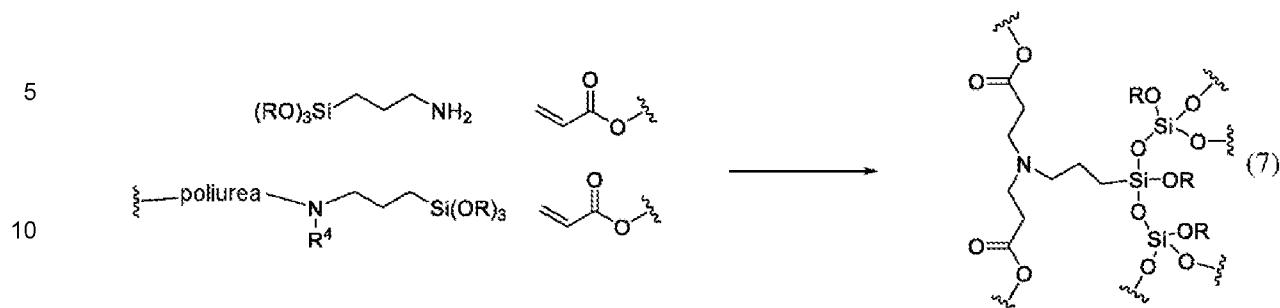
25 25 Los dos componentes pueden proporcionarse como un kit con cada uno de los componentes en su propio recipiente. El sistema de dos componentes también puede describirse como una composición de recubrimiento que comprende el compuesto amino-funcional, la poliurea terminada en alcoxilano y el compuesto epoxi- o acrilato-funcional.

30 30 El recubrimiento 2K puede aplicarse a una variedad de sustratos. Los sustratos adecuados incluyen, entre otros, superficies imprimadas con epoxi, superficies imprimadas con poliuretano, pretratamientos, compuestos de base epoxi, recubrimientos alquídicos de silicona desgastados o erosionados, recubrimientos de polisiloxano desgastados o erosionados, superficies de acero desnudo, superficies de aluminio desnudo, superficies de aleación de aluminio desnudo, hormigón, vidrio, cerámica y plásticos.

35 35 Cuando los dos componentes se mezclan y se aplican a una superficie, pueden curarse para formar un recubrimiento sólido. Como en otros sistemas 2K, los grupos amina del compuesto amino-funcional del primer componente reaccionan con el compuesto epoxi-funcional del segundo componente. Cuando el compuesto amino-funcional incluye grupos alcoxilano, estos grupos también pueden hidrolizarse y condensarse como se muestra a continuación. Los grupos alcoxilano de la poliurea también pueden experimentar hidrólisis y condensación entre sí y con los del compuesto amino-funcional.



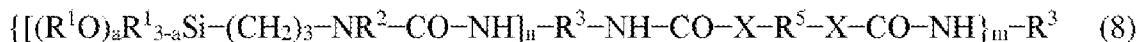
55 Cuando el segundo componente incluye el compuesto acrilato-funcional, los grupos amina del compuesto amino-funcional experimentan una adición Michael con los grupos acrilato como se muestra a continuación.



Cualquiera de las poliureas divulgadas en la presente puede usarse en un sistema 1K en donde la poliurea se cura por humedad como se ha descrito anteriormente. El curado por humedad puede producirse en ausencia de otros compuestos que reticulen con la poliurea. Cualquiera de las poliureas también puede usarse en sistemas 2K, composiciones de recubrimiento y kits en los que un componente contiene la poliurea y/o un compuesto amina-funcional y/o un compuesto epoxi- o acrilato-funcional, y el otro componente contiene el otro compuesto amina-funcional y el compuesto epoxi- o acrilato-funcional. En los sistemas 2K, la poliurea puede representar hasta el 50, 90 o 95% en peso del total de los componentes mezclados.

Las poliureas pueden elaborarse generalmente, entre otros métodos, mediante un proceso en dos pasos. En primer lugar, el alcoxilano amino-funcional se hace reaccionar con el poliisocianato. Esto forma un aducto que tiene un grupo isocianato sin reaccionar, como se ha mostrado anteriormente en la Ec. (1). A continuación, el aducto se hace reaccionar con uno o más compuestos amino- y/o hidroxilo polifuncionales y, opcionalmente, con poliisocianato adicional. En algunas realizaciones, el aducto se hace reaccionar con una combinación de dos o más de tales compuestos diferentes. Por ejemplo, el aducto puede reaccionar con una diamina y un diol. En algunas realizaciones, los compuestos contienen colectivamente grupos tanto amina como hidroxilo, como la combinación de diamina y diol mencionada anteriormente, o el compuesto puede ser un único compuesto aminohidroxilo. En esta reacción cualquier grupo isocianato libre no reacciona con otros grupos isocianato.

La reacción puede producir una composición que tenga una mezcla de productos con diferentes disposiciones de los reactivos. Los productos individuales pueden no tener grupos isocianato sin reaccionar. La Fig. 9 muestra una serie de posibles productos que podrían estar presentes en la composición cuando se usa N-butil-3-aminopropiltrimetoxilano, diisocianato de hexametileno (dímero y trímero), una diamina y un diol de poliéster. Ciertos compuestos de la composición pueden tener la fórmula de las Ecs. (2), (3), o (8). La Ec. (8), donde m es 2 o 3 y cada n es 1 o 2, representa un compuesto que tiene (de derecha a izquierda) un residuo central de poliisocianato unido a 2 o 3 residuos de compuestos amino y/o hidroxilo difuncionales, cada uno de los cuales está unido a otro residuo de poliisocianato, cada uno de los cuales está unido a 1 o 2 residuos de alcoxilano amino-funcional. Las Ecs. (2) y (3) muestran compuestos más simples que tienen un único residuo central de diamina o diol unido a dos residuos de poliisocianato, cada uno de los cuales está unido a uno o más residuos de alcoxilano amino-funcional.



50 Los siguientes ejemplos se ofrecen para ilustrar aplicaciones específicas. No se pretende que estos ejemplos específicos limiten el alcance de la divulgación de la presente solicitud. Para los ejemplos que muestran únicamente una síntesis de poliurea, la poliurea puede usarse en el sistema 2K.

