

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 526 965**

51 Int. Cl.:

C08G 18/10 (2006.01)

C08G 18/38 (2006.01)

C08G 18/50 (2006.01)

C08G 18/72 (2006.01)

C09D 175/02 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **15.05.2009 E 09751228 (9)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **08.10.2014 EP 2283054**

54 Título: **Composiciones de revestimiento que comprenden poliurea y un poliol que contiene fósforo**

30 Prioridad:

19.05.2008 US 122980

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

19.01.2015

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**BARANCYK, STEVEN V.;
SENKFOR, HOWARD L.;
SINGER, DEBRA L.;
FURAR, JOHN M.;
ZALICH, MICHAEL A. y
HOCKSWENDER, THOMAS R.**

74 Agente/Representante:

VALLEJO LÓPEZ, Juan Pedro

ES 2 526 965 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

Composiciones de revestimiento que comprenden poliurea y un poliol que contiene fósforo

5 Campo de la invención

La presente invención se refiere a una composición revestimiento que comprende poliurea o poliurea y poliuretano.

Antecedentes

10 Las composiciones de revestimiento se usan en una gran diversidad de industrias. Tales industrias pueden incluir, pero no se limitan a, vehículos terrestres tales como automóviles, camiones, vehículos de utilidad deportiva, motocicletas; embarcaciones tales como barcas, barcos y submarinos; aeronaves tales como aviones y helicópteros, industrial tal como equipo y estructuras comerciales incluyendo muros y tejados; construcción tal como vehículos y
15 estructuras de construcción incluyendo muros y tejados, militar tal como vehículos militares, por ejemplo tanques y carros blindados, y estructuras militares incluyendo muros y tejados, por ejemplo, estuches de municiones y alojamientos de baterías; y similares. En estas industrias, los revestimientos sirven para diversos fines tales como proteger diversos componentes frente a desperfectos debidos a la corrosión, abrasión, impacto, productos químicos, luz ultravioleta, llama y calor, y otras exposiciones ambientales así como impartir propiedades de atenuación frente a
20 balas y explosiones a los componentes sobre los que se depositan. Por lo tanto, se han dedicado esfuerzos considerables para desarrollar composiciones de revestimiento con propiedades mejoradas.

El documento de Patente US A 3.274.139 se refiere a compuestos de fósforo de alto peso molecular que son adecuados para reaccionar con poliisocianatos orgánicos y preparar plásticos de poliuretano. Los compuestos de
25 hidroxil fósforo se obtienen por reacción de N-hidroxi alquil aril aminas secundarias con un haluro de fósforo en presencia de un agente de unión ácido en una primera etapa y posteriormente por reacción del producto de la primera etapa con un óxido de etileno.

Sumario de la invención

30 La presente invención se refiere a una composición de revestimiento de dos componentes (2K) que comprende:

(a) un primer componente que comprende isocianato, en el que dicho isocianato comprende un prepolímero isocianato funcional formado a partir de una mezcla de reacción que comprende un isocianato y un material que
35 comprende un poliol que contiene fósforo, en el que la proporción de los equivalentes de los grupos isocianato con respecto a los equivalentes de los grupos hidroxilo es mayor que 1 y el poliol que contiene fósforo es:

i) el producto de reacción de un poliol inicial que contiene fósforo seleccionado entre polifosfato polioles, polifosfito polioles, y polifosfonato polioles y las mezclas de los mismos y un compuesto de funcionalidad
40 epoxi; o
ii) el producto de reacción de un ácido que contiene fósforo, un compuesto de funcionalidad epoxi y, opcionalmente, un poliol inicial que contiene fósforo; y

(b) un segundo componente que comprende una poliamida, mediante lo cual el primer y segundo componente se
45 mantienen separados y forman una poliurea después de mezclarse.

La presente invención también se refiere a un artículo parcialmente revestido con tal composición de revestimiento así como a un método para aplicar tal composición de revestimiento sobre el artículo.

50 La presente invención también se refiere al uso de un material que comprende un poliol que contiene fósforo, en el que el poliol que contiene fósforo es:

i) el producto de reacción de un poliol inicial que contiene fósforo seleccionado entre polifosfato polioles, polifosfito polioles, y polifosfonato polioles y las mezclas de los mismos y un compuesto de funcionalidad epoxi; o
55 ii) el producto de reacción de un ácido que contiene fósforo, un compuesto de funcionalidad epoxi y, opcionalmente, un poliol inicial que contiene fósforo; y

como material retardante de llama en tal composición de revestimiento.

60 Descripción detallada de la invención

Plural incluye singular y viceversa. "Que incluye" y los términos y expresiones similares son indefinidos; es decir, significan "que incluye pero no se limita a". Por ejemplo, aunque la invención se ha descrito en el presente documento incluyendo las reivindicaciones en términos de "una" poliurea, "un" poliuretano, "un" isocianato, "una"
65 amina, "un" poliol, "un" politol, "un" prepolímero, "un" catalizador, y similares, se pueden usar mezclas de la totalidad de tales términos. Además, como se usa en el presente documento, el término "polímero" pretende referirse a

prepolímeros, oligómeros y tanto homopolímeros como copolímeros; el prefijo "poli" se refiere a dos o más.

La presente invención se refiere a una composición de revestimiento que comprende poliurea formada a partir de una mezcla de reacción que comprende un primer componente que comprende un isocianato ("componente de isocianato"), y un segundo componente que comprende una amina ("componente de amina"); y opcionalmente poliuretano.

