



19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 360 743**

51 Int. Cl.:

C08G 18/38 (2006.01)

C09D 175/02 (2006.01)

C09D 175/04 (2006.01)

C09D 175/12 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **07865509 .9**

96 Fecha de presentación : **12.12.2007**

97 Número de publicación de la solicitud: **2099842**

97 Fecha de publicación de la solicitud: **16.09.2009**

54

Título: **Agentes de endurecimiento de amina (met)acrilato/aspartato y revestimientos y artículos que comprenden los mismos.**

30

Prioridad: **18.12.2006 US 611988**

45

Fecha de publicación de la mención BOPI:
08.06.2011

45

Fecha de la publicación del folleto de la patente:
08.06.2011

73

Titular/es: **PPG INDUSTRIES OHIO, Inc.**
3800 West 143rd Street
Cleveland, Ohio 44111, US

72

Inventor/es: **Barancyk, Steve;**
Furar, John;
Senkfor, Howard;
Martz, Jonathan T.;
Hockswender, Thomas R. y
Chasser, Anthony M.

74

Agente: **Carpintero López, Mario**

ES 2 360 743 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

Agentes de endurecimiento de amina (met)acrilato/aspartato y revestimientos y artículos que comprenden los mismos

Campo de la invención

5 La presente invención se dirige a un agente de endurecimiento de amina (met)acrilato/aspartato que comprende el producto de reacción de a) una poliamina; b) un dialquil maleato y/o un dialquil fumarato, y c) un (met)acrilato. La presente invención se dirige además a una poliurea formada a partir de la reacción de este agente de endurecimiento de amina (met)acrilato/aspartato y un isocianato. La presente invención se dirige además a sustratos revestidos al menos en parte con dichos revestimientos.

Antecedentes de la invención

10 Las composiciones de revestimiento que comprenden poliureas se usan en una amplia variedad de industrias tales como la de automoción, naval, aeronáutica, industrial, construcción, militar, equipos recreativos que incluyen equipo deportivo y similares. En estas industrias se han realizado esfuerzos considerables para desarrollar composiciones de revestimiento que impartan propiedades deseadas al sustrato o al artículo que se está recubriendo. Por ejemplo, se usan revestimientos para proteger frente al daño debido a la corrosión, abrasión, impacto, agentes químicos, luz
15 ultravioleta, fuego, calor y/u otras exposiciones al medio ambiente. Adicionalmente a cualquiera de estas propiedades funcionales, los revestimientos se pueden usar también para objetivos decorativos.

Las poliureas se forman por lo general haciendo reaccionar aminas e isocianatos. Es bien conocido el uso de aminas tales como poliaminas como agentes reticulantes o "de endurecimiento". Se sabe, por ejemplo, que las aminas se reticulan con isocianatos para formar compuestos de urea. Se sabe también que las aminas son reactivas con, y por tanto se usan con, grupos insaturados activados, grupos epoxi, grupos aromáticos activados con aldehído, grupos carbonato cíclicos y grupos ácido y anhídrido y éster. Las poliaminas reticulantes con grupos amino primarios pueden ser bastante reactivas con algunas de estas funcionalidades en condiciones ambiente o de baja temperatura (es decir, menos de 100°C) Esta elevada reactividad puede dar como resultado un tiempo de vida útil demasiado corto u otras dificultades en la aplicación, tales como en la pulverización con elevada presión de choque. Algunas aminas alifáticas secundarias, sin embargo, no son suficientemente reactivas con estas diversas funcionalidades. Por ejemplo, el documento US 2006/155055 A1 da a conocer composiciones de revestimiento útiles como acabados exteriores transparentes útiles para automóviles y camiones. En el párrafo [0113] del documento US 2006/155055 A1, se da a conocer NH 1420 - Desmodur (R) 1420, que es el producto de reacción de metilen bis (ciclohexamina) y maleato de dietilo en una relación 2:1 molar. Se desea por tanto proporcionar agentes de endurecimiento de amina que sean suficientemente reactivas, pero que proporcionen un tiempo de vida útil adecuado. Se desea además proporcionar dichas agentes de endurecimiento de amina que impartan las características deseadas a la composición final en la que se usan.

Resumen de la invención

35 La presente invención se dirige a un agente de endurecimiento de amina (met)acrilato/aspartato que comprende el producto de reacción de

- a) una poliamina
- b) un dialquil maleato y/o un dialquil fumarato, y
- c) un (met)acrilato

40 La presente invención se dirige además a un procedimiento para preparar un agente de endurecimiento de amina (met)acrilato/aspartato que comprende hacer reaccionar:

- a) una poliamina
- b) un dialquil maleato y/o un dialquil fumarato, y
- c) un (met)acrilato

45 La presente invención se dirige también a una poliurea que comprende el producto de reacción de un agente de endurecimiento de amina (met)acrilato/aspartato y un isocianato, en el que el agente de endurecimiento de amina (met)acrilato comprende el producto de reacción de

- a) una poliamina
- b) un dialquil maleato y/o un dialquil fumarato, y

c) un (met)acrilato

Descripción detallada de la invención

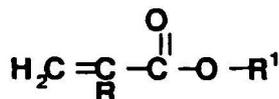
La presente invención se dirige a un agente de endurecimiento de amina (met)acrilato/aspartato que comprende el producto de reacción de a) una poliamina, b) un dialquil maleato y/o un dialquil fumarato, y c) un (met)acrilato. Los términos “agente de endurecimiento de (met)acrilato/aspartato amina” y “amina (met)acrilato aspartato” se usan indistintamente en el presente documento. El término “(met)acrilato”, según entenderán los expertos en la materia, denota el acrilato y el correspondiente metacrilato. En algunas formas de realización, el agente de endurecimiento consiste esencialmente del producto de reacción y, en algunas formas de realización, el producto de reacción consiste esencialmente de una o más poliaminas, uno o más dialquil maleatos y/o dialquil fumaratos y uno o más (met)acrilatos.

Se puede usar cualquier poliamina adecuada de acuerdo con la presente invención. Una “poliamina” es una amina con al menos dos grupos amino primarios. En algunas formas de realización, la poliamina es una diamina, y los grupos nitrógenos de amina en la diamina son igualmente reactivos; esto es, todos los nitrógenos de amina es probable igualmente que reaccionen con otro grupo funcional. En algunas formas de realización diferentes, los nitrógenos de amina de la diamina pueden ser desiguales hacia la reactividad, por ejemplo, (met)acrilatos y/o dialquil maleatos y/o dialquil fumaratos. Los ejemplos de diaminas adecuadas incluyen, pero no se limitan a etilendiamina, 1,2-diaminopropano, 1,5-diamino-2-metilpentano (DYTEK A, Invista), 1,3-diaminopentano (DYTEK EP, Invista), 1,2-diaminociclohexano (DCH-99, Invista), 1,6-diaminohexano, 1,11-diaminoundecano, 1,12-diaminododecano, 3-(ciclohexilamino)propilamina, 1-amino-3,3,5-trimetil-5-aminometilciclohexano, (isoforona diamina ("IPDA")), 4,4'-diaminodiclohexilmetano (PACM-20, Air Products; DICYKAN, BASF), 3,3'-dimetil-4,4'-diaminodiclohexil metano (DIMETHYL DICYKAN o LAROMIN C260, BASF; ANCAMINE 2049, Air Products), 3,3'-[1,4-butanodiolbis-(oxi)bis]-1-propanamina, metanodiamina, y polieterpoliaminas diamino funcionales que tienen grupos amino primarios unidos alifáticamente, los ejemplos de los cuales incluyen JEFFAMINE D-230, JEFFAMINE D-400, JEFFAMINE D-2000, y JEFFAMINE D-4000, Huntsman Corporation. Se apreciará que cuando la amina está impedida, el tiempo de reacción entre la amina (met)acrilada y el isocianato será más lento. Esto proporciona un tiempo de vida útil más largo o un tiempo laborable en las situaciones en las que se desea un tiempo de procesamiento más largo.

En algunas formas de realización la poliamina es una triamina. Los ejemplos de triaminas adecuadas incluyen, pero no se limitan a dietilentriamina, dipropilentiamina, bis(hexametileno) triamina y polieterpoliaminas triamino funcionales que tienen grupos amino primarios unidos alifáticamente (JEFFAMINE T-403, T-3000, T-5000, Huntsman Corporation). En otras formas de realización, la amina puede ser una tetraamina u otra amina funcional superior.

Se puede usar cualquier dialquil maleato y/o dialquil fumarato de acuerdo con la presente invención, los ejemplos de dialquil maleatos y fumaratos incluyen, pero no se limitan a ésteres de ácido maleico y ácido fumárico con monoalcoholes tales como dimetil, dietil, di-n-propil, di-isopropil, di-n-butil, di-sec-butil, di-terc-butil, diisobutil, di-fenil, di-t-amil, dihexil, ciclohexil y di-2-etilhexil maleatos o los correspondientes fumaratos. En algunas formas de realización, se pueden usar dialquil maleatos o dialquil fumaratos con dos grupos alquilo diferentes, y/o mezclas de dialquil maleatos y dialquil fumaratos. Los grupos alquilo de dialquil maleato y/o dialquil fumarato pueden comprender grupos funcionales adicionales tales como grupos hidroxilo, tales como el producto de reacción de anhídrido maleico, un alcohol, y un epoxi, el producto de reacción de ácido maleico o ácido fumárico con un alcohol y un epoxi, o el producto de reacción de ácido maleico o ácido fumárico con un epoxi. Los alcoholes adecuados incluyen, pero no se limitan a metanol, etanol, propanol, isopropanol, butanol, isobutanol, secbutanol, terc-butanol, diversos pentanoles isoméricos, diversos hexanoles isoméricos, ciclohexanol, 2-etilhexanol, y similares. Los epoxis adecuados incluyen, pero no se limitan a óxido de etileno, óxido de propileno, 1,2-epoxibutano, y glicidil neodecanoato (un ejemplo del cual es CARDURA E10P, Hexion Speciality Chemicals, Inc.).

El (met)acrilato puede ser cualquier mono(met)acrilato o poli(met)acrilato adecuado. En algunas formas de realización, el poli(acrilato) comprende di(met)acrilato, en algunas formas de realización el poli(acrilato) comprende tri(met)acrilato, y en algunas formas de realización el poli(acrilato) comprende tetra(met)acrilato. Los monoacrilatos adecuados incluyen, pero no se limitan a los que tienen la fórmula:



en la que R es H o metilo y R¹ puede ser, sin limitación, alquilo o hidroxialquilo, tal como metilo, etilo, 2-hidroxietilo, 1-metil-2-hidroxietilo, 2-hidroxipropilo, propilo, isopropil, n-butilo, 2-hidroxibutilo, 4-hidroxibutilo, isobutilo, sec-butilo, terc-butilo, hexilo, 2-etilhexilo, ciclohexilo, metilciclohexilo, trimetilciclohexilo, isobornilo, laurilo, estearilo y similares. Los ejemplos no limitantes de mono (met)acrilatos incluyen (met)acrilato de metilo, (met)acrilato de etilo, (met)acrilato de propilo, (met)acrilato de butilo, (met)acrilato de isobutilo, (met)acrilato de sec-butilo, (met)acrilato de terc-butilo, (met)acrilato de ciclohexilo, (met)acrilato de 2-etilhexilo, (met)acrilato de isooctilo, (met)acrilato de isodecilo, (met)acrilato de laurilo, (met)acrilato de estearilo, (met)acrilato de isobornilo, (met)acrilato de hidroxietilo, (met)acrilato