55 **Ejemplo 1**

**Estructura principal que contiene éster aspártico** - Se disolvieron 86 g (0,445 equiv.) de un homopolímero de diisocianato de hexametileno con estructura mayoritariamente de trímero de isocianurato en 74 g de propionato de pentilo en un matraz de fondo redondo de 3 bocas de 500 ml equipado con una entrada de Argón y termómetro. A continuación se añadieron 5 g de viniltrimetoxilano como agente de secado. Usando un embudo de adición, se añadieron 70,14 g (0,298 equiv.) de N-butil-3-aminopropiltrimetoxilano gota a gota a la solución mientras se mantenía la temperatura a 40-50° C. A continuación, se añadieron gota a gota 34,4 g (0,147 equiv.) de 2,2'-(2-metilpentano-1,5-diil)bis(azanediil)disuccinato de tetraetilo (también conocido como éster de ácido aspártico, N,N'-(2-metil-1,5-pantanediil)bis-1,1',4,4'-tetraetilo), mientras se mantenía la temperatura a 40-50° C. Una vez se hubo completado la adición, la solución se agitó durante 30 minutos adicionales hasta que el espectro infrarrojo (IR) indicó que ya no quedaba isocianato libre (NCO) (2270 cm<sup>-1</sup>) en la solución. Se calculó que la solución polimérica tenía un contenido en sólidos del 72,5% en peso. En la Fig. 1 se muestra la estructura polimérica principal, no de acuerdo con la invención.

60 Usando la siguiente formulación de dos componentes se obtuvo un recubrimiento gris plano/mate:

		<b>Parte A</b>	<b>% en peso de la fórmula</b>
5	Dilauroato de dibutilestaño		0.25
	Polidimetilsiloxano amino-funcional		17.61
	Solución de polímero flexible (Fig. 1)		8.76
			<b>Parte B</b>
10	Epoxi cicloalifático		14.04
	Polidimetildifenilsiloxano epoxifuncional		11.09
	Dióxido de titanio		6.41
15	Negro de humo		0.085
	Agente mateante de poliurea		8.55
	Propionato de pentilo		18.25
	Microesferas de cerámica		14.96

Las dos partes se mezclaron en una proporción de 2:1 (B a A) en volumen y se aplicaron sobre paneles de aluminio y hojalata usando un calibre de película húmeda de 3 mil (~75 micras). El recubrimiento se dejó curar luego en condiciones ambientales durante 14 días. El recubrimiento demostró un tiempo libre de pegajosidad de <1 hora, un tiempo de secado y endurecimiento de <2 horas, un brillo a 60° de 0,6 unidades de brillo, un brillo a 85° de 4,7 unidades de brillo, una dureza de péndulo Konig de 17 oscilaciones, una resistencia de 100+ roces dobles con un trapo empapado en metiletilcetona (MEK), una flexibilidad de Curva de mandril de 1/4" sin agrietamiento, y una flexibilidad de impacto GE de 40% de elongación. El recubrimiento también ha demostrado una excelente retención del color cuando se somete a desgaste a la intemperie acelerado en una cámara de intemperismo por arco de xenón (WOM).

También se han formulado acabados blancos brillantes de dos componentes. Un ejemplo de recubrimiento con una proporción de mezcla 1:1 (A a B) en volumen es el siguiente:

		<b>Parte A</b>	<b>% en peso de la fórmula</b>
35	Dilauroato de dibutilestaño		0.30
	Polidimetildifenilsiloxano amino-funcional		26.1
	3-aminopropiltriethoxi silano		1.32
	Solución de polímero flexible		10.83
	Propionato de butilo		3.14
			<b>Parte B</b>
40	Epoxi cicloalifático		25.08
	Dióxido de titanio		22.86
	Propionato de butilo		9.65

#### 45 Ejemplo 2

**Otras estructuras principales** - La estructura principal flexible de los polímeros de urea puede ser alifática, cicloalifática, aromática, de poliéster, poliuretano, policarbonato, poliéter, polisulfuro, polisiloxano o una combinación de los mismos, y los grupos N-sustituidos pueden ser alquilo C1-C12, cicloalquilo, arilo, alifático que contenga éster, alifático fluorado que contenga éster, alifático que contenga amida, polisiloxano, o cualquier combinación de los mismos. En la Fig. 2 se muestra un ejemplo de polímero con una estructura principal de poliéster y enlaces de urea sustituidos por N-butilo no de acuerdo con la invención. En la Fig. 3 se muestra un ejemplo de polímero con una estructura principal de polidimetilsiloxano y grupos N-sustituidos que contienen éster no de acuerdo con la invención.

#### 55 Ejemplo 3

**Prueba de doblado** - Se realizó un doblado cilíndrico de 1/4" en las muestras. La Fig. 4 es una fotografía que muestra los resultados de la prueba de doblado en un recubrimiento 2K anterior (izquierda) que no contiene el polímero de poliurea en comparación con el recubrimiento divulgado actualmente (derecha) que sí contiene el polímero de poliurea (no de acuerdo con la invención). El recubrimiento anterior muestra grietas a lo largo de la curva, mientras que el recubrimiento actual no.

#### Ejemplo 4

65 **Poliurea basada en un poliisocianato alifático, alcoxilanos de N-alquilo amino-funcionales y una**

5 **diamina secundaria cicloalifática con grupos N-alquilo** - Se disolvieron 81,6 g (0,446 equiv.) de un homopolímero de diisocianato de hexametileno con estructura de trímero de isocianurato en 115 g de Aromatic 100 (disponible comercialmente de Exxon) en un matraz de fondo redondo de 3 bocas de 500 ml equipado con una entrada de Argón y termómetro. A continuación se añadieron 5 g de viniltrimetoxisilano como agente de secado. Usando un embudo de adición, se añadieron gota a gota 71,38 g (0,303 equiv.) de N-butil-3-aminopropiltrimetoxisilano a la solución mientras se mantenía la temperatura a 40-50° C. A continuación, se añadieron gota a gota 18,78 g (0,147 equiv.) de N-isopropil-3-((isopropilamino)metil)-3,5,5-trimetilciclohexanamina mientras se mantenía la temperatura a 40-50° C. Una vez se hubo completado la adición, la solución se agitó durante 15-30 minutos más hasta que los espectros infrarrojos (IR) indicaron que ya no quedaba isocianato libre (NCO) (2270 cm<sup>-1</sup>) en la solución. Se calculó que la solución de polímero tenía un contenido de sólidos del 60,6% en peso. La estructura, que no es de acuerdo con la invención se muestra en la Fig. 5.

10 Ejemplo 5

15 **Poliurea basada en un poliisocianato alifático, alcoxisilanos amino-funcionales N-sustituidos con grupos que contienen éster butílico y una diamina secundaria alifática con grupos N-alquilo** - Se disolvieron 35,5 g (0,194 equiv.) de un homopolímero de diisocianato de hexametileno con estructura de trímero de isocianurato en 60 g de solvente Aromatic 100 (disponible comercialmente de Exxon) en un matraz de fondo redondo de 3 bocas de 500 ml equipado con una entrada de Argón y termómetro. A continuación se añadieron 2 g de viniltrimetoxisilano como agente de secado. Usando un embudo de adición, se añadieron gota a gota 40 g (0,130 equiv.) de 3-((3-(trimetoxisilil)propil)amino)propanoato de butilo (sintetizado haciendo reaccionar 3-aminopropiltrimetoxisilano con acrilato de butilo mediante una reacción de adición de Michael) a la solución manteniendo la temperatura a 40-50° C. A continuación, se añadieron gota a gota 4,17 g (0,064 equiv.) de N<sup>1</sup>,N<sup>3</sup>-diethylpropano-1,3-diamina mientras se mantenía la temperatura a 40-50° C. Una vez se hubo completado la adición, la solución se agitó durante 15-30 minutos adicionales hasta que los espectros infrarrojos (IR) indicaron que ya no quedaba isocianato libre (NCO) (2270 cm<sup>-1</sup>) en la solución. Se calculó que la solución polimérica tenía un contenido en sólidos del 57,6% en peso. La estructura, que no es de acuerdo con la invención, se muestra en la Fig. 6.