El componente de isocianato comprende un prepolímero isocianato funcional formado a partir de una mezcla de reacción que comprende isocianato y un polioli que contiene fósforo. En ciertas realizaciones, el componente de isocianato también comprende un isocianato (isocianato no prepolímero o isocianato adicional) que no se usa para formar el prepolímero isocianato funcional. Se debería observar que el isocianato no prepolímero puede ser igual o diferente que el isocianato usado para formar el prepolímero isocianato funcional. También se debería observar que, en ciertas realizaciones, los prepolímeros isocianato funcional pueden ser básicamente compatibles con el isocianato no prepolímero. Como se usa en el presente documento, "básicamente compatible" significa la capacidad de un material para formar una mezcla con otros materiales que es y permanecerá básicamente homogénea a lo largo del tiempo.

El componente de amina se puede denominar en el presente documento "agente de curado" debido a que reacciona con, o cura, el isocianato para formar una poliurea. En ciertas realizaciones, la proporción de los equivalentes de los grupos isocianato con respecto a los equivalentes de los grupos amina es mayor de 1 y el componente de isocianato y el componente de amina se pueden aplicar a un sustrato con una proporción de mezcla en volumen de 1:1.

Como se usa en el presente documento, el término "isocianato" incluye compuestos sin bloquear capaces de formar un enlace covalente con un grupo reactivo tal como un grupo funcional hidroxilo, tiol o amina. Por lo tanto, el isocianato se puede denominar "isocianato libre", lo que entenderán los expertos en la materia. En ciertas realizaciones, el isocianato de la presente invención puede ser monofuncional (conteniendo un grupo funcional isocianato (NCO)) o el isocianato usado en la presente invención puede ser polifuncional (conteniendo dos o más grupos funcionales isocianato (NCO)).

Los isocianatos adecuados para su uso en la presente invención son numerosos y pueden variar ampliamente. Tales isocianatos pueden incluir los que se conocen en la técnica. Ejemplos no limitantes de isocianatos adecuados pueden incluir isocianatos monoméricos y/o poliméricos. Los isocianatos se pueden seleccionar entre monómeros, prepolímeros, oligómeros, o las mezclas de los mismos. En una realización, el isocianato puede ser C₂-C₂₀ lineal, ramificado, cíclico, aromático, o las mezclas de los mismos.

Isocianatos adecuados para su uso en la presente invención pueden incluir, pero no se limitan a, diisocianato de isofozona (IPDI), que es isocianato de 3,3,5-trimetil-5-isocianatometil-ciclohexilo; materiales hidrogenados tales como diisocianato de ciclohexileno, diisocianato de 4,4'-metilendiciclohexilo (H₁₂MDI); diisocianatos de aralquilo mixtos tales como diisocianatos de tetrametilxililo, OCN-C(CH₃)₂-C₆H₄C(CH₃)₂-NCO; isocianatos de polimetileno 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 las mezclas de los mismos.

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

En ciertas realizaciones, se puede usar monómero de isocianato. Se cree que el uso de un monómero de isocianato (es decir, el monómero residual libre de la preparación del prepolímero) puede disminuir la viscosidad de la composición de poliurea mejorando de ese modo su fluidez, y puede proporcionar una adhesión mejorada del revestimiento de poliurea a un revestimiento aplicado previamente y/o a un sustrato sin revestir. En realizaciones 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 isocianato.

En ciertas realizaciones de la presente invención, el isocianato puede incluir isocianato oligomérico tal como, pero no limitado a, dímeros tales como la uretdiona de diisocianato de hexametileno, trímeros tales como el biuret y el isocianurato de 1,6-hexanodiisocianato y el isocianurato de diisocianato de isofozona, alofonatos y oligómeros poliméricos. También se pueden usar isocianatos modificados, que incluyen, pero no se limitan a, carbodiimidias y uretona-iminas, y las mezclas de los mismos. Materiales adecuados incluyen, sin limitación, los disponibles con la denominación DESMODUR de Bayer Corporation de Pittsburgh, PA e incluyen DESMODUR N 3200, DESMODUR N 3300, DESMODUR N 3400, DESMO-DUR XP 2410 y DESMODUR XP 2580.

Como se usa en el presente documento, "prepolímero" significa un isocianato que se ha hecho reaccionar previamente con el polioli. Como se usa en el presente documento, "prepolímero isocianato funcional" significa un

prepolímero que tiene al menos un grupo funcional isocianato (NCO). De acuerdo con la presente invención, un prepolímero isocianato funcional comprende isocianato que se ha hecho reaccionar previamente con un material que comprende un poliol que contiene fósforo en el que la proporción de los equivalentes de los grupos isocianato (NCO) con respecto a los equivalentes de los grupos hidroxilo (OH) es mayor de 1. Isocianatos adecuados incluyen los que se han desvelado previamente en el presente documento. En ciertas realizaciones, los polioles que contienen fósforo pueden comprender dos o más grupos hidroxilo.