de hidroxipropilo, (met)acrilato de 2-hidroxibutilo, (met)acrilato de 4-hidroxibutilo, y los aductos de hidroxil (met)acrilatos con lactonas tales como los aductos de (met)acrilato de hidroxietilo con ϵ -caprolactona. Los diacrilatos adecuados incluyen, pero no se limitan a di(met)acrilato de etilenglicol, di(met)acrilato de 1,3-butilenglicol, di(met)acrilato de 1,4-butanodiol, 1,3-di(met)acrilato de 2,3-dimetilpropano, di(met)acrilato de 1,6-hexanodiol, di(met)acrilato de propilenglicol, di(met)acrilato de dipropilenglicol, di(met)acrilato de tripropilenglicol, di(met)acrilato de tetraetilenglicol, di(met)acrilato de tetrapropilenglicol, di(met)acrilato de hexanodiol etoxilado, di(met)acrilato de hexanodiol propoxilado, di(met)acrilato de neopentilglicol, di(met)acrilato de neopentilglicol alcoxilado, di(met)acrilato de hexilenglicol, di(met)acrilato de dietilenglicol, di(met)acrilato de polietilenglicol, di(met)acrilato de polibutadieno, di(met)acrilato de tiodietilenglicol, di(met)acrilato de trimetilenglicol, di(met)acrilato de trietilenglicol, di(met)acrilato de hexanodiol alcoxilado, di(met)acrilato de neopentilglicol alcoxilado, di(met)acrilato de pentanodiol, di(met)acrilato de ciclohexano dimetanol, di(met)acrilato de bisfenol A etoxilado, y sus mezclas. Los ejemplos no limitantes de tri (met)acrilatos y (met)acrilatos superiores incluyen tri(met)acrilato de glicerol, tri(met)acrilato de trimetilolpropano, tri(met)acrilato de trimetilolpropano etoxilado, tri(met)acrilato de trimetilolpropano propoxilado, tetra(met)acrilato de ditrimetilolpropano, tetra(met)acrilato de pentaeritritol, tetra(met)acrilato de pentaeritritol etoxilado, tetra(met)acrilato de pentaeritritol propoxilado, y penta(met)acrilato de dipentaeritritol. Otros oligómeros de (met)acrilato adecuados incluyen (met)acrilato de aceite de soja epoxidado, uretano acrilatos de poliisocianatos e hidroxialquil (met)acrilatos y poliéster acrilatos. Se pueden usar también mezclas de monómeros de (met)acrilato, incluyendo mezclas de mono, di, tri, y/or tetra (met)acrilatos.

Otros poli(met)acrilatos adecuados incluyen uretano (meta)acrilatos tales como los formados de la reacción de un (met)acrilato funcionalizado con hidroxilo con un poliisocianato o con un aducto funcionalizado con NCO de un poliisocianato y un poliol o una poliamina. Los (met)acrilatos funcionalizados con hidroxilo adecuados incluyen cualquiera de los relacionados en el presente documento. Los poliisocianatos adecuados incluyen, sin limitación, cualquiera de los isocianatos monoméricos u oligoméricos, o prepolímeros de isocianato relacionados en el presente documento.

La relación equivalente de poliamina:dialquil maleato y/o dialquil fumarato:(met)acrilato puede variar de acuerdo con la presente invención, dependiendo de las necesidades del usuario. En algunas formas de realización, la relación equivalente de amina a dialquil maleato y/o dialquil fumarato y grupos (meta)acrilato (tomados juntos) es estequiométrica, y en algunas otras formas de realización, la amina se usa en un ligero exceso, tal como hasta 1,05, o menos de 1,03, de grupos amino por dialquil maleato y/o dialquil fumarato y/o grupos (met)acrilato. Estas relaciones se escogen para minimizar el dialquil maleato y/o el dialquil fumarato y el metacrilato residuales, así como para minimizar la cantidad de amina primaria sin reaccionar en el producto final. En algunas formas de realización, el producto de reacción está sustancialmente exento de grupos amino primarios sin reaccionar. Minimizar la cantidad de amina primaria residual en la (met)acrilato/aspartato agente de endurecimiento de amina ralentiza su velocidad de reacción con isocianato; de esta manera, se puede variar la relación de poliamina:dialquil maleato y/o dialquil fumarato:(met)acrilato dependiendo del nivel de reactividad deseado en la (met)acrilato/aspartato agente de endurecimiento de amina resultante.

En algunas formas de realización, la relación equivalente de grupos amino a dialquil maleato y/o dialquil fumarato es de 1:0,1 a 1:0,3 y la relación equivalente de grupos amino a (met)acrilato es de 1:0,9 a 1:0,7.

Los productos de reacción descritos anteriormente pueden incluir aditivos tales como inhibidores de la polimerización con radicales libres tales como hidroquinona, 4-metoxifenol, 2,6-di-terc-butil p-cresol, y fenotiazina, catalizadores que incluyen, pero que no se limitan a compuestos de estaño (dilaurato de dibutilestaño, diacetato de dibutilestaño), compuestos de Zn, compuestos de Ti, aminas terciarias, y disolventes que incluyen, pero que no se limitan a alcoholes. Los productos de reacción de la presente invención se pueden diluir para disminuir su viscosidad, tal como con otras agentes de endurecimiento de amina; combinaciones de productos de reacción resultantes de diferentes combinaciones de poliaminas, dialquil maleatos y/o dialquil fumaratos, y/o (met)acrilatos que se pueden usar para conseguir las propiedades deseadas.

La presente invención se dirige además a un procedimiento para preparar un agente de endurecimiento de amina (met)acrilato/aspartato que comprende hacer reaccionar a) una poliamina, b) un dialquil maleato y/o un dialquil fumarato, y c) un (met)acrilato. Se pueden usar cualquiera de las poliaminas, dialquil maleatos y/o dialquil fumaratos, y (met)acrilatos descritos anteriormente, en cualquiera de las relaciones descritas anteriormente o en otras relaciones. Se puede hacer reaccionar la poliamina en primer lugar con el dialquil maleato y/o el dialquil fumarato, y a continuación con el (met)acrilato, primero con el (met)acrilato y a continuación con el dialquil maleato y/o el dialquil fumarato, o simultáneamente con el dialquil maleato y/o el dialquil fumarato y el (met)acrilato. Se puede usar cualquier procedimiento adecuado para preparar el agente endurecedor, incluyendo los descritos a continuación en los ejemplos. En algunas formas de realización, el dialquil maleato y/o el dialquil fumarato no están sometidos a (trans)esterificación con un diol, triol, o tetraol.

La presente invención se dirige además a una poliurea que comprende una o más de los agentes de endurecimiento de amina (met)acrilato/aspartato descritos anteriormente y un isocianato. Se pueden usar cualquiera de los agentes de

endurecimiento de amina (met)acrilato/aspartato o sus combinaciones descritos anteriormente en la formación de las poliureas de la presente invención. Se pueden usar también otros agentes de endurecimiento de amina conocidos en la materia en combinación con las presentes (met)acrilato/aspartato aminas.

Los isocianatos para uso en la presente invención pueden incluir, pero no se limitan a diisocianato de isoforona (IPDI), que es isocianato de 3,3,5-trimetil-5-isocianatometilciclohexilo; materiales hidrogenados tales como diisocianato de ciclohexileno, diisocianato de 4,4'-metilenciclohexilo (H_{12} MDI); diisocianatos de aralquilo mixtos tales como diisocianatos de tetrametilxililo, $OCN-C(CH_3)_2-C_6H_4C(CH_3)_2-NCO$; isocianatos de polietileno tales como diisocianato de 1,4-tetrametileno, diisocianato de 1,5-pentametileno, diisocianato de 1,6-hexametileno (HMDI), diisocianato de 1,7-heptametileno, diisocianato de 2,2,4-y 2,4,4-trimetilhexametileno, diisocianato de 1,10-decametileno y diisocianato de 2-metil-1,5-pentametileno; y sus mezclas.

Ejemplos de isocianatos aromáticos para uso en la presente invención pueden incluir, pero no se limitan a fenileno, diisocianato, tolueno diisocianato (TDI), xileno diisocianato, 1,5-naftaleno diisocianato, clorofenileno 2,4-diisocianato, diisocianato de bitolueno, diisocianato de dianisidina, diisocianato de tolidina, diisocianatos de bencenos alquilados, diisocianatos aromáticos interrumpidos con metileno tales como diisocianato de metilendifenilo, el isómero 4,4' (MDI) incluyendo análogos alquilados tales como diisocianato de 3,3'-dimetil-4,4'-difenilmetano, diisocianato de metilendifenilo polimérico; y sus mezclas.

En algunas formas de realización, se puede usar un exceso de monómero de poliisocianato (es decir, monómero libre de restos procedente de la preparación de prepolímero) para disminuir la viscosidad de la composición de poliurea mejorando por tanto su fluidez, y, cuando se usa en un revestimiento, puede proporcionar adhesión mejorada del revestimiento de poliurea a un revestimiento aplicado anteriormente y a un sustrato sin revestir. Por ejemplo, los revestimientos que se han aplicado anteriormente a un sustrato pueden comprender grupos funcionales (por ejemplo, grupos hidroxilo) que son reactivos con isocianatos, aumentando por tanto la adhesión de este revestimiento a la composición de poliurea aplicada sobre este revestimiento. Una composición de poliurea de viscosidad más baja puede permanecer también en un estado fluible durante un periodo más largo de tiempo con respecto a una composición comparable que tiene una viscosidad más elevada. En formas de realización alternativas de la presente invención, al menos un 1 por ciento en peso, o al menos un 2 por ciento en peso, o al menos un 4 por ciento en peso del componente de isocianato comprende al menos un monómero de poliisocianato (es decir, un monómero de poliisocianato libre de restos)

En una forma de realización adicional de la invención, el isocianato puede incluir poliisocianatos oligoméricos que incluyen, pero que no se limitan a dímeros, tales como la uretdiona del diisocianato de 1,6-hexametileno, trímeros, tales como el biuret y el isocianurato de 1,6-hexadiisocianato y el isocianurato de diisocianato de isoforona, y oligómeros poliméricos. Se pueden usar también poliisocianatos modificados, incluyendo, pero sin limitarse a carbodiimidas y uretona-iminas, y sus mezclas. Los materiales adecuados incluyen, pero no se limitan a los disponibles con el nombre DESMODUR de Bayer Corporation de Pittsburgh, PA e incluyen, por ejemplo, DESMODUR N 3200, DESMODUR N 3300, DESMODUR N 3400, DESMODUR XP 2410, y DESMODUR XP 2580.

En algunas formas de realización, el isocianato está en la forma de un prepolímero. Tal como se usa en el presente documento, "prepolímero" significa poliisocianato que se ha hecho prerreaccionar con poliamina y/u otro grupo reactivo de isocianato tal como poliol. Los poliisocianatos adecuados incluyen los dados a conocer en el presente documento. Son numerosas las poliaminas adecuadas y se seleccionan de una amplia variedad conocida en la materia. Los ejemplos de poliaminas adecuadas incluyen, pero no se limitan a aminas primarias y secundarias, y sus mezclas, tales como las relacionadas anteriormente. Se pueden usar aminas que comprendan funcionalidad de amina terciaria con la condición de que la amina comprenda además al menos dos grupos amino primarios y/o secundarios. Son numerosos los polioles adecuados y se seleccionan de una amplia variedad conocida en la materia. Los ejemplos de polioles adecuados pueden incluir, pero no se limitan a poliéter polioles, poliéster polioles, poliurea polioles (por ejemplo, el producto de la reacción de Michael de una poliurea funcionalizada con amino con (met)acrilato funcionalizado con hidroxilo), policaprolactona polioles, policarbonato polioles, poliuretano polioles, polivinil polioles, polímeros de adición de monómeros insaturados con grupos hidroxilo colgantes tales como los que contienen (met)acrilatos funcionalizados con hidroxilo, alcoholes de alilo y sus mezclas.