20 Ejemplo 6

25 **Poliurea basada en un poliisocianato alifático, alcoxisilanos amino-funcionales N-sustituidos con grupos que contienen butilo, una diamina secundaria cicloalifática con grupos N-alquilo y un diol de poliéster**  
 - Se sintetizó un polímero curado por humedad añadiendo 70,14 g de N-butil-3-aminopropiltrimetoxisilano (SIB1932.2, Gelest) gota a gota a una solución de 86 g de una mezcla de poliisocianatos alifáticos a base de dímeros y trímeros de diisocianato de hexametileno (Desmodur N-3400, Covestro) y 5 g de viniltrimetoxisilano (Sigma-Aldrich) en 100 g de propionato de pentilo (Sigma-Aldrich) en un matraz de fondo redondo de 500 ml bajo nitrógeno. La temperatura se mantuvo a 50-60° C durante toda la adición. A esto le siguió la adición de 0,14 g de dilaurato de dibutilestaño (Sigma-Aldrich). A continuación, se añadió gota a gota a la solución de poliisocianato una solución de 35,65 g de un diol de poliéster (Desmophen 670, Covestro) y 9,39 g de diamina secundaria cicloalifática 1,3,3-trimetil-N-(1-metiletil)-5-[(1-metiletil)amino]ciclohexanometanamina (Jefflink 754, Huntsman) en 90 g de propionato de pentilo. Una vez se hubo completado la adición, la reacción se agitó durante 3 horas. A continuación se añadieron 5,24 g de N-butil-3-aminopropiltrimetoxisilano y se agitó durante 10 minutos más. La FTIR mostró que se habían consumido todos los grupos isocianato.

40 45 A continuación, se añadieron gota a gota a la solución de poliisocianato (Desmophen 670, Covestro) y 9,39 g de diamina secundaria cicloalifática 1,3,3-trimetil-N-(1-metiletil)-5-[(1-metiletil)amino]ciclohexanometanamina (Jefflink 754, Huntsman) en 90 g de propionato de pentilo. Una vez se hubo completado la adición, la reacción se agitó durante 3 horas. A esto le siguió la adición de 5,24 g de N-butil-3-aminopropiltrimetoxisilano y se agitó durante 10 minutos adicionales. La FTIR mostró que se habían consumido todos los grupos isocianato.

50

55

60

65

## REIVINDICACIONES

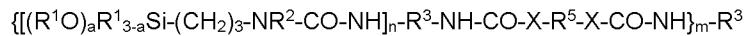
## 1. Una composición que comprende:

- 5 un compuesto amino-funcional o un compuesto epoxi- o acrilato-funcional; y una poliurea elaborada por un método que comprende:
- 10 hacer reaccionar un alcoxilano amino-funcional con un primer poliisocianato para formar uno o más aductos que tengan un grupo isocianato sin reaccionar; y hacer reaccionar los aductos con uno o más compuestos amino y/o hidroxilo polifuncionales y un segundo poliisocianato para formar la poliurea; en donde por lo menos uno de los compuestos amino- y/o hidroxilo polifuncionales comprende un grupo amino; en donde por lo menos uno de los compuestos amino y/o hidroxilo polifuncionales comprende un grupo hidroxilo; en donde la poliurea comprende por lo menos dos residuos de los compuestos amino y/o hidroxilo polifuncionales; en donde los grupos isocianato no reaccionan con otros grupos isocianato; en donde por lo menos el 50% de las moléculas de poliurea tienen un peso molecular de menos de 3000; y en donde la poliurea no contiene grupos isocianato sin reaccionar.

## 2. La composición de la reivindicación 1, en donde el compuesto amino-funcional es una monoamina, una diamina o una triamina.

- 25 3. La composición de la reivindicación 1, en donde el compuesto amino-funcional es un polidimetilsiloxano amino-funcional, un polidimetilfenilsiloxano amino-funcional, 3-aminopropiltrióxidosilano, 3-aminopropiltrimetoxisilano, 3-aminopropilmetildietoxisilano, 1-aminometiltrimetoxisilano, una monoamina alifática, una diamina alifática, una diamina cicloalifática o un poliéster amino-funcional.
- 30 4. La composición de la reivindicación 1, en donde la composición no comprende tanto el compuesto amino-funcional como el compuesto epoxi- o acrilato-funcional.
- 35 5. La composición de la reivindicación 1, en donde la composición comprende tanto el compuesto amino-funcional como el compuesto epoxi- o acrilato-funcional.

## 35 6. La composición de la reivindicación 1, en donde la poliurea comprende uno o más compuestos que tienen la fórmula:



- 40 en donde cada a se selecciona independientemente entre 1, 2 o 3; en donde m es 2 o 3; en donde cada n se selecciona independientemente entre 1 o 2; en donde cada X se selecciona independientemente entre -NR<sub>4-</sub> y -O-; en donde cada grupo R<sup>1</sup> es un grupo alquilo independientemente seleccionado; en donde cada R<sup>2</sup> y R<sup>4</sup> se selecciona independientemente entre hidrógeno, arilo, alquilo, cicloalquilo, alifático que contiene éster, alifático fluorado que contiene éster, alifático que contiene amida y polisiloxano; en donde cada R<sup>3</sup> es un residuo seleccionado independientemente de un poliisocianato alifático, cicloalifático o aromático que tiene 2 o 3 grupos isocianato; en donde cada R<sup>5</sup> comprende independientemente un grupo seleccionado entre alifático, cicloalifático, aromático, poliéster, polímero, polisulfuro, poliuretano, policarbonato, polisiloxano y cualquier combinación de los mismos.

50 7. La composición de la reivindicación 6, en donde la poliurea comprende dos o más grupos R<sup>5</sup> diferentes.

- 55 8. La composición de la reivindicación 1, en donde el alcoxilano amino-funcional es N-butil-3-aminopropiltrimetoxisilano, 3-aminopropiltrióxidosilano, 3-aminopropiltrimetoxisilano, 3-aminopropilmetildietoxisilano, N-metil-3-aminopropiltrimetoxisilano o éster butílico de N-[3-(trimetoxisililo)propil]-β-alanina.