En ciertas realizaciones, el poliol que contienen fósforo es el producto de reacción de un poliol inicial que contienen fósforo con un compuesto de funcionalidad epoxi. Los expertos en la materia reconocerán que el producto de reacción de un poliol con un compuesto de funcionalidad epoxi también será un poliol. El poliol inicial que contiene fósforo se selecciona entre polifosfato polioles, polifosfito polioles, polifosfonato polioles, y combinaciones de los mismos. Se debería observar que el contenido de fósforo (es decir, inorgánico) de numerosos polioles pueden hacerlos, o los productos de reacción que los comprenden, básicamente incompatible con materiales orgánicos, tales como los isocianatos no prepolímeros, útiles en el "primer componente" en la presente invención. Como se usa en el presente documento, la expresión "básicamente incompatible" significa la incapacidad de un material para formar una mezcla con otros materiales. Por lo tanto, la mezcla permanecerá básicamente heterogénea a lo largo del tiempo. El aumento del contenido orgánico del poliol inicial de fósforo mediante modificación con otro compuesto, tal como un compuesto de funcionalidad epoxi, puede mejorar la compatibilidad del poliol inicial de fósforo con los materiales orgánicos, tales como el isocianato no prepolímero, mientras mantiene las propiedades retardantes de llama del poliol inicial de fósforo. Se puede utilizar cualquier compuesto de funcionalidad epoxi conocido en la técnica en la presente invención. Compuestos de funcionalidad epoxies adecuados incluyen, sin limitación, óxido de etileno, óxido de propileno, 1,2-epoxibutano, butil diglicidil éter, y CARDURA E-10P (éster de glicidilo del ácido neodecanoico de Resolution Performance Products LLC). En ciertas realizaciones, el poliol que contiene fósforo comprende el producto de reacción de EXOLIT OP 550 (LV) y CARDURA E-10P.

En ciertas realizaciones, el poliol que contienen fósforo es el producto de reacción de un ácido que contiene fósforo y un compuesto de funcionalidad epoxi. Se puede usar cualquier ácido que contiene fósforo conocido en la técnica en la presente invención. Ácidos que contienen fósforo adecuados incluyen, sin limitación, ácido fenil fosfónico, ácido metil fosfónico, ácido etil fosfónico, ácido propil fosfónico, ácido butil fosfónico, o combinaciones de los mismos. En ciertas realizaciones, el ácido que contiene fósforo comprende funcionalidad orgánica, tal como grupos alquilo, alilo, y alquilarilo, por razones de compatibilidad con materiales orgánicos como se ha descrito en el párrafo precedente. En ciertas realizaciones, el ácido que contiene fósforo comprende ácido fenil fosfónico, y el compuesto de funcionalidad epoxi comprende óxido de propileno. En ciertas realizaciones, el ácido que contiene fósforo comprende ácido fenil fosfónico y el epoxi comprende CARDURA E-10P.

En ciertas realizaciones, el poliol que contiene fósforo es el producto de reacción de un ácido que contiene fósforo y un compuesto de funcionalidad epoxi, y en el que la reacción se lleva a cabo en presencia de un poliol inicial que contiene fósforo. En ciertas realizaciones, el poliol que contiene fósforo puede ser el producto de reacción de un ácido que contiene fósforo, un compuesto de funcionalidad epoxi y, opcionalmente, un poliol inicial que contiene fósforo. Por ejemplo, en ciertas realizaciones, el ácido que contiene fósforo comprende ácido fenil fosfónico, el epoxi comprende óxido de propileno, y el poliol que contiene fósforo comprende EXOLIT OP 550 (LV). En otra realización particular, el ácido que contiene fósforo comprende ácido fenil fosfónico, el epóxido comprende CARDURA E-10P, y el primer poliol que contiene fósforo comprende EXOLIT OP 550 (LV).

La composición de revestimiento de poliurea, que puede exhibir resistencia a la llama y/o térmica mejoradas, comprende el prepolímero de isocianato que contiene fósforo. Como se usa en el presente documento, las expresiones "retardante de llama", "resistente a la llama", "retardante térmico" y "resistente térmico", y similares, se refieren a la capacidad para soportar la llama o el calor sin arder. Como se usa en el presente documento, las expresiones "resistencia a la llama mejorada" y "resistencia térmica mejorada" significan cualquier grado de resistencia a la llama o resistencia térmica mejorada, respectivamente, que demuestra una composición de revestimiento con material retardante de llama en comparación con una composición de revestimiento sin material retardante de llama.

El prepolímero isocianato funcional puede comprender además un poliol, y/o un politol, y/o una poliamina adicionales. Los polioles adecuados son numerosos y pueden variar ampliamente. Tales polioles incluyen los que se conocen en la técnica. Ejemplos no limitantes de polioles adecuados pueden incluir, pero no se limitan a, poliéter polioles, poliéster polioles, poliurea polioles (por ejemplo, el producto de reacción de Michael de una poliurea amino funcional con un (met)acrilato hidroxil funcional), policaprolactona polioles, policarbonato polioles, poliuretano polioles, alcoholes polivinílicos, polímeros de adición de monómeros insaturados con grupos hidroxilo laterales tales como los que contienen (met)acrilatos hidroxil funcionales, alcoholes alílicos y las mezclas de los mismos. Los ejemplos no limitantes pueden incluir, pero no se limitan a, dioles tales como 1,2-butanodiol, glicoles tales como neopentilglicol y las mezclas de los mismos. Ejemplos adicionales incluyen materiales disponibles en el mercado tales como TERATHANE 650 de Invista Corporation. En ciertas realizaciones, en las que el prepolímero isocianato funcional comprende un poliol adicional, la proporción de los equivalentes de los grupos isocianato (NCO) con respecto a los equivalentes de los grupos hidroxilo (OH) es mayor de 1.

"Politioi" se refiere a un compuesto tal que tiene más de un grupo SH, tal como un ditiol o un tiol de funcionalidad superior. Los politioles adecuados son numerosos y pueden variar ampliamente. Tales politioles pueden incluir los que se conocen en la técnica. Ejemplos no limitantes de politioles adecuados pueden incluir, pero no se limitan a, trimercaptoacetato de trimetilolpropano, tetramercaptoacetato de pentaeritritol, tris(β -tiopropionato) de trimetilolpropano y tetraquis(β -tiopropionato) de pentaeritritol, tioplast G4 y G44 (disponibles en Akzo Nobel), 3,6-dioxa-1,8-octanoditiol (disponible en Sigma-Aldrich), o las mezclas de los mismos. En ciertas realizaciones, en las que el prepolímero isocianato funcional comprende un politiol, la proporción de los equivalentes de los grupos isocianato (NCO) con respecto a los equivalentes de los grupos tiol (SH) es mayor de 1.