La poliurea que comprende el presente agente de endurecimiento de amina (met)acrilato/aspartato y un isocianato puede incluir adicionalmente otras aminas tales como las conocidas en la materia, que incluyen, pero no se limitan a cualquier poliamina o sus combinaciones relacionadas en el presente documento. Otras aminas incluyen diaminas cicloalifáticas secundarias tales como JEFFLINK 754 (Huntsman Corporation, Houston, TX) y CLEARLINK 1000 (Dorf-Ketal Chemicals, LLC), aminas funcionales con éster aspártico, tales como las disponibles con el nombre DESMOPHEN tal como DESMOPHEN NH1220, DESMOPHEN NH 1420, y DESMOPHEN NH 1520 (Bayer Corporation), otros materiales funcionales con éster aspártico, tales como los productos de reacción de triaminas que comprenden al menos un grupo amino secundario antes de la reacción con un dialquil maleato y/o un dialquil fumarato, que incluyen, pero no se limitan a los productos de reacción de dietilentriamina, dipropilentiamina, y bis-

5 hexametilentriamina con dialquil maleato y/o dialquil fumarato, tal como se describe en el presente documento; los ejemplos de dichos materiales incluyen el aducto de dipropilentiamina y dietil maleato, el aducto de dipropilentiamina y dibutil maleato, el aducto de bis-hexametilentiamina con dietil maleato, y el aducto de bis-hexametilentiamina con dibutil maleato. Son también adecuadas las polioxialquileneaminas. Las polioxialquileneaminas comprenden dos o más grupos amino primarios o secundarios unidos a un esqueleto, derivado, por ejemplo, de óxido de propileno, óxido de etileno, óxido de butileno o una de sus mezclas. Los ejemplos de dichas aminas incluyen las disponibles con la designación JEFFAMINE, tales como, sin limitación, JEFFAMINE D-230, D-400, D-2000, HK-511, ED-600, ED-900, ED-2003, T-403, T-3000, T-5000, SD-231, SD-401, SD-2001, y ST-404 (Huntsman Corporation). Dichas aminas tienen un peso molecular aproximado que varía entre 200 y 7500.

10 Otras aminas secundarias que se pueden incluir en las presentes composiciones son aminas modificadas con (met)acrilatos. Por "aminas modificadas con (met)acrilatos se entiende productos de reacción de aminas con mono(met)acrilatos y/o poli(met)acrilatos así como los productos de reacción de monoaminas y/o poliaminas con (met)acrilatos. Los ejemplos de aminas adecuadas incluyen todas las aminas que comprenden funcionalidad amino primaria relacionadas anteriormente en el presente documento, así como las monoaminas. Las monoaminas adecuadas incluyen, pero no se limitan a aminas primarias de la fórmula R_2-NH_2 , en la que R_2 es un radical hidrocarburo que puede estar representado por un grupo alquilo de cadena lineal o ramificada, un grupo aril-alquilo, un grupo hidroxialquilo o un grupo alcoxialquilo. Los (met)acrilatos adecuados incluyen todos los (met)acrilatos incluyendo, pero sin limitarse a los relacionados en el presente documento.

20 Otras aminas secundarias adecuadas que se pueden incluir en la presente composición son productos de reacción de materiales que comprenden funcionalidad de amina primaria con acetonitrilo. Las aminas adecuadas incluyen cualquier poliamina relacionada en el presente documento que comprende funcionalidad amino primaria. Un ejemplo de dicho material es el aducto de 4,4'-diaminodiclohexilmetano y acilonitrilo. Un ejemplo de un material comercialmente disponible es el aducto de isoforona diamina y acilonitrilo comercializado con la designación POLYCLEAR 136, (Hansen Group LLC).

25 Se pueden incluir también polioles en la presente composición, tales como los relacionados anteriormente en el presente documento.

30 La presente invención se dirige además a una composición de revestimiento que comprende una poliurea formada a partir de una mezcla de reacción que comprende un isocianato y amina, en el que la amina comprende un agente de endurecimiento de amina (met)acrilato/aspartato, tal como una cualquiera o más de las (met)acrilato/aspartato agentes de endurecimiento de amina descritas anteriormente. En algunas formas de realización, la relación de equivalentes de grupos isocianato a equivalentes de grupo amina en la poliurea es mayor que 1 y el isocianato y la amina se pueden aplicar a un sustrato a una relación volumétrica de mezcla de 1:1.

35 Tal como se usa en el presente documento, el término "poliurea" incluye el producto de reacción de un isocianato y una imina, tal como una (met)acrilato/aspartato amina tal como se describe en el presente documento. Los expertos en la materia apreciarán que se puede formar poliuretano como un subproducto en las reacciones de la presente invención. De esta manera, el término "poliurea", tal como se usa en el presente documento incluye poliurea y mezclas de poliurea y poliuretano.

40 Las composiciones de revestimiento de la presente invención se pueden formular y aplicarse usando diversas técnicas conocidas en la materia. En una forma de realización, se pueden usar técnicas de pulverización convencionales. En algunas formas de realización, el isocianato y la amina, que incluyen la (met)acrilato/aspartato agente de endurecimiento de amina, se pueden combinar de tal manera que la relación de equivalentes de grupos isocianato a equivalentes de grupos amina sea mayor que 1 y se pueden aplicar el isocianato y la amina a un sustrato a una relación volumétrica de mezcla de 1:1; se puede aplicar la mezcla de reacción a un sustrato sin revestir o revestido para formar un primer revestimiento sobre el sustrato sin recubrir o un revestimiento posterior sobre el sustrato revestido.

45 En una forma de realización, se puede preparar la composición de revestimiento pulverizable usando un dispositivo de mezcla de dos componentes. En esta forma de realización, el componente isocianato y el componente amina se añaden a un dispositivo de mezcla de elevada presión de choque. Se añade el isocianato al "lado A" y se añade la amina al "lado B", por ejemplo. Las corrientes del lado A y el B se hacen chocar entre sí y se pulverizan inmediatamente sobre al menos una porción de un sustrato sin revestir o revestido. El isocianato y la amina reaccionan para producir una composición de revestimiento que endurece tras aplicación al sustrato sin revestir y revestido. El lado A y/o B se pueden calentar también antes de la aplicación, como a una temperatura de 140°F (60°C) El calentamiento puede promover una mejor mezcla.

55 Se cree que en algunas formas de realización, la relación de equivalentes de grupos isocianato a grupos amina se puede seleccionar para controlar la velocidad de endurecimiento de la composición de revestimiento de la presente invención. Se ha encontrado que pueden resultar ventajas de endurecimiento y adhesión cuando se aplica el

revestimiento en una relación volumétrica 1:1 en la que la relación de los equivalentes de grupos isocianato a grupos amina (conocida también como índice de reacción) es mayor de una, tal como de 1,01 a 1,10:1, o de 1,03 a 1,10:1, o de 1,05 a 1,08:1 o de 1,01 a 1,4 a 1 o de 1,01 a 1,5 a 1. Por ejemplo, se ha observado buena adhesión cuando se usan los presentes revestimientos en estas relaciones sobre revestimientos transparentes que tienen baja funcionalidad superficial tras el endurecimiento, tal como carbamato melamina, hidroxil melamina, revestimientos transparentes que contienen 2K uretano y silano. El término "relación volumétrica 1:1" significa que la relación volumétrica varía hasta un 20% para cada componente, o hasta un 10% o hasta un 5%.

En una forma de realización no limitante, se puede usar un dispositivo de mezcla proporcionador comercialmente disponible con la designación GUSMER VR-H-3000 provisto de una pistola pulverizadora GUSMER Modelo GX-7. En este dispositivo, las corrientes presurizadas de los componentes del lado A y B se administran desde dos cámaras separadas, y se hacen impactar o chocar entre sí a elevada velocidad para mezclar los dos componentes y formar una composición de revestimiento, que se puede aplicar a un sustrato sin revestir o revestido usando la pistola pulverizadora. Las fuerzas de mezcla experimentadas por las corrientes de componentes pueden depender del volumen de cada corriente que entra en la cámara de mezcla por unidad de tiempo y la presión a la cual se administran las corrientes de componentes. A una relación volumétrica 1:1 del isocianato y la amina por unidad de tiempo pueden equilibrarse estas fuerzas.

Otro dispositivo de aplicación adecuado conocido en la industria incluye un aplicador de "tubo de mezcla estática". En este dispositivo, el isocianato y la amina se almacenan cada uno en una cámara separada. A medida que se aplica la presión, cada uno de los componentes se lleva a un tubo de mezcla en una relación 1:1 en volumen. La mezcla de los componentes se efectúa por medio de una ruta tortuosa o de tipo sacacorchos en el interior del tubo. El extremo de salida del tubo puede tener capacidad de atomización útil en aplicación de la mezcla de reacción mediante pulverización. Alternativamente, se puede aplicar la mezcla de reacción fluida a un sustrato como un lecho. Esta comercialmente disponible un tubo de mezcla estática de Cammda Corporation. Se pueden usar otros procedimientos de aplicación y otras relaciones isocianato:amina.

Las composiciones de revestimiento de la presente invención se pueden aplicar a una amplia variedad de sustratos. Los ejemplos no limitantes de sustratos adecuados pueden incluir, pero no se limitan a, metales, piedra natural y/o sintética, cerámica, vidrio, ladrillos, cemento, hormigón, bloque de cenizas, madera y materiales compuestos y laminados de los mismos; panel de yeso, tabla de yeso, yeso, panel de cemento, plástico, papel; PVC, espuma de poliestireno, materiales plásticos compuestos, materiales acrílicos compuestos, asfalto, fibra de vidrio, suciedad, grava, y similares. Los metales pueden incluir, pero no se limitan a aluminio, acero laminado en frío, acero electrolgalvanizado, acero galvanizado sumergido en caliente, titanio y aleaciones; los plásticos pueden incluir pero no se limitan a TPO, SMC, TPU, polipropileno, policarbonato, polietileno, poliamidas (nilón). Los sustratos pueden ser metales y/o plásticos imprimados; esto es, se aplica a la anterior una capa orgánica o inorgánica. Además, las composiciones de revestimiento de la presente invención se pueden aplicar a dichos sustratos para impartir una o más de una amplia variedad de propiedades tales como, pero sin limitarse a resistencia a la corrosión, resistencia a la abrasión, daño por impacto, resistencia al fuego y/o al calor, resistencia química, resistencia a la luz UV, integridad estructural, mitigación balística, mitigación del estallido, amortiguación del sonido, decoración y similares. En los ejemplos no limitantes, las composiciones de revestimiento de la presente invención se pueden aplicar a al menos una porción de los siguientes sustratos: un artículo de fabricación tal como, pero sin limitarse a un vehículo. "Vehículo" incluye, pero no se limita a, vehículos para tierra, agua y aire, incluyendo vehículos civiles, comerciales y militares, por ejemplo, coches, camiones, embarcaciones, barcos, submarinos, aviones, helicópteros, todoterrenos y tanques. El artículo de fabricación puede ser una estructura de edificación. "Estructura de edificación" incluye, pero no se limita a, al menos una porción de una estructura que incluye estructuras residenciales, comerciales y militares, por ejemplo, techos, suelos, soportes de vigas, paredes y similares. Tal como se usa en el presente documento, el término "sustrato" puede referirse a una superficie, tanto externa como interna, o al menos una porción de un artículo de fabricación o el propio artículo de fabricación en una forma de realización, el sustrato es una plataforma

En una forma de realización, las composiciones de revestimiento de la presente invención se pueden aplicar a una película portadora. Se puede seleccionar la película portadora a partir de una amplia variedad de materiales conocidos en la materia. Los ejemplos no limitantes de películas portadoras adecuadas incluyen, pero no se limitan a, materiales termoplásticos, materiales termoendurecibles, láminas metálicas, papel celulósico, papeles sintéticos, y sus mezclas. Tal como se usa en el presente documento, el término "material termoplástico" se refiere a cualquier material que es capaz de emblandecerse o fusionarse cuando se calienta y de solidificarse (endurecerse) de nuevo cuando se enfría. Los ejemplos no limitantes de materiales termoplásticos adecuados pueden incluir poliolefinas, poliuretanos, poliésteres, poliamidas, poliureas, materiales acrílicos y sus mezclas. Tal como se usa en el presente documento, el término "materiales termoendurecibles" se refiere a cualquier material que se vuelve permanentemente rígido tras calentarse y/o endurecerse. Los ejemplos no limitantes incluyen polímeros de poliuretano, polímeros de poliéster, polímeros de poliamida, polímeros de poliurea, polímeros de policarbonato, polímeros acrílicos, resinas, sus copolímeros, aminoplastos, isocianatos, epoxis, y sus mezclas.