- 60 9. La composición de la reivindicación 1, en donde el primer poliisocianato o el segundo poliisocianato es diisocianato de hexametileno, un homopolímero de diisocianato de hexametileno, diisocianato de tolueno, diisocianato de isoforona, homopolímero de diisocianato de isoforona, diisocianato de difenilo de metileno o una mezcla de los mismos.

- 65 10. La composición de la reivindicación 1, en donde los uno o más compuestos de amino- y/o hidroxilo polifuncionales incluyen ácido aspártico; éster de N,N'-(2-metil-1,5-pentanodioil)bis-1,1',4,4'-tetraetilo; un diol de poliéster insaturado; un diol de poliéster basado en caprolactona; un polimetilfenilsiloxano terminado en hidroxilo; o un polidimetilsiloxano

terminado en hidroxilo-propilo.

11. Un método que comprende:

- 5        proporcionar una segunda composición que comprende el compuesto epoxi- o acrilato-funcional que no tiene grupos isocianato sin reaccionar; mezclar la composición de la reivindicación 1 con la segunda composición para formar una mezcla; en donde la composición de la reivindicación 1 comprende el compuesto amino-funcional; aplicar la mezcla a una superficie; y
- 10      dejar que la mezcla se cure hasta formar un recubrimiento.

12. El método de la reivindicación 11, en donde la cantidad de poliurea en la mezcla es de hasta el 95% en peso de la mezcla.

15      13. El método de la reivindicación 11, en donde el compuesto epoxi- o acrilato-funcional es un dimetilpolisiloxano epoxi-funcional, un polidimetildifenilsiloxano epoxi-funcional, un epoxi alifático, un epoxi cicloalifático, un dimetilpolisiloxano acrilato-funcional, un uretano epoxi-funcional, un uretano acrilato-funcional o un 1,6-hexanodioldiacrilato.

20      14. El método de la reivindicación 11, en donde la mezcla se cura mediante una o más de:

hidrólisis y condensación de grupos alcoxisilano; y reacciones de amina/epoxi o amina/acrilato.

25      15. Un recubrimiento elaborado mediante el método de la reivindicación 11.