Las poliaminas adecuadas son numerosas y pueden variar ampliamente. Tales poliaminas pueden incluir las que se conocen en la técnica. Ejemplos no limitantes de poliaminas adecuadas pueden incluir, pero no se limitan a, aminas primarias y secundarias, y las mezclas de las mismas, tales como cualquiera de las que se enumeran en el presente documento. También se pueden usar poliureas terminadas en amina. Las aminas que comprenden funcionalidad amina terciaria se pueden usar con la condición de que la amina comprenda además al menos dos grupos amino primario y/o secundario. En ciertas realizaciones, en las que el prepolímero isocianato funcional comprende una poliamina, la proporción de los equivalentes de los grupos isocianato (NCO) con respecto a los equivalentes de los grupos amina (NH) es mayor de 1.

Como se ha indicado anteriormente, la poliurea de las presentes composiciones se forma a partir de una mezcla de reacción que comprende un componente de isocianato y un componente de amina.

Las aminas adecuadas para su uso en la presente invención son numerosas y pueden variar ampliamente. Tales aminas pueden incluir las que se conocen en la técnica tales como aminas primarias y secundarias, y las mezclas de las mismas. En ciertas realizaciones, la amina puede incluir monoaminas, o poliaminas que tengan al menos dos grupos funcionales tales como aminas difuncionales, trifuncionales, o de funcionalidad superior; y las mezclas de las mismas. En otras realizaciones, la amina puede ser aromática o alifática tal como cicloalifática, o mezclas de las mismas. Ejemplos no limitantes de monoaminas adecuadas pueden incluir poliaminas alifáticas tales como, pero no limitadas a, etilamina, propilaminas isoméricas, butilaminas, pentilaminas, hexilaminas, ciclohexilamina, y bencilamina. Poliaminas primarias adecuadas incluyen, pero no se limitan a, etilendiamina, 1,2-diaminopropano, 1,4-diaminobutano, 1,3-diaminopentano (DYTEK EP, Invista), 1,6-diaminohexano, 2-metil-1,5-pentanodiamina (DYTEK A, Invista), 2,5-diamino-2,5-dimetilhexano, 2,2,4- y/o 2,4,4-trimetil-1,6-diamino-hexano, 1,11-diaminoundecano, 1,12-diaminododecano, 1,3- y/o 1,4-ciclohexanodiamina, 1-amino-3,3,5-trimetil-5-aminometil-ciclohexano, 2,4- y/o 2,6-hexahidrotoluidinodiamina, 2,4'-diaminodiclohexilmetano, 4,4'-diaminodiclohexilmetano (PACM-20, Air Products) y 3,3'-dialquil-4,4'-diaminodiclohexilmetanos (tal como 3,3'-dimetil-4,4'-di-aminodiclohexilmetano (DIMETHYL DICYKAN o LAROMIN C260, BASF; ANCAMINE 2049, Air Products) y 3,3'-di-4,4'-diaminodiclohexilmetano), 2,4- y/o 2,6-diaminotolueno, 3,5-dietiltolueno-2,4-diamina, 3,5-dietiltolueno-2,6-diamina, 3,5-dimetiltio-2,4-toluenodiamina, 3,5-dimetiltio-2,4-toluenodiamina, 2,4'- y/o 4,4'-diaminodifenilmetano, dipropilentriamina, bishexametilentriamina, o las combinaciones de las mismas. También son adecuadas las polioxialquilenaminas. Las polioxialquilenaminas comprenden dos o más grupos amino primario o secundario unidos a una cadena principal, derivada, por ejemplo, de óxido de propileno, óxido de etileno, óxido de butileno o una mezcla de los mismos. Ejemplos de tales aminas incluyen las disponibles con la denominación 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). Tales aminas tienen un peso molecular aproximado que varía de 200 a 7500.

También se pueden usar diaminas cicloalifáticas secundarias en la presente invención. Las diaminas cicloalifáticas adecuadas incluyen, sin limitación, JEFFLINK 754 (Huntsman Corporation), CLEARLINK 1000 (Dorf-Ketal Chemicals, LLC), y aminas éster aspártico funcionales, tales como las disponibles con el nombre comercial DESMOPHEN tales como DESMOPHEN NH1220, DESMOPHEN NH 1420, y DESMOPHEN NH 1520 (Bayer Materials Science LLC.). Otras aminas secundarias adecuadas que se pueden usar en la presente invención incluyen los productos de reacción de materiales que comprenden la funcionalidad amina primaria, tales como los que se describen en el presente documento, con acrilonitrilo. Por ejemplo, la amina secundaria puede ser el producto de reacción de 4,4'-diaminodiclohexilmetano y acrilonitrilo. Alternativamente, la amina secundaria puede ser el producto de reacción de isoforonadiamina y acrilonitrilo, tal como POLYCLEAR 136 (disponible en Hansen Group LLC).

Otras aminas que se pueden usar en la presente invención incluyen aductos de poliaminas primarias con mono o poliepoxis tales como el producto de reacción de isoforonadiamina con Cardura E-10P.

Las presentes composiciones de poliurea también pueden comprender una o más aminas tales como las que se describen en los documentos de Solicitud de Patente de Estados Unidos con números 11/611.979, 11/611.984, 11/611.988, 11/611.982, y 11/611.986.