Tal como se ha señalado anteriormente, en algunas formas de realización, las composiciones de revestimiento de la presente invención se pueden aplicar a un sustrato desnudo (por ejemplo, sin tratar, sin revestir), un sustrato pretratado o un sustrato revestido que tenga al menos otro revestimiento. En una forma de realización no limitante, las composiciones de revestimiento de la presente invención se pueden aplicar como parte de una composición de revestimiento multicapas. Se puede seleccionar el primer revestimiento aplicado a un sustrato a partir de una variedad de composiciones de revestimiento conocidas en la materia para los sustratos de revestimiento superficiales. Los ejemplos no limitantes pueden incluir, pero no se limitan a composiciones formadoras de películas electrodepositables, composiciones imprimadoras, composiciones monorrevestidas pigmentadas o no pigmentadas, composiciones con revestimiento base pigmentado o no pigmentado, composiciones con revestimiento de acabado transparente, composiciones de revestimiento industrial, y similares. En otro ejemplo no limitante, las composiciones de revestimiento de la presente invención se pueden aplicar como parte de un material compuesto de revestimiento multicapas que comprende una sustancia pretratada y capas de revestimiento tales como, pero sin limitarse a, electrodeposición, imprimador, revestimiento base, revestimiento transparente, y/o sus combinaciones. En una forma de realización, el revestimiento transparente comprende grupos funcionalizados con silano, tanto antes como después de la reticulación y el endurecimiento.

En una forma de realización adicional, las composiciones de revestimiento de la presente invención se pueden usar en una aplicación de doble revestimiento que da como resultado una superficie texturada. Se aplica un primer revestimiento a un sustrato sin recubrir o revestido para producir una capa ligera, sustancialmente exenta de adhesión. El "Procedimiento Exento de Adhesión" se usa para determinar si la capa está sustancialmente exenta de adhesión. El Procedimiento Exento de Adhesión incluye pulverizar la composición de revestimiento en un revestimiento sobre una lámina de plástico sin adherencia hasta un espesor de 10 a 15 mil (254-381 micrómetros). Cuando se finaliza la pulverización, un operario, que usa un guante de vinilo desechable de ajuste holgado, tal como uno comercialmente disponible de AMBIDEX Disposable Vinyl Glove by Marigold Industrial, Norcross GA, toca suavemente la superficie del revestimiento. Se puede tocar el revestimiento más de una vez usando una punta de dedo diferente. Cuando la punta del guante ya no se pega y debe retirarse estirando de la superficie de la capa, se dice que la placa está sustancialmente exenta de adhesión. El tiempo que transcurre desde la finalización de la pulverización hasta cuando el revestimiento está sustancialmente exento de adhesión se dice que es el tiempo exento de adhesión. En una forma de realización no limitante, el tiempo exento de adhesión y el tiempo de endurecimiento se pueden controlar equilibrando los niveles de diversos componentes de la composición tales como la relación de la amina primaria a la amina secundaria; la amina secundaria incluye la (met)acrilato/aspartato agente de endurecimiento de amina de la presente invención.

A continuación se puede aplicar un segundo revestimiento a la primera capa de revestimiento como capa texturizante o "revestimiento de polvo". Se puede aplicar la segunda capa de revestimiento aumentando la distancia entre el dispositivo de aplicación/mezcla y el sustrato revestido para formar gotículas discretas de composición de revestimiento antes de entrar en contacto con la superficie revestida formada sin uniformidad controlada en la superficie de la segunda capa. La primera capa sustancialmente exenta de adhesión del revestimiento es al menos parcialmente resistente a la segunda capa; es decir, al menos parcialmente resistente a la coalescencia de las gotículas de la composición de revestimiento pulverizadas sobre la anterior como la segunda capa o revestimiento de polvo de tal manera que las gotículas se adhieren a, pero no coalescen con la(s) capa(s) anterior(es) para crear la textura superficial. La capa de revestimiento final presenta normalmente más textura superficial que la primera o las capas de revestimiento anteriores. Un espesor global de las capas de revestimiento puede variar de 2 a 1000 mils (50,8-25400 micrómetros), o de 40 a 150 mils (1016-3810 micrómetros), o de 60 a 100 mils (1524-2540 micrómetros), o de 500 a 750 mils (12700-19050 micrómetros). En una forma de realización no limitante, la primera capa puede ser la mayoría del espesor total y el revestimiento de polvo puede ser de 15-50 mils (381-1270 micrómetros).

En diversas formas de realización de la presente invención, la "primera" capa de revestimiento puede comprender, una, dos, tres o más capas; y la "segunda" capa puede ser una o más capas posteriores aplicadas sobre las anteriores. Por ejemplo, se pueden aplicar cuatro capas de poliurea, siendo la cuarta capa el revestimiento de polvo y teniendo cada capa un espesor de entre 15 a 25 mil (381-635 micrómetros). Se apreciará que estas capas de revestimiento son relativamente "espesas". Se puede aplicar también la composición de revestimiento de la presente invención también como capas muchos más delgadas, tales como 0,1 a menos de 15 mils (2,54 a menos de 381 micrómetros) tales como 0,1 a 10, 0,5 a 3, o 1 a 2 mils (2,54 a 254, 12,7 a 76,2, o 25,4 a 50,8 micrómetros). Se pueden usar dichas capas solas o junto con otras capas de revestimiento, tales como cualquiera de las conocidas en la materia o descritas de otra forma en el presente documento.

En formas de realización alternativas, las composiciones de revestimiento pueden comprender las mismas o diferentes composiciones de revestimiento de poliurea. Por ejemplo, la primera capa puede ser una composición de poliurea que comprende una amina alifática y/o aromática y/o un poliisocianato alifático y/o aromático; y la segunda capa puede comprender la misma o diferente combinación de una amina alifática y/o aromática y/o un poliisocianato alifático y/o aromático. La amina de la primera y/o la segunda capa puede comprender los agentes de endurecimiento de amina (met)acrilato/aspartato descritos en el presente documento. En una forma de realización adicional, la capa de

revestimiento más externa puede comprender una composición de revestimiento que proporciona una durabilidad deseada. La durabilidad deseada puede depender del uso de la composición de revestimiento de la presente invención y/o del sustrato al cual se puede aplicar. En una forma de realización, se puede seleccionar una combinación de amina alifática y/o aromática y/o un poliisocianato de tal manera que la composición de la capa más externa tiene una sustancial durabilidad. Por ejemplo, la capa de revestimiento más externa puede tener una durabilidad de 1000 kJ a 6000 kJ, o de 800 horas a 4000 horas, cuando se prueba un Medidor de Envejecimiento (Atlas Material Testing Solutions) de acuerdo con el procedimiento SAE J1960. En esta forma de realización, la primera capa puede ser una composición de poliurea que comprende poliisocianato y amina, en el que al menos uno de la amina y/o el poliisocianato puede comprender un resto aromático, y la segunda capa puede ser una composición de poliurea que comprende una amina predominantemente alifática y un poliisocianato alifático, con poca o ninguna aromaticidad.

Las composiciones de revestimiento de la presente invención pueden incluir opcionalmente materiales normalizados en la materia que incluyen, pero no se limitan a, rellenos, retardantes, fibra de vidrio, estabilizantes, espesantes, promotores de la adhesión, catalizadores, colorantes, antioxidantes, absorbentes de UV, estabilizantes lumínicos de amina impedida, modificadores de la reología, aditivos de flujo, agentes antiestáticos y otros modificadores del comportamiento o de las propiedades que se conocen en la materia de los revestimientos superficiales, y sus mezclas. En formas de realización alternativas, se pueden combinar dichos aditivos con el isocianato, la amina, o ambos.

Tal como se usa en el presente documento, el término "colorante" significa cualquier sustancia que imparte color y/u otra opacidad y/u otro efecto visual a la composición. Se puede añadir el colorante al revestimiento de cualquier forma adecuada, tal como partículas discretas, dispersiones, disoluciones y/o copos. Se puede usar un único colorante o una mezcla de dos o más colorantes en los revestimientos de la presente invención.

Los colorantes de ejemplo incluyen pigmentos, colorantes y tintes, tales como los usados en la industria de la pintura y/o los relacionados en la Dry Color Manufacturers Association (DCMA), así como las composiciones para efectos especiales. Un colorante puede incluir, por ejemplo, un polvo sólido finamente dividido que es insoluble pero humectable en condiciones de uso. Un colorante puede ser orgánico o inorgánico y puede estar aglomerado o no aglomerado. Se pueden incorporar colorantes por molienda a los revestimientos mediante el uso de un vehículo de molienda, tal como un vehículo de molienda acrílico. Con cuyo uso, el experto en la materia estará familiarizado. El vehículo de molienda puede comprender también el agente de endurecimiento de amina (met)acrilato/aspartato de la presente invención tanto solo como en combinación con cualquiera de las otras aminas y/o polioles descritos en el presente documento.

Los pigmentos de ejemplo y/o las composiciones de pigmentos incluyen, pero no se limitan a, pigmento carbazol dioxazina cruda, azo, monoazo, disazo, nafto AS, tipo salino (lacas), bencimidazol, complejo metálico, isoindolinona, isoindolina y ftalocianina policíclica, quinacridona, perileno, perinona, dicetopirrol pirrol, tioíndigo, antraquinona, indantrona, antrapirimidina, flavantrona, pirantrona, antantrona, dioxazina, triarilcarbonio, pigmentos de quinoftalona, dicetopirrol pirrol rojo ("DPPBO rojo"), dióxido de titanio, negro carbón, fibra de carbono, grafito, otros pigmentos y/o rellenos conductores y sus mezclas. Los términos "pigmento" y "relleno coloreado" se pueden usar indistintamente.

Los colorantes de ejemplo incluyen, pero no se limitan a, los que están basados en disolventes tales como ftalo verde o azul, óxido de hierro, vanadato de bismuto, antraquinona, perileno, aluminio y quinacridona.

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

Tal como se ha señalado anteriormente, el colorante puede estar en la forma de una dispersión que incluye, pero no se limita a, una dispersión de nanopartículas. Las dispersiones de nanopartículas pueden incluir uno o más colorantes de nanopartículas muy dispersas y/o partículas de colorante que producen un color y/u opacidad y/o efecto visual visible deseados: Las dispersiones de nanopartículas pueden incluir colorantes tales como pigmentos o colorantes que tienen un tamaño de partículas de menos de 150 nm, tal como menos de 70 nm, o menos de 30 nm. Se pueden producir nanopartículas por molienda de depósitos de pigmentos orgánicos o inorgánicos con medios de molienda que tienen un tamaño de partículas de menos de 0,5 nm: En la Patente de los Estados Unidos N° 6.875.800 B2 se identifican dispersiones de nanopartículas de ejemplo y procedimientos para prepararlas. Se pueden producir también dispersiones de nanopartículas mediante cristalización, precipitación, condensación en fase gaseosa, y abrasión química (es decir, disolución parcial). Con el fin de minimizar la reaglomeración de nanopartículas en el interior del revestimiento, se puede usar una dispersión de nanopartículas revestidas de resina. Tal como se usa en el presente documento, "una dispersión de nanopartículas revestidas de resina" se refiere a una fase continua en la que se dispersan "micropartículas de material compuesto" discretas dispersas que comprenden una nanopartícula y un revestimiento de resina sobre la nanopartícula. En la Solicitud de los Estados Unidos N° 10/876.031 presentada el 24 de junio de 2004, que se incorpora en el presente documento por referencia, y la Solicitud Provisional de los Estados Unidos N° 60/482.167 presentada el 24 de junio de 2003, que se incorpora también el presente documento por

referencia, se identifican dispersiones de ejemplo de nanopartículas revestidas de resina y los procedimientos para prepararlas.

Las composiciones de efectos especiales que se pueden usar en el revestimiento de la presente invención incluyen pigmentos y/o composiciones que producen uno o más efectos de apariencia tales como reflectancia, perlescencia, lustre mecánico, fosforescencia, fluorescencia, fotocromismo, fotosensibilidad, termocromismo, goniocromismo y/o cambio de color. Las composiciones de efectos especiales adicionales pueden proporcionar otras propiedades perceptibles, tales como opacidad o textura. En una forma de realización no limitante, las composiciones de efectos especiales pueden producir un cambio de color, de tal manera que el color del revestimiento cambia cuando el revestimiento se ve a diferentes ángulos. En la Patente de los Estados Unidos N° 6.894.086 se identifican las composiciones de efectos de color de ejemplo. Las composiciones de efectos de color adicionales pueden incluir mica recubierta transparente y/o mica sintética, sílice recubierta, alúmina recubierta, un pigmento de cristal líquido transparente, un revestimiento de cristal líquido, y/o cualquier composición en la que la interferencia es el resultado de un diferencial de índice de refracción en el interior del material y no debido al diferencial del índice de refracción entre la superficie del material y el aire.