30

35

40

45

50

55

60

65

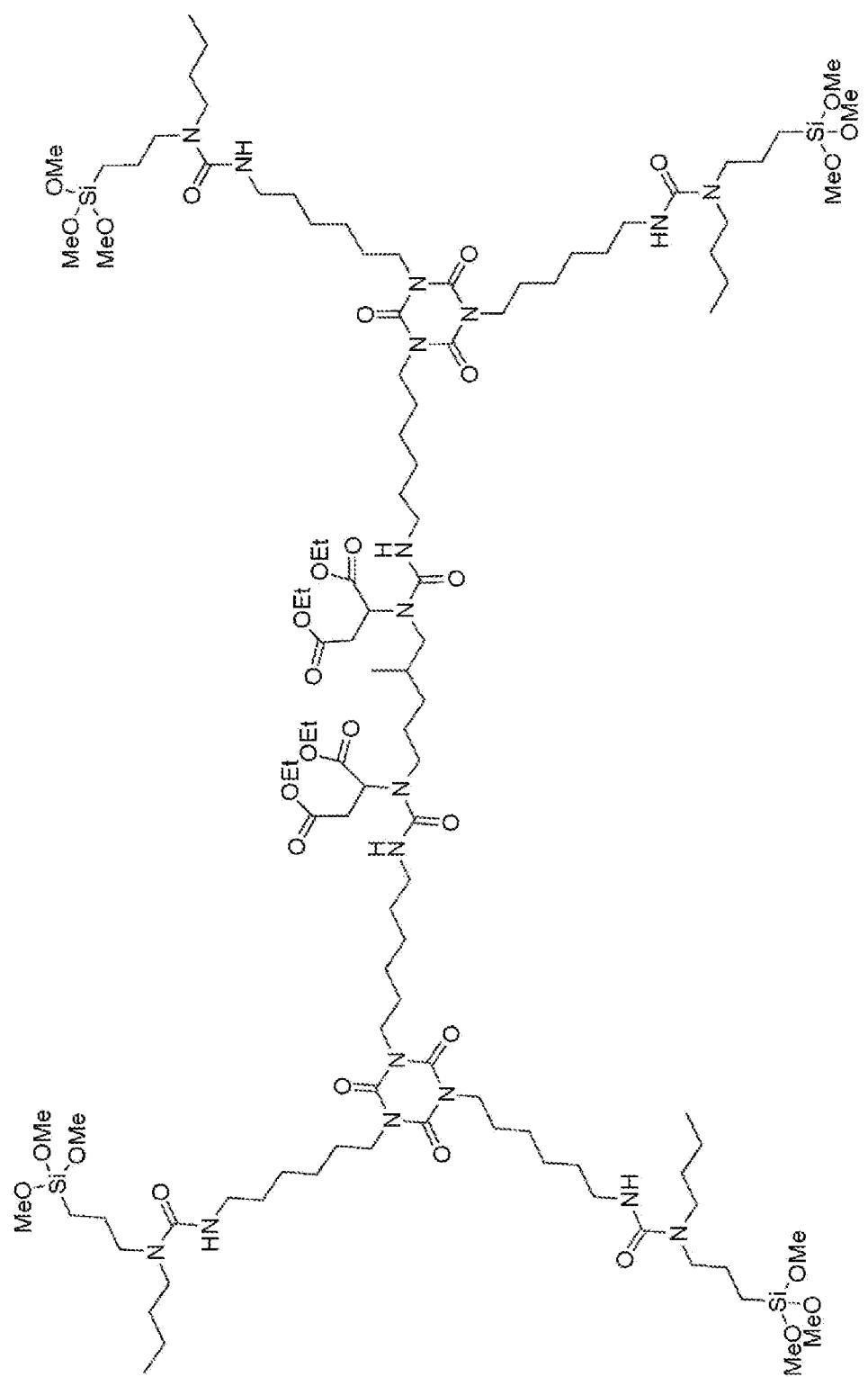


Fig. 1

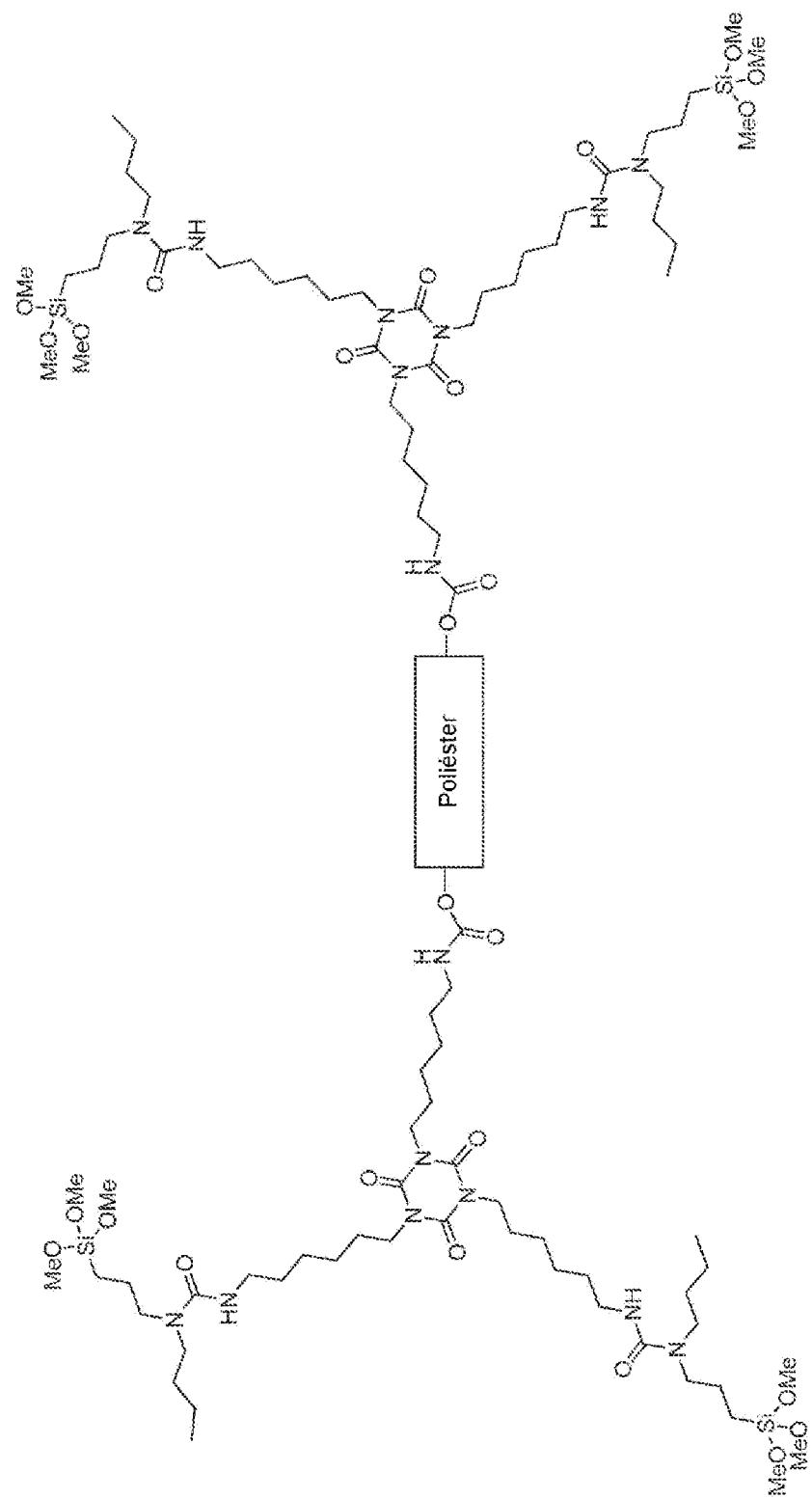
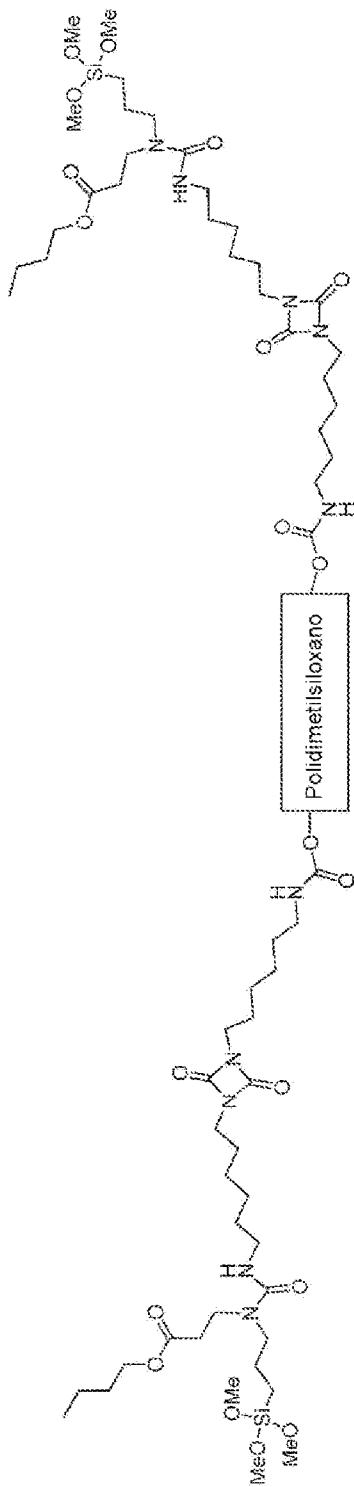
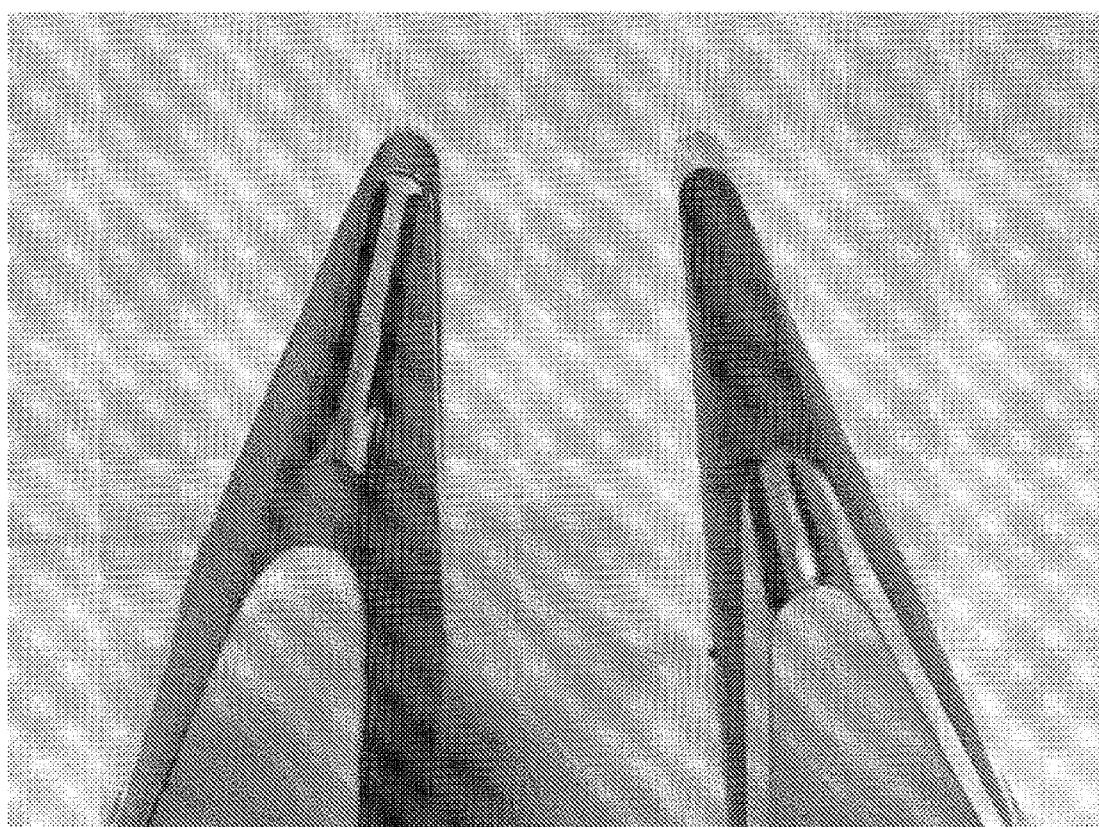