En ciertas realizaciones, el componente de amina puede ser una mezcla de aminas primarias y secundarias en la que la amina primaria puede estar presente en una cantidad de un 20 a un 80 por ciento en peso o de un 20 a un 50 por ciento en peso, siendo el resto amina secundaria. En otras realizaciones, las aminas primarias presentes en la

composición pueden tener un peso molecular mayor de 200, y las aminas secundarias presentes pueden incluir una diamina que tiene un peso molecular de al menos 190, o de 210 a 230.

5 En ciertas realizaciones, el segundo componente de la composición, y/o la propia composición, están básicamente libres de funcionalidad amina primaria (grupos amina primaria sin reaccionar). "Básicamente libres de funcionalidad amina primaria", y las expresiones similares, significa que teóricamente no hay funcionalidad amina primaria pero que puede haber cierta cantidad de funcionalidad amina primaria presente que es puramente accidental, es decir, impurezas en aminas que por lo demás son aminas secundarias funcionales y/o trazas de funcionalidad amina primaria que no ha reaccionado.

10 En otra realización, el componente de amina puede incluir al menos una amina secundaria que puede estar presente en una cantidad de un 20 a un 80 por ciento en peso o de un 50 a un 80 por ciento en peso.

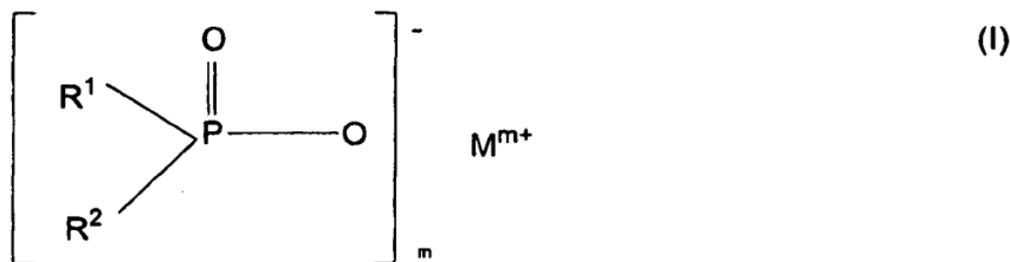
15 En otra realización, el componente de amina puede incluir una amina alifática. Se cree que la presencia de una amina alifática puede proporcionar un aumento de durabilidad. En esta realización, la amina se proporciona por lo general como un líquido que tiene una viscosidad relativamente baja, por ejemplo, menos de aproximadamente 100 mPa·s a 25 °C.

20 En ciertas realizaciones, la composición de revestimiento puede comprender un material resistente a la llama y/o térmico, tal como un material retardante de llama, además del prepolímero isocianato funcional que se describe en el presente documento. El material retardante de llama adicional se puede añadir al componente de isocianato y/o amina de la presente invención. Se puede usar cualquier material retardante de llama conocido en la técnica como el material retardante de llama adicional de la presente invención.

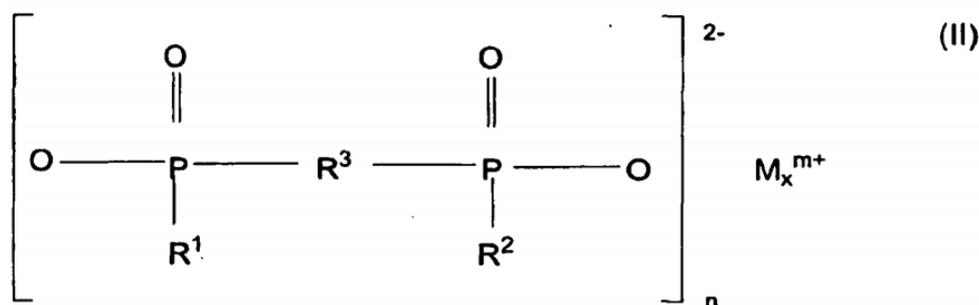
25 En ciertas realizaciones, se puede añadir un material retardante de llama que comprende grafito al componente de isocianato y/o amina de las composiciones de revestimiento de la presente invención. Se conocen en la técnica grafitos adecuados y pueden incluir grafitos naturales y sintéticos. Los ejemplos no limitantes que grafitos adecuados pueden incluir grafito expandible y/o grafito exfoliado. En ciertas realizaciones, se intercala grafito expandible en forma sólida o de polvo con un ácido tal como, pero no limitado a, ácidos orgánicos (por ejemplo, ácido acético) y
30 ácidos inorgánicos (por ejemplo, H₂SO₄ y HNO₃). Ejemplos no limitantes de tales grafitos incluyen grafitos disponibles en el mercado con los nombres comerciales NORD-MIN de Nano Technologies, Incorporated y NYAGRAPH, que incluye, pero no se limita a, NYAGRAPH 35, 251 y 351, de Nyacol, Incorporated. En ciertas realizaciones, si se añade el grafito al primer componente, el grafito puede ser básicamente compatible con los prepolímeros isocianato funcionales y el isocianato adicional.

35 Otros materiales retardantes de llama adecuados incluyen, sin limitación, los polímeros retardantes de llama que se desvelan en los documentos de Patente de Estados Unidos con números 6.015.510 (columna 4, línea 31 a columna 5, línea 41) y 5.998.503 (columna 4, línea 31 a columna 5, línea 41), fosfatos halogenados o fosfatos sin halógenos, sílice en polvo o ahumada, silicatos laminares, hidróxido de aluminio, retardantes de fuego bromados, fosfato de tris(2-cloropropilo), fosfato de tris(2,3-dibromopropilo), fosfato de tris(1,3-dicloropropilo), fosfato de diamonio, diversos compuestos aromáticos halogenados, óxido de antimonio, alúmina trihidratada, cloruro de polivinilo y similares, y las mezclas de los mismos. En ciertas realizaciones, el material retardante de llama es fosfato de tris(2-cloropropilo), que está disponible en Supresta con la denominación FYROL PCF. Cuando el retardante de llama es un líquido de baja viscosidad, también puede reducir la viscosidad del componente de isocianato y/o amina, aumentando la pulverizabilidad.