En algunas formas de realización no limitantes, se puede usar una composición fotosensible y/o una composición fotocromática, que altera reversiblemente su color cuando se expone a una o más fuentes de luz, en el revestimiento de la presente invención. Las composiciones fotocromáticas y/o fotosensibles se pueden activar por exposición a la radiación de una longitud de onda especificada. Cuando la composición llega a excitarse, se altera la estructura molecular y la estructura alterada presenta un nuevo color que es diferente del color original de la composición. Cuando se elimina la exposición a la radiación, la composición fotocromática y/o fotosensible puede volver a un estado de reposo, en el que el color original de la composición vuelve. En una forma de realización no limitante, la composición fotocromática y/o fotosensible puede ser incolora en un estado no excitado y presenta un color en un estado excitado. Puede aparecer un cambio completo de color en milisegundos a algunos minutos, tales como de 20 segundos a 60 segundos. Las composiciones fotocromáticas y/o fotosensibles de ejemplo incluyen colorantes fotocromáticos.

En una forma de realización no limitante, se puede asociar la composición fotosensible y/o la composición fotocromática con y/o al unirse a, tal como mediante enlace covalente, un polímero y/o materiales poliméricos de un componente polimerizable. En contraste con algunos revestimientos en los que la composición fotosensible puede migrar fuera del revestimiento y cristalizar en el sustrato, la composición fotosensible y/o la composición fotocromática asociada con y/o al menos parcialmente unida a un polímero y/o componente polimerizable de acuerdo con una forma de realización no limitante de la presente invención, tiene mínima migración fuera del revestimiento. En la Solicitud de los Estados Unidos con N° de Serie 10/892.919 presentada el 16 de julio de 2004 e incorporada en el presente documento por referencia se identifican las composiciones fotosensibles y/ las composiciones fotocromáticas de ejemplo y los procedimientos para prepararlas.

En general, el colorante puede estar presente en la composición de revestimiento en cualquier cantidad suficiente para impartir el efecto visual y/o de color deseados. El colorante puede comprender entre 1 y 65 por ciento en peso de las presentes composiciones, tal como entre 3 y 40 por ciento en peso o 5 a 35 por ciento en peso basado en el peso total de las composiciones.

En una forma de realización, las composiciones de revestimiento de poliurea de la presente invención comprenden un colorante o colorantes tales que el color del revestimiento corresponde sustancialmente al del sustrato que le rodea. Tal como se usa en el presente documento, el término "correspondencias" o términos similares, cuando se refieren a color correspondiente significan que el color de la composición de revestimiento de la presente invención corresponde sustancialmente a un color deseado o al color de un sustrato asociado. Por ejemplo, cuando el sustrato al cual se aplica la composición de revestimiento de poliurea se aplica a una porción de un vehículo, tal como una plataforma de camión, el color del revestimiento corresponde sustancialmente al del cuerpo del vehículo asociado. Esto se puede observar o confirmarse visualmente usando un equipo de espectroscopía.

Tal como se usa en el presente documento, a no ser que se especifique expresamente de otra manera, todos los números tales como los que expresan valores, intervalos, cantidades o porcentajes pueden leerse como si estuvieran precedidos por la palabra "aproximadamente", incluso si el término no aparece expresamente. También, se pretende que cualquier intervalo numérico enumerado en el presente documento incluya todos los subintervalos incluidos en el presente documento. Singular abarca plural y viceversa. Por ejemplo, aunque se hace referencia en el presente documento incluyendo las reivindicaciones a "una" poliamina, "un" dialquil maleato y/o dialquil fumarato, "un" (met)acrilato, "una" (met)acrilato/aspartato amina, "un" isocianato, y similares, se pueden usar las mezclas de cualquiera de estos. Tal como se usa en el presente documento, el término "polímero" se refiere a oligómeros y homopolímeros y copolímeros, y el prefijo "poli" se refiere a dos o más.

Ejemplos

Se pretende que los siguientes ejemplos ilustren la invención y no deben tomarse como limitantes de la invención en

forma alguna. Como apreciará la persona experta en la técnica, MW se refiere al peso molecular promedio, M_w se refiere al peso molecular promedio en peso, y M_n se refiere al peso molecular promedio en volumen.

Ejemplo A

Se preparó un agente de endurecimiento de amina acrilato/aspartato con los siguientes ingredientes:

<u>Ingrediente</u>	<u>Peso en g</u>
<u>Carga 1</u>	
Isoforona diamina	2982,0
2,6-di-terc-butil p-cresol	3,5
<u>Carga 2</u>	
Maleato de dibutilo	1995,0
<u>Carga 3</u>	
2,6-di-terc-butil p-cresol	3,5
<u>Carga 4</u>	
Acrilato de butilo	3270,4

5

La carga 1 se agregó a un matraz adecuado equipado con un agitador vertical, termopar, condensador, y entrada de N_2 . La carga se puso bajo una capa de N_2 . Empezando a una temperatura de $21^\circ C$, la Carga 2 se agregó al matraz durante un periodo de 5,75 horas. Se observó una exotermia suave durante la adición. Se observó una temperatura máxima de $35^\circ C$ durante la adición de esta carga. Al finalizar la carga, la temperatura de la mezcla de reacción fue de $33^\circ C$. La mezcla de reacción se calentó hasta una temperatura de $35 - 37^\circ C$ con una fuente de calor exterior y se mantuvo a esta temperatura durante 3 horas. El examen del espectro infrarrojo de la mezcla de reacción indicó el consumo del maleato de dibutilo (desaparición del pico a 1646 cm^{-1}). La Carga 3 se agregó al reactor, y la mezcla de reacción se calentó hasta $43^\circ C$. La Carga 4 se agregó a la mezcla de reacción durante 3,6 horas; se observó una exotermia suave. El intervalo de temperatura de la mezcla de reacción durante la introducción de la Carga 4 fue de 43 a $50^\circ C$; al finalizar la Carga 4 la temperatura era $45^\circ C$. A continuación, la temperatura de la mezcla de reacción se aumentó hasta $50^\circ C$ y se mantuvo durante 3 horas. El examen del espectro infrarrojo de la mezcla de reacción indicó la presencia de acrilato sin reaccionar (picos a $1621, 1.635\text{ cm}^{-1}$). La temperatura de la mezcla de reacción se aumentó hasta $70^\circ C$ y se mantuvo durante 10,9 horas. El examen del espectro infrarrojo de la mezcla de reacción indicó que los picos anteriormente relacionados atribuidos al acrilato no podían distinguirse del ruido de fondo; en ese punto se consideró que la reacción se había completado. Se encontró que el material resultante tenía un contenido en sólidos medidos ($110^\circ C, 1\text{ h}$) de 98,9 por ciento, una viscosidad D en la escala de Gardner-Holt, una densidad de 8,17 lb/gal ($979,01\text{ kg/m}^3$) un contenido de amina total de 4,21 meq/g, un contenido de amina primaria residual de 0,230 meq/g, un contenido de amina secundaria de 3,985 meq/g, un contenido de amina terciaria de 0,000 meq/g, y un M_w de 450 y un M_n de 406 determinado mediante cromatografía de permeación en gel frente a un patrón de poliestireno.

25

Ejemplo B

Se preparó un agente de endurecimiento de amina acrilato/aspartato con los siguientes ingredientes:

<u>Ingrediente</u>	<u>Peso en g</u>
<u>Carga 1</u>	
Isoforona diamina	383,4
2,6-di-terc-butil p-cresol	0,45
<u>Carga 2</u>	
Maleato de dietilo	193,5
<u>Carga 3</u>	
2,6-di-terc-butil p-cresol	0,45
<u>Carga 4</u>	
Acrilato de etilo	328,5

30

La carga 1 se agregó a un matraz adecuado equipado con un agitador vertical, termopar, condensador, y entrada de N_2 . La carga se puso bajo una capa de N_2 . Empezando a una temperatura de $23^\circ C$, La Carga 2 se agregó al matraz durante un periodo de 20 minutos. Se observó una exotermia suave durante la adición que se controló por aplicación de un baño de hielo. Se observó una temperatura máxima de $33^\circ C$ durante la adición de esta carga. Al finalizar la

carga, la temperatura de la mezcla de reacción fue de 28°C. La mezcla de reacción se calentó hasta un a temperatura de 35 - 38° C con una fuente de calor exterior y se mantuvo a esta temperatura durante 2,2 horas. El examen del espectro infrarrojo de la mezcla de reacción indicó la presencia de maleato de dietilo (pico a 1.646 cm⁻¹). La temperatura de la mezcla de reacción se aumentó hasta 50-51° C y se mantuvo durante 7,6 horas. El examen del espectro infrarrojo de la mezcla de reacción indicó el consumo de maleato de dietilo. La temperatura de la mezcla de reacción se aumentó hasta 41° C y se agregó la Carga 3. La Carga 4 se agregó a la mezcla de reacción durante 25 minutos; al finalizar la Carga 4 la temperatura era 39° C. A continuación, la temperatura de la mezcla de reacción se aumentó hasta 50° C y se mantuvo durante 3 horas. El examen del espectro infrarrojo de la mezcla de reacción indicó la presencia de acrilato sin reaccionar (picos a 1621, 1.635 cm⁻¹). La temperatura de la mezcla de reacción se aumentó hasta 70° C y se mantuvo durante 7,5 horas, posteriormente se aumentó hasta 80° C y se mantuvo durante 3,75 horas. El examen del espectro infrarrojo de la mezcla de reacción indicó que los picos anteriormente relacionados atribuidos al acrilato no estaban presentes; en ese punto se consideró que la reacción se había completado. Se encontró que el material resultante tenía un contenido en sólidos medidos (110° C, 1 h) de 95,5 por ciento, una viscosidad B en la escala de Gardner-Holt, una densidad de 8,34 lb/gal (999,38 kg/m³) un contenido de amina total de 5,096 meq/g, un contenido de amina primaria residual de 0,003 meq/g, un contenido de amina secundaria de 5,093 meq/g, un contenido de amina terciaria de 0,000 meq/g, y un M_w de 356 y un M_n de 321 determinado mediante cromatografía de permeación en gel frente a un patrón de poliestireno.

Ejemplo C

Se preparó un agente de endurecimiento de amina metacrilato/aspartato con los siguientes ingredientes:

<u>Ingrediente</u>	<u>Peso en g</u>
<u>Carga 1</u>	
Isoforona diamina	173,4
Metacrilato de metilo	163,2
2,6-di-terc-butil p-cresol	2,2
Metanol	54,9
Laurato de dibutil estaño	1,68
<u>Carga 2</u>	
Maleato de dietilo	49,4
<u>Carga 3</u>	
4-metoxifenol	0,7

La carga 1 se agregó a un matraz adecuado equipado con un agitador vertical, termopar, condensador, y tubo de entrada de aire. La carga se puso bajo una aireación ligera de 0,5 SCFH (14 l en condiciones normalizadas) La mezcla de reacción se calentó hasta una temperatura de 80° C y se mantuvo a esta temperatura durante 27 horas. El progreso de la reacción se siguió midiendo el contenido en sólidos (110° C, 1 hora). La mezcla de reacción se mantuvo hasta una medida del contenido en sólidos del 77,9%. La mezcla de reacción se ajustó a una temperatura de 49° C. La Carga 2 se agregó a la mezcla de reacción durante 5 minutos; al final de esta adición, la temperatura fue de 52° C. La mezcla de reacción se calentó hasta 60° C y se mantuvo durante 4,75 horas. El examen del espectro infrarrojo de la mezcla de reacción indicó la presencia de maleato de dietilo (pico a 1.646 cm⁻¹). La temperatura de la reacción se aumentó hasta 70° C y se mantuvo durante 3,9 horas. El examen del espectro infrarrojo de la mezcla de reacción indicó el consumo de maleato de dietilo. La temperatura de la mezcla de reacción se redujo hasta 50° C. Se agregó la Carga 3 y el reactor se configuró para destilación a vacío. Se aplicó vacío a la mezcla de reacción durante 1,25 horas para eliminar los compuestos volátiles; el intervalo de temperatura fue 45 - 61 ° C y el valor máximo de obtenido fue de 75 mm Hg (1000 N/m²) Se encontró que el material resultante tenía un contenido en sólidos medidos (110° C, 1 h) de 95,8 por ciento, una viscosidad Z1 en la escala de Gardner-Holt, una densidad de 8,41 lb/gal (1007,88 kg/m³) un contenido de amina total de 4,945 meq/g, un contenido de amina primaria residual de 0,118 meq/g, un contenido de amina secundaria de 4,827 meq/g, un contenido de amina terciaria de 0,000 meq/g, y un contenido en metacrilato de metilo, metanol, y maleato de dietilo de 0,15, 0,19 y 0,11 por ciento mediante cromatografía de gases, y un M_w de 389 y un M_n de 330 determinado mediante cromatografía de permeación en gel frente a un patrón de poliestireno.