Fig. 2



*Fig. 3*



*Fig. 4*

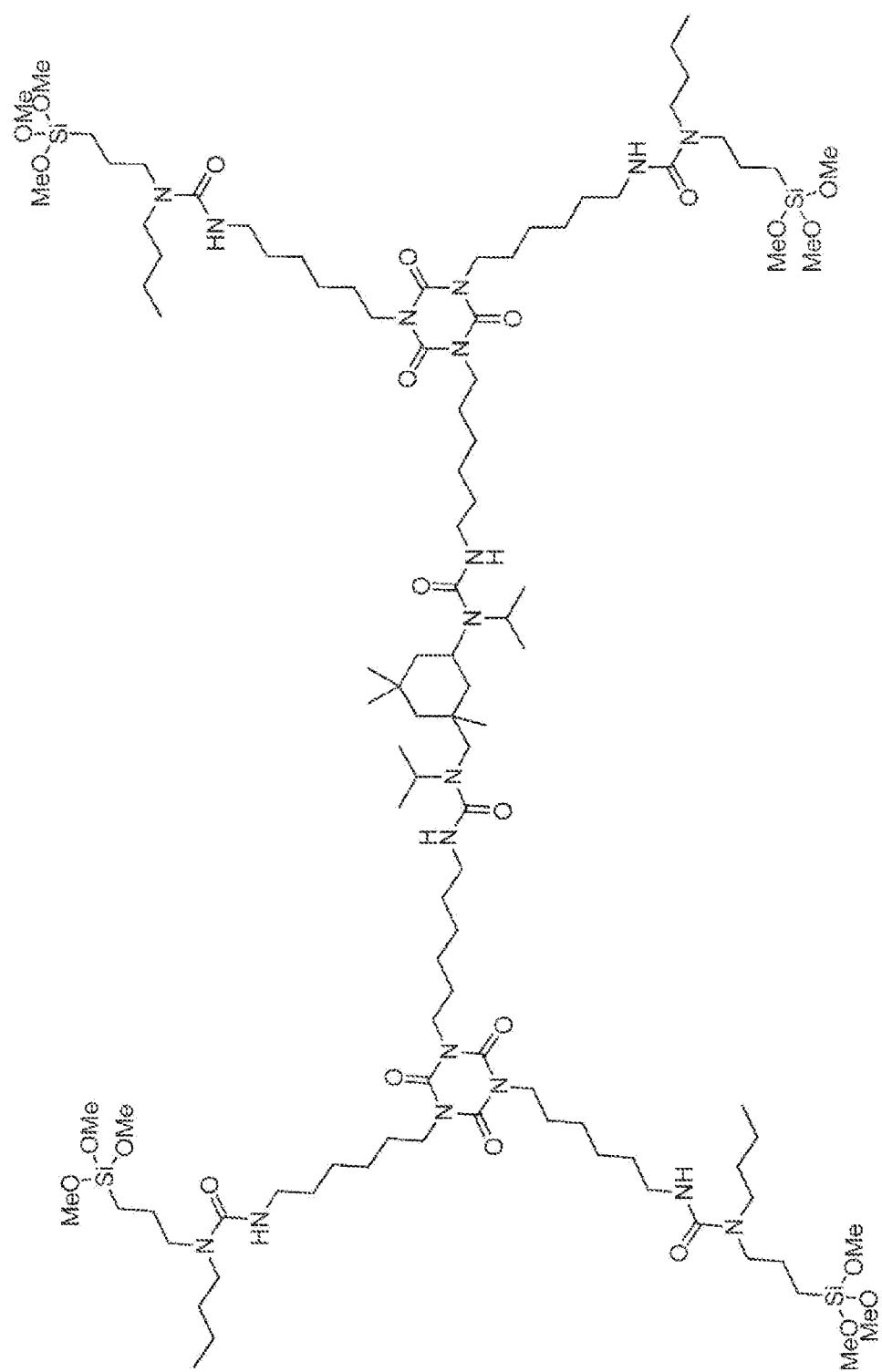


Fig. 5