45 En ciertas realizaciones, el material retardante de llama puede incluir al menos una sal fosfínica de fórmula (I), y/o una sal difosfínica de fórmula (II), y/o polímeros de estas,



50



en las que R¹ y R² son idénticos o diferentes y son alquilo C₁-C₆, lineal o ramificado, y/o arilo; R³ es alquileo C₁-C₁₀, lineal o ramificado, o arileno, alquilarileno, o arilalquileo C₆-C₁₀; M es Mg, Ca, Al, Sb, Sn, Ge, Ti, Zn, Fe, Zr, Ce, Bi, Sr, Mn, Li, Na, K y/o un nitrógeno básico protonado; m es de 1 a 4; n es de 1 a 4; x es de 1 a 4, y también puede incluir al menos un componente sinérgico que contiene halógeno. El componente retardante de llama de esta realización se describe además en los documentos de Publicación de Patente de Estados Unidos con números 2005/0004277A1 y 2005/0004278A1, del párrafo [0025] al párrafo [0070] en ambas solicitudes.

En ciertas realizaciones, el retardante de llama adicional puede contener opcionalmente óxidos minerales tales como, pero no limitados a, borato de cinc, metaboratos de bario, borato de calcio y/o derivados de melamina tales como, pero no limitados a, cianurato de melamina, fosfatos de melamina, fosfatos de polimelamina, pirofosfatos de melamina, pirofosfatos de polimelamina, borato de melamina, otros derivados de melamina y similares, y las mezclas de los mismos.

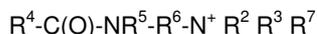
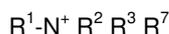
La cantidad del material retardante de llama adicional además del prepolímero isocianato funcional presente en la composición de revestimiento de la presente invención puede variar ampliamente. En ciertas realizaciones, el material retardante de llama adicional y el prepolímero isocianato funcional comprenden hasta un 35 por ciento en peso basado en el peso total de los reactivos en la composición de revestimiento.

En ciertas realizaciones, las composiciones de revestimiento usadas de acuerdo con la presente invención pueden incluir una mezcla de poliurea y poliuretano. Como se usa en el presente documento, "poliurea" incluye tanto poliurea como mezclas de poliurea y poliuretano. Los expertos en la materia entenderán que se puede formar poliuretano como producto secundario en las reacciones de acuerdo con la presente invención. En realizaciones alternativas, el poliuretano se puede formar *in situ* y/o se puede añadir a la mezcla de reacción; un ejemplo no limitante es un prepolímero isocianato funcional formado mediante la reacción de un poliol y un isocianato como se desvela en el presente documento. Un ejemplo no limitante de poliuretano formado *in situ* puede incluir el producto de reacción de isocianato y material hidroxil funcional. Ejemplos no limitantes de isocianatos adecuados pueden incluir los que se describen en el presente documento. Ejemplos no limitantes de material hidroxil funcional adecuado pueden incluir polioles tales como los que se describen en el presente documento. Otro ejemplo de poliuretano formado *in situ* puede incluir el producto de reacción de un prepolímero hidroxil funcional y material isocianato funcional. Ejemplos adecuados de estos reactivos pueden incluir los que se describen en el presente documento. La composición de revestimiento de la presente invención se puede formular y aplicar usando diversas técnicas conocidas en la técnica.

Las composiciones de revestimiento de poliurea de la presente invención pueden incluir opcionalmente materiales convencionales en la técnica tales como, pero sin limitarse a, cargas, fibra de vidrio, estabilizantes, espesantes, promotores de adhesión, catalizadores, colorantes, antioxidantes, adsorbentes UV, estabilizantes de luz de amina impedida, modificadores de la reología, aditivos de flujo, agentes antiestáticos y otros modificadores de rendimiento o propiedades que se conocen en la técnica de los revestimientos de superficie, y las mezclas de los mismos. En realizaciones alternativas, tales materiales se pueden combinar con el isocianato, la amina, o ambos. En una realización más, al menos uno de estos materiales se añade a la amina antes de la reacción con el isocianato.

En otra realización, la composición comprende además una carga tal como, pero sin limitarse a, arcilla, sílice o las mezclas de las mismas. En una realización más, la carga se añade a la amina. Se ha descubierto que tal composición de revestimiento tiene mejor adhesión a un sustrato metálico que una composición de revestimiento similar sin arcilla o sílice (como se determina de acuerdo con el método de ensayo según la norma ASTM D 1876, sin el uso de un dispositivo de fijación).

La arcilla se puede seleccionar entre cualquiera de diversas arcillas conocidas en la técnica que incluyen arcillas de montmorillonita tales como bentonita, arcillas de caolín, arcillas de atapulgita, arcillas de sepiolita, y las mezclas de las mismas. Además, la arcilla se puede tratar superficialmente como se conoce en la técnica. Se puede usar cualquier tratamiento superficial adecuado. En una realización no limitante, la arcilla se trata con una o más de las siguientes aminas:



10 en las que R^1 y R^4 son independientemente alquilo C_4-C_{24} lineal, ramificado, o cíclico, arilo, alqueno, aralquilo o aralquilo, R^2 , R^3 , R^5 y R^7 son independientemente H o alquilo C_1-C_{20} lineal, ramificado, o cíclico, arilo, alqueno, aralquilo o aralquilo, y R^6 es alqueno C_1-C_{24} lineal, ramificado, o cíclico, arileno, alqueno, aralqueno o aralqueno.