Ejemplo D

Se preparó un agente de endurecimiento de amina hidroxiacrilato/aspartato con los siguientes ingredientes:

<u>Ingrediente</u>	<u>Peso en g</u>
<u>Carga 1</u>	
Isoforona diamina	165,3
2,6-di-terc-butil p-cresol	0,2
<u>Carga 2</u>	
Maleato de dibutilo	110,6
<u>Carga 3</u>	
2,6-di-terc-butil p-cresol	0,2
<u>Carga 4</u>	
Hidroxiacrilato de butilo	164,3

La carga 1 se agregó a un matraz adecuado equipado con un agitador vertical, termopar, condensador, y entrada de N₂. La carga se puso bajo una capa de N₂. Empezando a una temperatura de 23°C, La Carga 2 se agregó al matraz durante un periodo de 13 minutos. Se observó una exotermia suave durante la adición que se controló por aplicación de un baño de hielo. Se observó una temperatura máxima de 32°C durante la adición de esta carga. Al finalizar la carga, la temperatura de la mezcla de reacción fue de 25°C. La mezcla de reacción se calentó hasta una temperatura de 34 - 35°C con una fuente de calor exterior y se mantuvo a esta temperatura durante 3,6 horas. El examen del espectro infrarrojo de la mezcla de reacción indicó la presencia de maleato de dibutilo (pico a 1.646 cm⁻¹). La temperatura de la mezcla de reacción se aumentó hasta 48,50°C y se mantuvo durante 6,6 horas. El examen del espectro infrarrojo de la mezcla de reacción en este punto indicó el consumo de maleato de dibutilo. Se añadió al reactor la Carga 3 y la temperatura de la mezcla de reacción se aumentó hasta 39°C. La Carga 4 se agregó a la mezcla de reacción durante 24 minutos. Se observó una temperatura máxima de 48°C durante la adición. Al finalizar la Carga 4 la temperatura era 44°C. A continuación, la temperatura de la mezcla de reacción se aumentó hasta 50°C y se mantuvo durante 3,1 horas. El examen del espectro infrarrojo de la mezcla de reacción indicó la presencia de acrilato sin reaccionar (picos a 1621, 1.635 cm⁻¹). La temperatura de la mezcla de reacción se aumentó hasta 70°C y se mantuvo durante 4,75 horas. El examen del espectro infrarrojo de la mezcla de reacción indicó que los picos anteriormente relacionados atribuidos al acrilato no estaban presentes; en ese punto se consideró que la reacción se había completado. Se encontró que el material resultante tenía un contenido en sólidos medidos (110°C, 1 h) de 94,4 por ciento, una viscosidad Z6+ en la escala de Gardner-Holt, una densidad de 8,86 lb/gal (979,01 kg/m³) un contenido de amina total de 4,266 meq/g, un contenido de amina primaria residual de 0,000 meq/g, un contenido de amina secundaria de 4,266 meq/g, un contenido de amina terciaria de 0,000 meq/g, y un M_w de 669 y un M_n de 498 determinado mediante cromatografía de permeación en gel frente a un patrón de poliestireno.

Ejemplo E

Se preparó un agente de endurecimiento de amina maleato funcionalizado con hidroxilo con los siguientes ingredientes:

<u>Ingrediente</u>	<u>Peso en g</u>
<u>Carga 1</u>	
Anhídrido maleico	294,2
<u>Carga 2</u>	
1-propanol	189,0
<u>Carga 3</u>	
Trifenilfosfina	1,45
Trifenilfosfito	1,45
<u>Carga 4</u>	
1,2-epoxibutano	237,7

La carga 1 se agregó a un matraz adecuado equipado con un agitador vertical, termopar, condensador de hielo seco, y entrada de N₂. La carga se puso bajo una capa de N₂. La carga se calentó con un baño de agua hasta que todas las briquetas de anhídrido maleico se fundieron (temperatura máxima 67°C). A continuación la calefacción cambió a una manta calefactora y la carga se mantuvo a una temperatura de 80°C. La Carga 2 se agregó a la mezcla de reacción durante un periodo de 28 minutos. La temperatura de la mezcla de reacción a la finalización de esta carga fue de 89°C. La mezcla de reacción se mantuvo a esta temperatura durante 1,5 horas, y a continuación a 90°C durante 0,8 horas. En este punto, tras examinar el espectro infrarrojo de la mezcla de reacción, se consideró que la reacción del anhídrido maleico con el 1-propanol se había completado. La Carga 3 se agregó al reactor, seguido por la Carga 4

durante un periodo de aproximadamente 1,75 horas. La temperatura máxima durante esta carga fue de 101° C. El material se mantuvo a 90° C durante 20,75 horas. Se encontró que el valor ácido de la mezcla de reacción fue de 26,0, y se encontró que el peso equivalente de epoxi era infinito. Se agregó al reactor más 1,2-epoxibutano (30,6 g) y la mezcla de reacción se mantuvo a 90° C durante 11 horas más. Se encontró que el valor ácido de la mezcla de reacción fue de 7,85 en ese punto, y se determinó que el peso equivalente de epoxi era 9259. La mezcla de reacción se mantuvo durante 2,3 días más, y la temperatura de la mezcla de reacción se aumentó hasta 100° C, y se mantuvo a esta temperatura durante 7,6 horas. En ese punto se determinó que el valor ácido era 4,77, y se encontró que el equivalente de epoxi era 18868. A una temperatura de 50° C, se aplicó vacío (40 mm Hg, 5332 N/m²) a la mezcla de reacción durante 1,9 horas para eliminar los compuestos volátiles; El producto final de la reacción tuvo una viscosidad A en la escala de Gardner-Holt, un valor ácido de 4,0, y un peso equivalente de epoxi de 19608.

Ejemplo F

Se preparó un agente de endurecimiento de amina acrilato/aspartato con los siguientes ingredientes:

<u>Ingrediente</u>	<u>Peso en g</u>
<u>Carga 1</u>	
Isoforona diamina	149,1
2,6-di-terc-butil p-cresol	0,18
<u>Carga 2</u>	
Anhídrido maleico / 1-propanol / aducto	201,3
1,2-epoxibutano maleato del Ejemplo E	
<u>Carga 3</u>	
2,6-di-terc-butil p-cresol	0,18
<u>Carga 4</u>	
Acrlato de butilo	107,5

La carga 1 se agregó a un matraz adecuado equipado con un agitador vertical, termopar, condensador, y entrada de N₂. La carga se puso bajo una capa de N₂. Empezando a una temperatura de 24° C, La Carga 2 se agregó al matraz durante un periodo de 28 minutos. Se observó una exotermia suave durante la adición que se controló por aplicación de un baño de hielo. Se observó una temperatura máxima de 37° C durante la adición de esta carga. Al finalizar la carga, la temperatura de la mezcla de reacción fue de 31° C. La mezcla de reacción se calentó hasta a temperatura de 35° C con una fuente de calor exterior y se mantuvo a esta temperatura durante 3,8 horas. El examen del espectro infrarrojo de la mezcla de reacción indicó la presencia del aducto del Ejemplo E (pico a 1.646 cm⁻¹). La temperatura se aumentó hasta 40° C y la mezcla de reacción se mantuvo durante 4,75 horas. El examen del espectro infrarrojo de la mezcla de reacción en este punto indicó el consumo del aducto del Ejemplo E. A una temperatura de 29° C, la Carga 3 se agregó al reactor. La Carga 4 se agregó a la mezcla de reacción durante 7 minutos; el intervalo de temperatura de la mezcla de reacción durante la introducción de la Carga 4 fue de 29 a 31° C. A continuación, la temperatura de la mezcla de reacción se aumentó hasta 49° C y se mantuvo durante 16,8 horas. El examen del espectro infrarrojo de la mezcla de reacción indicó el consumo del acrilato (ausencia de picos a 1621, 1.635 cm⁻¹). Se encontró que el material resultante tenía un contenido en sólidos medidos (110° C, 1 h) de 95,7 por ciento, una viscosidad Z en la escala de Gardner-Holt, una densidad de 8,47 lb/gal (1014,96 kg/m³) un contenido de amina total de 3,719 meq/g, un contenido de amina primaria residual de 0,022 meq/g, un contenido de amina secundaria de 3,697 meq/g, un contenido de amina terciaria de 0,000 meq/g, y un M_w de 692 y un M_n de 501 determinado mediante cromatografía de permeación en gel frente a un patrón de poliestireno.

Ejemplo G

Se preparó un aspartato parcialmente funcionalizado con amina a partir de los siguientes ingredientes:

<u>Ingrediente</u>	<u>Peso en g</u>
<u>Carga 1</u>	
Isoforona diamina	596,4
2,6-di-terc-butil p-cresol	0,7
<u>Carga 2</u>	
Maleato de dibutilo	798,0

La carga 1 se agregó a un matraz adecuado equipado con un agitador vertical, termopar, condensador, y entrada de

N₂. La carga se puso bajo una capa de N₂. Empezando a una temperatura de 22°C, la Carga 2 se agregó al matraz durante un periodo de 2,7 horas. Se observó una exotermia suave durante la adición que se controló por aplicación de un baño de hielo. Se observó una temperatura máxima de 32°C durante la adición de esta carga. Al finalizar la carga, la temperatura de la mezcla de reacción fue de 31°C. La mezcla de reacción se calentó hasta una temperatura de 35°C con una fuente de calor exterior y se mantuvo a esta temperatura durante 3,8 horas. El examen del espectro infrarrojo de la mezcla de reacción indicó la presencia de maleato de dibutilo (pico a 1.646 cm⁻¹). La mezcla de reacción se calentó adicionalmente durante 4,9 días más. El examen del espectro infrarrojo de la mezcla de reacción en este punto indicó el consumo de maleato de dibutilo. Se encontró que el material resultante tenía un contenido en sólidos medidos (110°C, 1 h) de 89,0 por ciento, una viscosidad en la escala D de Gardner-Holt, una densidad de 8,18 lb/gal (980,21 kg/m³) un contenido de amina total de 4,926 meq/g, un contenido de amina primaria de 2,541 meq/g, un contenido de amina secundaria de 2,385 meq/g, y un contenido de amina terciaria de 0,000 meq/g.

Ejemplo H

Se preparó un aducto de acrilato aminoterminal a partir de los siguientes ingredientes:

<u>Ingrediente</u>	<u>Peso en g</u>
<u>Carga 1</u>	
1,6-hexametileno diacrilato	684,8
4-metoxifenol	0,5
<u>Carga 2</u>	
2,2'-dimetil-4,4'-metilendis ciclohexilamina	361,2

La carga 1 se agregó a un matraz adecuado equipado con un agitador vertical, termopar, condensador, y entrada de aire. La carga se puso bajo una capa de aire y se calentó hasta 37°C. La Carga 2 se agregó al matraz durante un periodo de 40 minutos a esta temperatura. Inmediatamente después de completar la Carga 2 se tomó una muestra para examinarla mediante espectroscopia infrarroja de reflectancia total atenuada (ATR). En las siguientes 1,5 horas, la temperatura de la mezcla de reacción se aumentó gradualmente hasta 77°C. Se tomó de nuevo una muestra de la mezcla de reacción en ese punto para someterla a espectroscopia infrarroja ATR. La mezcla de reacción se mantuvo entre 74 - 77°C durante 12,1 horas con muestreo periódico para análisis mediante espectroscopia ATR. Se determinó que la reacción se había completado cuando no se observaron cambios adicionales en los picos a 1621 y 1635 cm⁻¹. Se encontró que el material resultante tenía un contenido en sólidos medidos (110°C, 1 h) de 87,6 por ciento, una viscosidad Z1 en la escala de Gardner-Holt, un contenido de amina total de 2,882 meq/g, un contenido de amina primaria de 0,007 meq/g, un contenido de amina secundaria de 2,875 meq/g, un contenido de amina terciaria de 0,000 meq/g, un M_w de 2070, un M_n de 891, y un M_z de 3079 determinado mediante cromatografía de permeación en gel frente a un patrón de poliestireno.