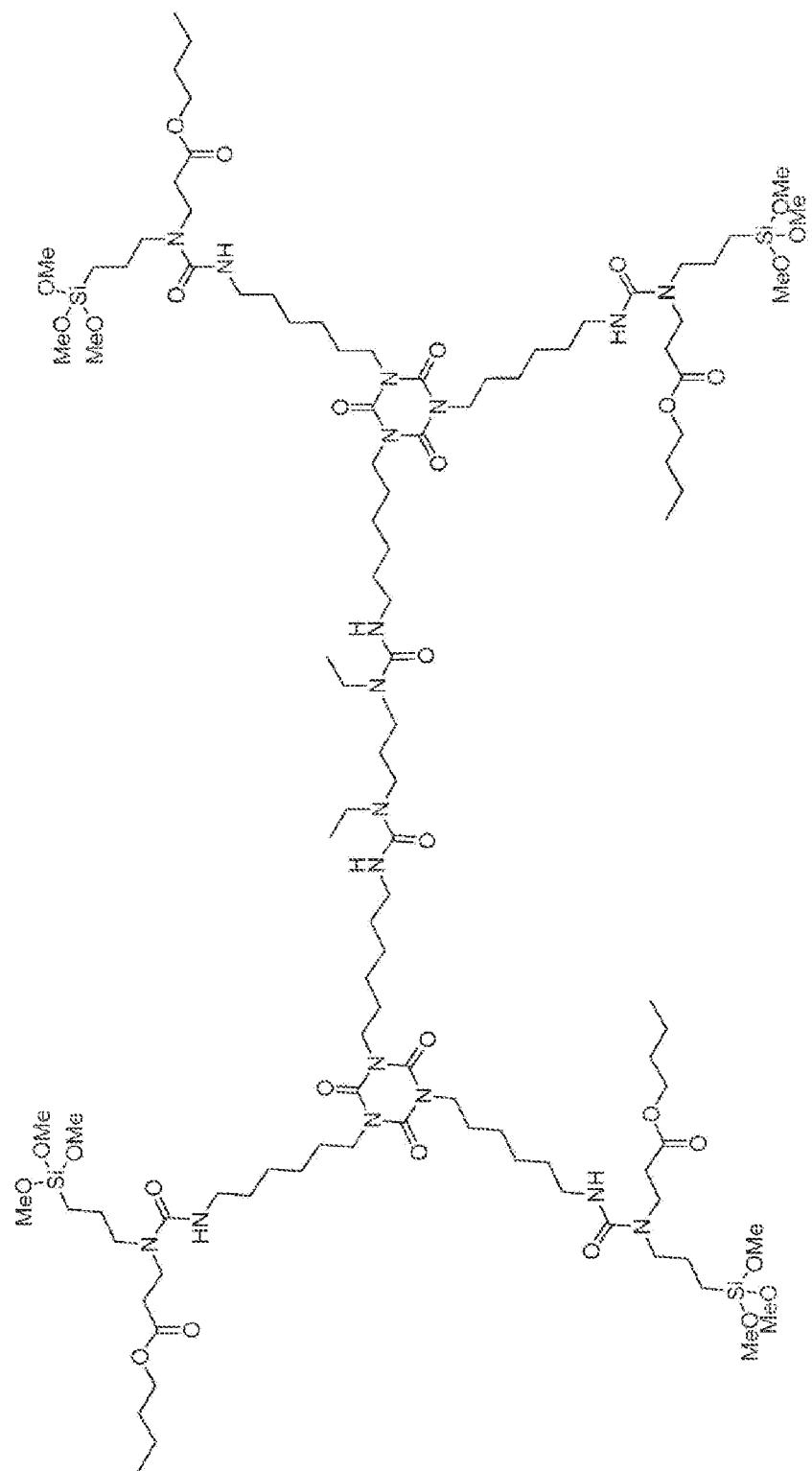


Fig. 6

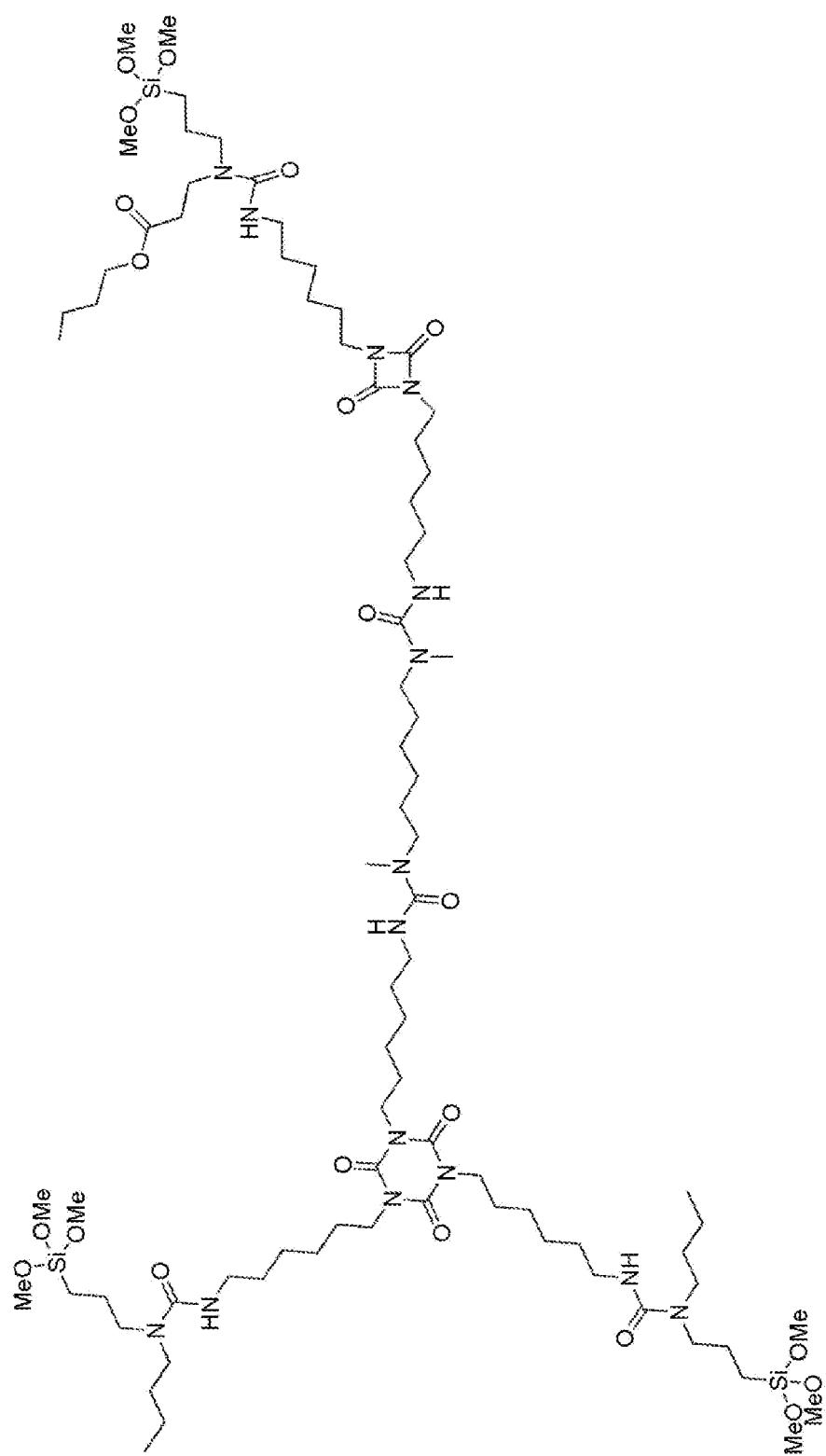


Fig. 7