15 En una realización no limitante, se puede usar bentonita tratada superficialmente como se describe en el documento de Patente de Estados Unidos N° 3.974.125.

20 En una realización, la arcilla puede estar presente en la composición de revestimiento de la presente invención en una cantidad de al menos un 0,5 por ciento en peso, o al menos un 1 por ciento en peso, o al menos un 1,5 por ciento en peso. En otras realizaciones, la arcilla puede estar presente en una cantidad de hasta un 6 por ciento en peso, o hasta un 5 por ciento en peso, o hasta un 4 por ciento en peso de la composición. La cantidad de arcilla en la composición de revestimiento puede ser cualquier valor o intervalo entre cualquiera de los valores indicados anteriormente, con la condición de que las propiedades de adhesión y la viscosidad de aplicación de la composición de revestimiento no se vean afectadas adversamente.

25 En otra realización, la composición de revestimiento de la presente invención puede incluir sílice. Se puede usar cualquier sílice adecuada, con la condición de que las propiedades de aplicación y de rendimiento de revestimiento no se vean afectadas adversamente. La sílice se puede seleccionar entre sílice tratada superficialmente/modificada superficialmente, sílice sin tratar/sin modificar y las mezclas de las mismas. Ejemplos no limitantes de sílice adecuada pueden incluir, pero no se limitan a, precipitada, ahumada, coloidal y las mezclas de la misma. En realizaciones no limitantes alternativas, la sílice puede estar presente en una cantidad de modo que constituya al menos un 0,5 por ciento en peso, o al menos un 1 por ciento en peso, o al menos un 1,5 por ciento en peso de la composición de revestimiento. En otras realizaciones, la sílice puede estar presente de modo que constituya hasta un 6 por ciento en peso, o hasta un 5 por ciento en peso, o hasta un 4 por ciento en peso de la composición. La cantidad de sílice en la composición de revestimiento de dos componentes puede ser cualquier valor o intervalo entre cualquiera de los valores indicados anteriormente, con la condición de que las propiedades de adhesión y la viscosidad de aplicación de la composición de revestimiento no se vean afectadas adversamente.

40 En otra realización, la composición de revestimiento de la presente invención puede incluir un promotor de adhesión que puede aumentar la adhesión de la composición de revestimiento a un sustrato. Cuando la composición de revestimiento de la presente invención se aplica sobre un primer revestimiento, puede estar presente un promotor de adhesión en la composición de primer revestimiento, o se puede añadir al isocianato y/o amina de la composición de segundo revestimiento, o se puede aplicar como una capa separada directamente al sustrato o al primer revestimiento antes de la aplicación del segundo revestimiento al mismo. Cuando se aplica como una capa separada, el promotor de adhesión se puede aplicar usando diversas técnicas convencionales tales como, pero sin limitarse a, escurrido, inmersión, revestimiento con rodillo, revestimiento de cortina, pulverización o similar.

50 Ejemplos no limitantes de promotores de adhesión adecuados para su uso en la presente invención pueden incluir materiales amina funcionales tales como 1,3,4,6,7,8-hexahidro-2H-pirrido-(1,2-A)-pirimidina, hidroxietil piperazina, N-aminoetil piperazina, dimetilamina etiléter, tetrametiliminopropilamina (disponible en el mercado como POLYCAT 15 en Air Products and Chemicals, Inc.), aminas bloqueadas tales como un aducto de IPDI y dimetilamina, aminas terciarias, tales como 1,5-diazabicyclo[4.3.0]non-5-eno, 1,8-diazabicyclo[5.4.0]undec-7-eno, 1,4-diazabicyclo[2.2.2]octano, 1,5,7-triazabicyclo[4.4.0]dec-5-eno, y 7-metil-1,5,7-triazabicyclo[4.4.0]dec-5-eno, aminosilanos tales como γ -aminopropiltrióxido de silano (disponible en el mercado como Silquest A1100 en Momentive Performance Materials, Inc.), resina de melamina o aminomelamina (por ejemplo, Cymel 220 o Cymel 303, disponible en Cytec Industries Inc.), complejos metálicos incluyendo complejos de quelatos metálicos tales como complejo de quelato de aluminio (por ejemplo, K-KAT 5218 disponible en King Industries) o composiciones que contienen estaño tales como octoato estannoso y compuestos de organoestaño tales como dilaurato de dibutylestaño y diacetato de dibutylestaño, composiciones de uretano acrilato, sales tales como fosfato de cloro, resinas de butadieno tales como una resina de polibutadieno epoxidizada terminada en hidroxilo (por ejemplo, POLY BD 605E disponible en Atofina Chemicals, Inc.), poliéster polioles (por ejemplo, CAPA 3091, un poliéster triol disponible en Solvay America, Inc., y composiciones de uretano acrilato tales como un oligómero de uretano acrilato aromático (por ejemplo, CN999 disponible en Sartomer Company, Inc.); y las mezclas de los mismos. Por ejemplo, el promotor de adhesión que se desvela en el documento de Solicitud de Patente de Estados Unidos N° 11/591.312.