Ejemplo I

Se preparó un agente de endurecimiento de amina de aspartato/acrilato a partir de los siguientes ingredientes:

<u>Ingrediente</u>	<u>Peso en g</u>
<u>Carga 1</u>	
Aspartato parcialmente funcionalizado con amina del Ejemplo G	246,3
2,6-di-terc-butil p-cresol	0,4
<u>Carga 2</u>	
Aducto de acrilato aminoterminal del Ejemplo H	207,5

La carga 1 se agregó a un matraz adecuado equipado con un agitador vertical, termopar, condensador, y entrada de aire. La carga se puso bajo una capa de aire y se calentó hasta 40°C. La Carga 2 se agregó a la mezcla de reacción durante 75 minutos entre 40 - 41°C. La temperatura de la reacción se aumentó hasta 75°C y se mantuvo durante 6,1 horas. El examen del espectro infrarrojo de la mezcla de reacción indicó la presencia de acrilato sin reaccionar (picos a 1621, 1.635 cm⁻¹). La temperatura de la mezcla de reacción se aumentó hasta 85°C y se mantuvo durante 4,8 horas. El examen del espectro infrarrojo de la mezcla de reacción siguió indicando la presencia de acrilato. Se agregaron 5,6 g más de Carga 1 a la mezcla de reacción y la reacción se mantuvo otras 4,8 horas. En este punto, el espectro infrarrojo de la mezcla indicó que el acrilato se había consumido. Se encontró que el material resultante tenía un contenido en sólidos medidos (110°C, 1 h) de 99,9 por ciento, una densidad de 8,52 lb/gal (979,01 kg/m³) una viscosidad Z6 en la escala de Gardner-Holt, un contenido de amina total de 3,967 meq/g, un contenido de amina primaria de 0,021 meq/g,

un contenido de amina secundaria de 3,855 meq/g, un contenido de amina terciaria de 0,091 meq/g, un M_w de 2424, un M_n de 825 y un M_z de 3896, determinado mediante cromatografía de permeación en gel frente a un patrón de poliestireno.

Ejemplo J

5 Se preparó un agente de endurecimiento de amina de acrilato/aspartato con los siguientes ingredientes:

<u>Ingrediente</u>	<u>Peso en g</u>
<u>Carga 1</u>	
Isoforona diamina	170,4
2,6-di-terc-butil p-cresol	0,2
<u>Carga 2</u>	
Maleato de dibutilo	114,0
Acrilato de butilo	179,2

10 La carga 1 se agregó a un matraz adecuado equipado con un agitador vertical, termopar, condensador, y entrada de N_2 . La carga se puso bajo una capa de N_2 . Empezando a una temperatura de 22°C, La Carga 2 se agregó al matraz durante un periodo de 50 min. Se observó una exotermia suave durante la adición. Al finalizar la carga, la temperatura de la mezcla de reacción fue de 41°C. La mezcla de reacción se calentó hasta una temperatura de 50°C con una fuente de calor exterior y se mantuvo a esta temperatura durante 6,7 horas. El examen del espectro infrarrojo de la mezcla de reacción indicó la presencia de maleato de dibutilo y de acrilato de butilo sin reaccionar (picos a 1621, 1635, 1646 cm^{-1}). La temperatura de la mezcla de reacción se aumentó hasta 70°C y se mantuvo durante 4,25 horas. El examen del espectro infrarrojo de la mezcla de reacción indicó que la reacción se había completado. Se encontró que el material resultante tenía un contenido en sólidos medidos (110°C, 1 h) de 97,2 por ciento, una viscosidad A-B en la escala de Gardner-Holt, una densidad de 8,13 lb/gal (979,01 kg/m^3) un contenido de amina total de 4,35 meq/g, un contenido de amina primaria residual de 0,432 meq/g, un contenido de amina secundaria de 3,773 meq/g, un contenido de amina terciaria de 0,154 meq/g, y un M_w de 468 y un M_n de 438 determinado mediante cromatografía de permeación en gel frente a un patrón de poliestireno.

Ejemplo K

20 Se preparó un agente de endurecimiento de amina de acrilato/aspartato con los siguientes ingredientes:

<u>Ingrediente</u>	<u>Peso en g</u>
<u>Carga 1</u>	
Isoforona diamina	170,4
2,6-di-terc-butil p-cresol	0,2
<u>Carga 2</u>	
Acrilato de butilo	179,2
<u>Carga 3</u>	
2,6-di-terc-butil p-cresol	0,2
<u>Carga 4</u>	
Maleato de dibutilo	114,0

25 La carga 1 se agregó a un matraz adecuado equipado con un agitador vertical, termopar, condensador, y entrada de N_2 . La carga se puso bajo una capa de N_2 . Empezando a una temperatura de 22°C, la Carga 2 se agregó al matraz durante un periodo de 1 hora. Se observó una exotermia suave durante la adición. Al finalizar la carga, la temperatura de la mezcla de reacción fue de 28°C. La mezcla de reacción se calentó hasta una temperatura de 35°C con una fuente de calor exterior y se mantuvo a esta temperatura durante 3 horas. El examen del espectro infrarrojo de la mezcla de reacción indicó la presencia de acrilato de butilo sin reaccionar (picos a 1621, 1.635 cm^{-1}). La mezcla de reacción se calentó a continuación hasta 50°C y se mantuvo durante 3,25 horas, posteriormente se calentó hasta 70°C y se mantuvo durante 4,25 horas, posteriormente se aumentó hasta 80°C y se mantuvo durante 1,25 horas. El examen del espectro infrarrojo de la mezcla de reacción indicó el consumo del acrilato. La mezcla de reacción se enfrió; a una temperatura de 38°C, la Carga 3 se agregó a la mezcla de reacción. A una temperatura de 35°C, comenzó la adición de la Carga 4 durante un periodo de 50 minutos. Al finalizar la adición, la temperatura de la mezcla de reacción fue de 38°C. La temperatura de la mezcla de reacción se aumentó hasta 50°C y se mantuvo durante 2,9 horas. El examen del espectro infrarrojo de la mezcla de reacción indicó que la reacción se había completado

(ausencia de pico a 1.646 cm^{-1}). Se encontró que el material resultante tenía un contenido en sólidos medidos (110°C , 1 h) de 95,9 por ciento, una viscosidad A-B en la escala de Gardner-Holt, una densidad de 8,14 lb/gal ($979,01\text{ kg/m}^3$) un contenido de amina total de 4,328 meq/g, un contenido de amina primaria residual de 0,445 meq/g, un contenido de amina secundaria de 3,691 meq/g, un contenido de amina terciaria de 0,192 meq/g, y un M_w de 458 y un M_n de 421 determinado mediante cromatografía de permeación en gel frente a un patrón de poliestireno.

Ejemplo L

Se preparó un agente de endurecimiento de acrilato modificado con amina a partir de los siguientes ingredientes:

<u>Ingrediente</u>	<u>Peso en g</u>
<u>Carga 1</u>	
JEFFAMINE D2000 ¹	3490,5
2,6-di-terc-butil p-cresol	7,77
dilaurato de dibutil estaño	19,4
<u>Carga 2</u>	
Acrilato de butilo	437,9

La carga 1 se agregó a un matraz adecuado equipado con un agitador vertical, termopar, condensador, y entrada de aire. La carga se puso bajo una capa de N_2 . Empezando a una temperatura de 22°C , La Carga 2 se agregó a la mezcla de reacción durante 18 minutos. No se observó una exotermia. La temperatura de la reacción se aumentó hasta 70°C y se mantuvo durante 2,9 horas. El examen del espectro infrarrojo de la mezcla de reacción indicó la presencia de acrilato sin reaccionar (picos a 1621 , 1635 cm^{-1}). La temperatura de la mezcla de reacción se aumentó hasta 90°C y se mantuvo durante 8,8 horas. En este punto, el espectro infrarrojo de la mezcla indicó que el acrilato se había consumido. Se encontró que el material resultante tenía un contenido en sólidos medidos (110°C , 1 h) de 95,4 por ciento, una viscosidad G en la escala de Gardner-Holt, un contenido de amina total de 0,884 meq/g, un contenido de amina primaria de 0,155 meq/g, un contenido de amina secundaria de 0,702 meq/g, un contenido de amina terciaria de 0,022 meq/g, un M_w de 2180, un M_n de 769, y un M_z de 2993 determinado mediante cromatografía de permeación en gel frente a un patrón de poliestireno.

¹ Polioxialquilenamina difuncional con un peso molecular aproximado de 2000, comercializada por Huntsman Corporation.

Ejemplo M

Se preparó un agente de endurecimiento de amina modificada con un grupo amino secundario no de aspartato a partir de los siguientes ingredientes:

<u>Ingrediente</u>	<u>Peso en g</u>
<u>Carga 1</u>	
Dipropilentriamina	2292,5
2,6-di-terc-butil p-cresol	10,5
<u>Carga 2</u>	
Maleato de dietilo	5779,2

La carga 1 se agregó a un matraz adecuado equipado con un agitador vertical, termopar, condensador, y entrada de N_2 . La carga se puso bajo una capa de N_2 . Empezando a una temperatura de 22°C , la Carga 2 se agregó al matraz durante un periodo de 6 horas. Se observó una exotermia durante la adición. Se observó una temperatura máxima de 49°C durante la adición de esta carga. A una temperatura de 48°C (3,75 horas en la carga) se aplicó enfriamiento al reactor en forma de una corriente de aire. A una temperatura de 49°C (4,5 horas en la carga) se aplicó al reactor un baño de hielo. Al finalizar la carga, la temperatura de la mezcla de reacción fue de 41°C . La mezcla de reacción se calentó hasta una temperatura de 50°C con una fuente de calor exterior y se mantuvo a esta temperatura durante 3,6 horas. El examen del espectro infrarrojo de la mezcla de reacción indicó el consumo del maleato de dietilo (desaparición del pico a 1646 cm^{-1}). Se encontró que el material resultante tenía un contenido en sólidos medidos (110°C , 1 h) de 97,4 por ciento, una viscosidad E en la escala de Gardner-Holt, una densidad de 8,93 lb/gal ($979,01\text{ kg/m}^3$) un contenido de amina total de 6,303 meq/g, un contenido de amina primaria residual de 0,298 meq/g, un contenido de amina secundaria de 6,011 meq/g, un contenido de amina terciaria de 0,044 meq/g, y un M_w de 248 y un M_n de 178 determinado mediante cromatografía de permeación en gel frente a un patrón de poliestireno.

Ejemplo 1

Se preparó una fórmula lado "A" funcionalizada con isocianato a partir de los siguientes ingredientes:

<u>Ingredientes</u>	<u>% en peso</u>
TERATHANE 650 ²	21,0
1,2-butanodiol	1,2
Neopentilglicol	1,2
Isoforona diisocianato	27,1
DESMODUR N 3400 ³	49,4

² Politetrametileno éter de glicol, disponible de Invista.
³ Resina de poliisocianato alifática basada en hexametileno diisocianato, comercializada por Bayer Corporation.