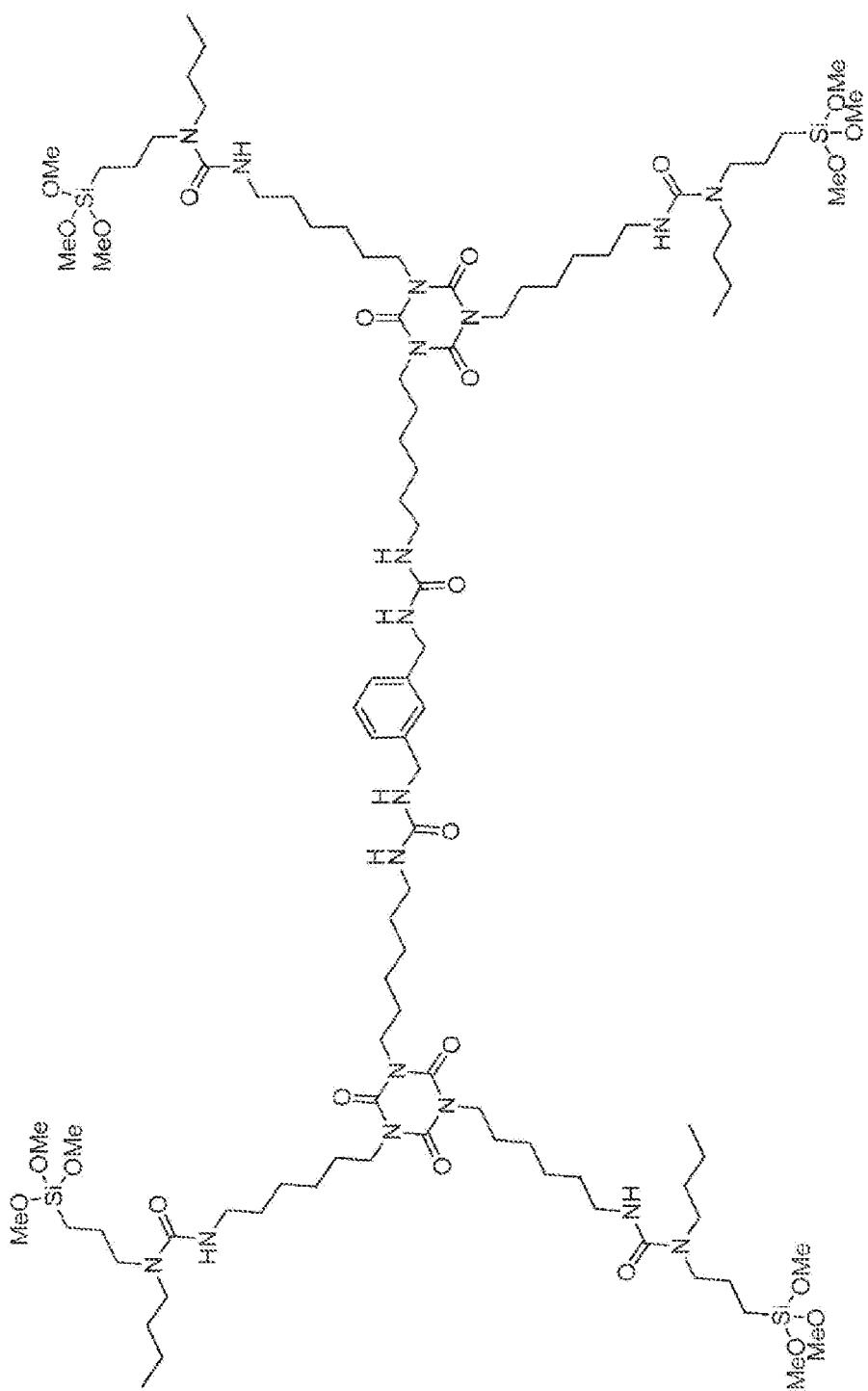


Fig. 8

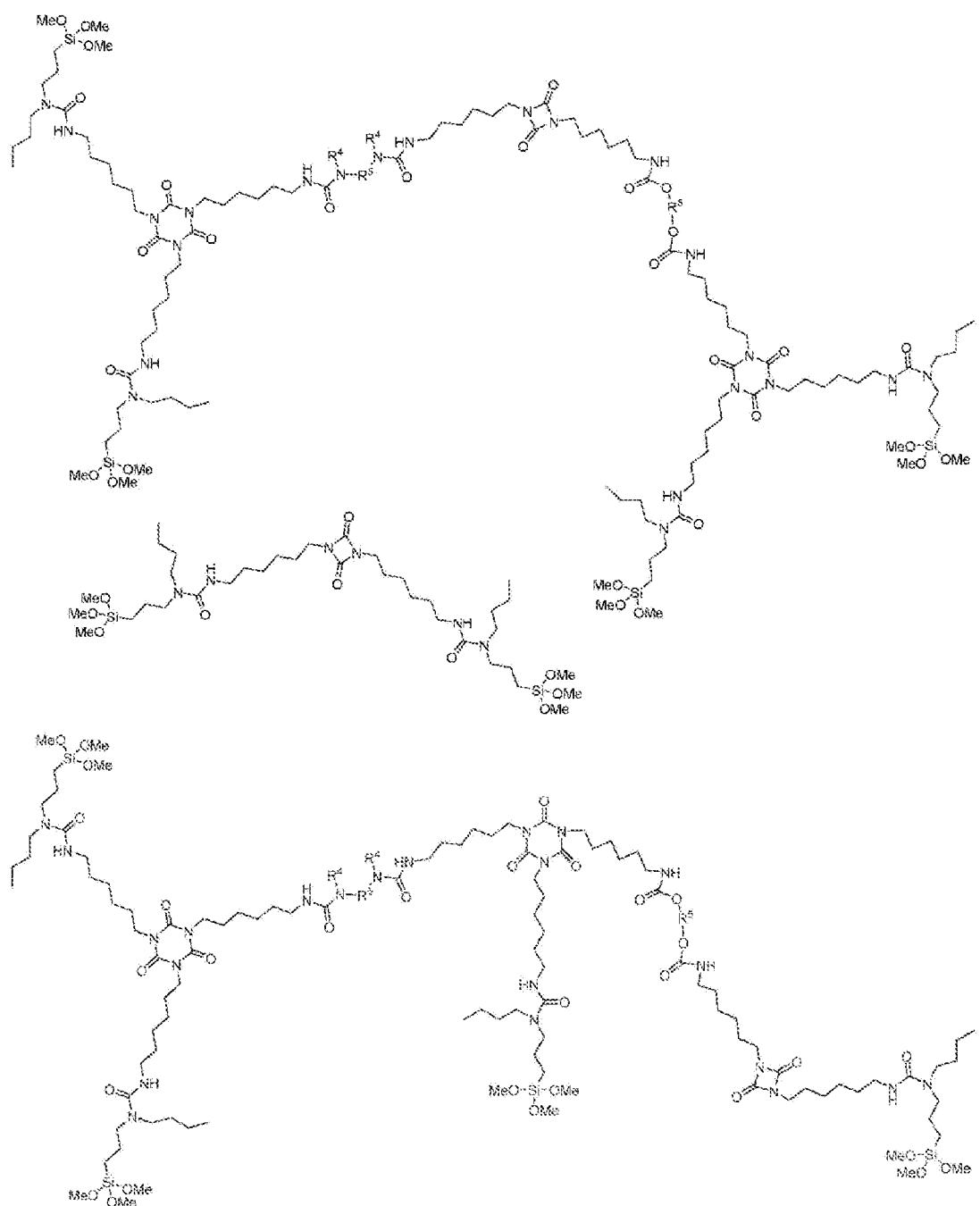


Fig. 9