5 TERATHANE 650, neopentilglicol, 1,2-butanodiol y una cantidad catalítica de dilaurato de dibutil estaño (0,013% en peso de los tres glicoles) se introdujeron en un reactor adecuado bajo nitrógeno. Se agregó al reactor isoforona diisocianato durante 105 minutos en un intervalo de temperatura de 36-37° C. Durante un periodo de 50 minutos, la temperatura de la mezcla aumento hasta 52° C. Durante un periodo de 60 minutos, la temperatura de la mezcla aumento hasta un máximo de 125° C. Tras 60 minutos más, se encontró que el peso equivalente del prepolímero resultante era según lo especificado. El prepolímero resultante se enfrió a 71° C y se vertió sobre un 87,9% del
 10 DESMODUR N3400 y se agitó durante 30 minutos. El DESMODUR N 3400 restante se añadió para ajustar un peso equivalente final de isocianato de 264,9.

Ejemplos 2-4

Se prepararon moliendas de pigmentos según las fórmulas de la Tabla 1.

Tabla 1.

Ingrediente	Peso en g		
	Ejemplo 2	Ejemplo 3	Ejemplo 4
Acrilato / aspartatoamina	367,0	444,0	
Agente de endurecimiento del Ejemplo A			
JEFFAMINE D2000 / aducto de butil acrilato del Ejemplo L		168,0	
JEFFAMINE T3000 ⁴			436,9
CLEARLINK 1000 ⁵	406,2		
JEFFLINK 754 ⁶			339,1
DESMOPHEN NH 1420 ⁷		120,0	
TINUVIN 292 ⁸	13,5	12,0	13,0
VULCAN XC72 ⁹	16,2	14,4	15,7
BENTONE 34 ¹⁰	47,0	41,6	45,3

⁴ Polioxialquiletriamina de aproximadamente 3000 MW, disponible de Huntsman Corporation.
⁵ Diamina secundaria cicloalifática, disponible de Dorf Ketal Chemicals, LLC.
⁶ Amina secundaria alifática, disponible de Huntsman Corporation.
⁷ Ester aspártico de amina, disponible de Bayer Corporation.
⁸ Estabilizante ligero de amina impedida, disponible de Ciba Speciality Chemicals Corporation.
⁹ Pigmento negro de carbón, disponible de Cabot Corporation.
¹⁰ Aditivo reológico de organoarcilla, disponible de Elementis Specialities, Inc.

15

En cada ejemplo, los ingredientes se combinaron y se introdujeron en un molino de perlas Modelo M250 (Eiger

Machinery, Inc.) con 188 ml de perlas Zirconox de 1,0 mm (Jyoti Ceramic Industries Pvt. Ltd.) y se molieron con una velocidad de molienda de 3500 rpm. Se consideró la molienda como completa cuando el tamaño de partículas fue de 7,5 Hegman tras arrastre por un tamiz patrón de finura de molienda.

Ejemplos 5-8

5 Se prepararon las siguientes formulaciones "lado B" según se indica en la Tabla 2:

Tabla 2

Ingredientes	Peso en g			
	Ejemplo 5	Ejemplo 6	Ejemplo 7	Ejemplo 8
Composición de pigmento molida del Ejemplo 2	62,77	62,77		
Composición de pigmento molida del Ejemplo 3			100,01	
Composición de pigmento molida del Ejemplo 4				156,41
Aspartato oligomérico / endurecedor de acrilato de amina del Ejemplo B			22,5	
Agente de endurecimiento de acrilato de amina del Ejemplo B				72,19
JEFFAMINE D2000	26,48			
JEFFAMINE T3000				9,60
JEFFAMINE D2000 / Aducto de acrilato de butilo del Ejemplo L		26,48	1,50	
Dipropilendiamina / Aducto de dietil maleato del Ejemplo M	10	10	9,87	
JEFFLINK 754			15,0	
Dilaurato de dibutil estaño	0,75	0,75	1,13	1,8

10 Las formulaciones lado B de la Tabla 2 anterior y la formulación lado A del Ejemplo 1 se introdujeron en recipientes separados y se calentaron a 140°F (60° C) en un horno durante 4-6 h antes de la pulverización. Las composiciones de revestimiento de poliurea mezclando una relación en volumen 1:1 de los componentes lado A a cada uno de los componentes lado B en un dispositivo aplicador de tubo con mezcla estática comercializado por Cammda Corporation. Las composiciones de revestimiento se aplicaron a paneles de acero laminado en frío con un cebador de electrodeposición y un revestimiento transparente de epóxido ácido (APR 26241 disponible de ACT Laboratories, Inc.). Se determinaron los tiempos de adhesión tocando periódicamente el panel con una mano enguantada como se ha descrito anteriormente y se consideró exento de adhesión cuando el guante dejaba de quedarse pegado a los revestimientos.

15 Los valores de dureza se determinaron introduciendo los componentes lado A y lado B en una jeringa de doble pistón equipada con un tubo de mezcla estática y un "aplicador neumático" (PC Cox Limited) e inyectando los componentes en una relación 1:1 usando un molde para formar un "disco" redondo de aproximadamente 6 cm de diámetro y 0,2 cm de espesor. Se midió la dureza del disco revestido con poliurea a temperatura ambiente en una escala Shore D con un durómetro digital tipo pluma Modelo 212 (Pacific Transducer Corp.) 1 día después de la aplicación. A continuación los discos se introdujeron en una "cámara caliente" a 140°F (60° C) durante 1 día y la dureza Shore D del revestimiento se midió con el disco en la cámara caliente para evitar el enfriamiento. Los discos se retiraron de la cámara caliente y se llevaron a temperatura ambiente y se volvió a medir la dureza a temperatura ambiente 1 día después.

20 Se calculó la relación de equivalentes de isocianato a amina se calculó y dio 1,059 para la formulación de poliurea que comprende el componente lado B del Ejemplo 5, 1,072 para la formulación de poliurea que comprende el componente lado B del Ejemplo 6, 1,092 para la formulación de poliurea que comprende el componente lado B del Ejemplo 7, y 1,082 para la formulación de poliurea que comprende el componente lado B del Ejemplo 8.

Se determinaron las siguientes propiedades de los revestimientos de poliurea:

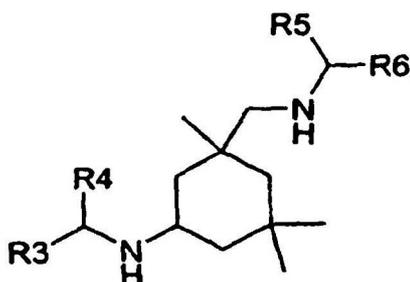
30 Tabla 3

	Ej 5	Ej 6	Ej. 7	Ej.8
Tiempo exento de adhesión (s)	28	31	44	15
Dureza (Shore D) 1 día tras endurecimiento, temperatura ambiente	72	68	64	66
Dureza (Shore D) tras 1 día a 140°F (60° C)	35	35	28	34
Dureza (Shore D) 1 día a temperatura ambiente tras 140°F (60° C)	68	66	70	66

REIVINDICACIONES

- 1.- Un agente de endurecimiento de amina (met)acrilato/aspartato que comprende el producto de reacción de
- a) una poliamina,
- b) un dialquil maleato y/o un dialquil fumarato, y
- 5 c) un (met)acrilato
- 2.- El agente de endurecimiento de amina de la Reivindicación 1, en el que el dialquil maleato y/o el dialquil fumarato comprenden dietil maleato o dibutil maleato y, en el que el dialquil maleato y/o el dialquil fumarato comprenden preferiblemente grupos hidroxilos.
- 3.- El agente de endurecimiento de amina de la Reivindicación 1, en la que el (met)acrilato comprende acrilato de etilo, acrilato de butilo, diacrilato de 1,6-hexanodiol, y/o metacrilato de metilo.
- 10 4.- El agente de endurecimiento de amina de la Reivindicación 1, en el que la poliamina comprende isoforona diamina, 2,2'-dimetil-4,4'-metilénbisciclohexilamina o una poliéter diamina.
- 5.- El agente de endurecimiento de amina de la Reivindicación 1, en el que la relación equivalente de poliamina:dialquil maleato y/o dialquil fumarato está entre 1:0,1 y 1:0,3 y la relación equivalente de poliamina:(met)acrilato es de 1:0,9 a 1:0,7.
- 15 6.- El agente de endurecimiento de amina de la Reivindicación 1, en el que el producto de reacción no comprende un oligoéster insaturado preparado mediante (trans)esterificación de un dialquil maleato o dialquil fumarato con un diol, triol, o tetraol o un oligoéster insaturado preparado mediante esterificación directa de ácido maleico o fumárico con un diol, triol, o tetraol.
- 20 7.- Un procedimiento para preparar un agente de endurecimiento de amina (met)acrilato/aspartato que comprende hacer reaccionar
- a) una poliamina
- b) un dialquil maleato y/o un dialquil fumarato, y
- c) un (met)acrilato
- 25 8.- El procedimiento de la Reivindicación 7, en el que
- en primer lugar se hace reaccionar la poliamina con un dialquil maleato y/o un dialquil fumarato y a continuación con un (met)acrilato,
- en primer lugar se hace reaccionar la poliamina con un (met)acrilato, y a continuación con un dialquil maleato y/o un dialquil fumarato, o
- 30 - se hace reaccionar la amina simultáneamente con un dialquil maleato y/o un dialquil fumarato y un (met)acrilato.
- 9.- Una poliurea que comprende el producto de reacción de un agente de endurecimiento de amina (met)acrilato/aspartato de cualquiera de la Reivindicación 1 o 6 y un isocianato.
- 10.- La poliurea de la Reivindicación 9, en la que el isocianato comprende un prepolímero, en el que preferiblemente el prepolímero de isocianato comprende isocianato y poliéter polioliol o el prepolímero de isocianato comprende isocianato y una poliéter amina
- 35 11.- La poliurea de la Reivindicación 9, que comprende además una o más aminas adicionales, en la que las aminas adicionales comprenden preferiblemente
- a. una diamina de estructura

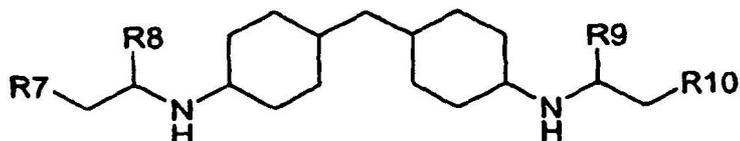
5



en la que R3 – R6 son independientemente alquilo C1-C10;

b. una diamina de estructura

10



en la que R7 – R10 son independientemente alquilo C1-C10;

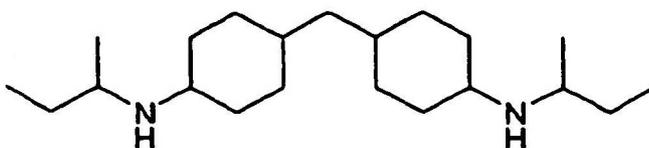
c. una polioxialquilendiamina y/o una polioxialquilentriamina que comprende grupos amino primarios y/o secundario:

d. un éster aspártico funcionalizado con diamina sin otra funcionalidad que sea reactiva con isocianato; y/o

15

e. un producto de reacción de dipropileno triamina con dietil maleato y/o dibutil maleato;

preferiblemente, la amina adicional comprende



20

y la poliurea tiene una dureza D de Shore de al menos 30 cuando se mide a 60°C (140°F).

12.- La poliurea de la Reivindicación 9, en la que la relación de equivalentes de grupos isocianato a equivalentes de grupos amina es mayor que la que se puede aplicar el isocianato y la amina a un sustrato a una relación volumétrica de mezcla de 1:1.

13.- Una composición de revestimiento que comprende la poliurea de cualquiera de las Reivindicaciones 9 o 11.

25

14.- Un sustrato revestido al menos en parte con la composición de revestimiento de la Reivindicación 13, en el que el sustrato comprende preferiblemente

- al menos una porción de un vehículo en la que el vehículo es preferiblemente un camión y la porción del vehículo comprende una plataforma del camión, en la que la plataforma del camión se ha revestido preferiblemente al menos en parte con un revestimiento transparente que tiene una baja funcionalidad superficial tras el endurecimiento antes de la aplicación de la poliurea, o

30

- al menos una porción de una estructura de edificación

15.- La composición de revestimiento de la Reivindicación 13 en tanto dependa de la reivindicación 11, en la que el índice de reacción de amina a isocianato es de 1,01 a 1,5:1, y el índice se calcula en base al total de equivalentes de un agente de endurecimiento de amina y una o más aminas adicionales.