65 Se cree que el mecanismo subyacente que aumenta la adhesión puede implicar uno o más fenómenos tales como, pero no limitados a, catálisis de una reacción entre grupos reactivos sobre el sustrato o el revestimiento aplicado

previamente (por ejemplo, grupos hidroxilo) y grupos funcionales de la composición de revestimiento, reacción con el sustrato o enlace con el sustrato tal como mediante enlace de hidrógeno, aunque los presentes inventores no desean quedar unidos a ningún mecanismo.

- 5 En una realización, el promotor de adhesión comprende al menos un componente seleccionado entre melamina, uretano acrilato, complejo de quelato metálico, sal, compuesto que contiene estaño y polímero polihídrico.

10 En ciertas realizaciones, el revestimiento puede comprender además pequeñas cantidades de disolvente y en ciertas realizaciones el revestimiento puede estar básicamente libre de disolvente. "Básicamente libre de disolvente" significa que el revestimiento puede contener una pequeña cantidad de disolvente, tal como un 5 %, 2 %, 1 % o inferior.

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

20 Colorantes a modo de ejemplo incluyen pigmentos, colorantes y tintes, tales como los que se usan en la industria de la pintura y/o se enumeran en la Asociación de Fabricantes de Colores Secos ("Dry Color Manufacturers Association", DCMA), así como composiciones de efectos especiales. Un colorante puede incluir, por ejemplo, un polvo sólido finamente dividido que es insoluble pero humedecible en las condiciones de uso. Un colorante puede ser orgánico o inorgánico y puede estar aglomerado o no aglomerado. Se pueden incorporar colorantes en los revestimientos mediante molienda o mezcla simple. Se pueden incorporar colorantes mediante molienda en el revestimiento mediante el uso de un vehículo de molienda, tal como un vehículo de molienda acrílico, el uso del cual será familiar para los expertos en la materia.

30 Pigmentos y/o composiciones de pigmento a modo de ejemplo incluyen, pero no se limitan a, pigmento crudo carbazol dioxazina, azoico, monoazoico, disazoico, naftol AS, de tipo sal (lacas), benzoimidazolona, condensación, complejo metálico, isoindolinona, isoindolina y ftalocianina policíclica, quinacridona, perileno, perinona, dicetopirrol pirrol, tioíndigo, antraquinona, indantrona, antrapirimidina, flavantrona, pirantrona, antantrona, dioxazina, triarilcarbonio, pigmentos de quinoftalona, rojo diceto pirrolo pirrol ("rojo DPPBO"), dióxido de titanio, negro de humo, fibra de carbono, grafito, otros pigmentos conductores y/o cargas y mezclas de los mismos. El término "pigmento" y la expresión "carga coloreada" se pueden usar de forma intercambiable.

35 Colorantes a modo de ejemplo incluyen, pero no se limitan a, los de base de disolvente y/o acuosa tales como colorantes ácidos, colorantes azoicos, colorantes básicos, colorantes directos, colorantes dispersos, colorantes reactivos, colorantes de disolvente, colorantes de azufre, colorantes mordientes, por ejemplo, vanadato de bismuto, antraquinona, perileno, aluminio, quinacridona, tiazol, tiazina, azo, indigoide, nitro, nitroso, oxazina, ftalocianina, quinolina, estilbeno, y trifenilmetano.

40 Tintes a modo de ejemplo incluyen, pero no se limitan a, pigmentos dispersos en vehículos basados en agua o miscibles en agua tales como AQUA-CHEM 896 disponible en el mercado en Degussa, Inc., CHARISMA COLORANTS y MAXITONER INDUSTRIAL COLORANTS disponibles en el mercado en la división Accurate Dispersions de Eastman Chemical, Inc.

50 Como se ha indicado anteriormente, el colorante puede estar en 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 y/o partículas colorantes en nanopartículas altamente dispersos que producen un color visible y/o opacidad y/o un efecto visual deseado. Las dispersiones de nanopartículas pueden incluir colorantes tales como pigmentos o colorantes que tienen un tamaño de partícula de menos de 150 nm, tal como menos de 70 nm, o menos de 30 nm. Las nanopartículas se pueden producir por molienda de pigmentos orgánicos o inorgánicos de partida con un medio de molienda que tiene un tamaño de partícula de menos de 0,5 mm. Se identifican dispersiones de nanopartículas a modo de ejemplo y métodos para prepararlas en el documento de Patente de Estados Unidos N° 6.875.800 B2. Las dispersiones de nanopartículas también se pueden producir por cristalización, precipitación, condensación en fase gaseosa, y atrición química (es decir, disolución parcial). Con el fin de minimizar la reaglomeración de las nanopartículas en el revestimiento, se puede usar una dispersión de nanopartículas revestidas con resina. Como se usa en el presente documento, una "dispersión de nanopartículas revestidas con resina" se refiere a una fase continua en la que están dispersas "micropartículas compuestas" discretas que comprenden una nanopartícula y un revestimiento de resina sobre la nanopartícula. Se identifican dispersiones de nanopartículas revestidas con resina a modo de ejemplo y métodos para prepararlas en el documento de Solicitud de Patente de Estados Unidos N° 10/876.031 presentado el 24 de junio de 2004, y en el documento de Solicitud de Patente Provisional de Estados Unidos N° 60/482.167 presentado el 24 de junio del 2003.

65 Composiciones de efecto especial a modo de ejemplo que se pueden usar en el revestimiento de la presente invención incluyen pigmentos y/o composiciones que producen uno o más efectos de aspecto tales como

reflectancia, perlescencia, brillo metálico, fosforescencia, fluorescencia, fotocromismo, fotosensibilidad, termocromismo, goniocromismo y/o cambio de color. Composiciones de efecto especial adicionales pueden proporcionar otras propiedades perceptibles, tales como reflectividad, opacidad o textura. En una realización no limitante, las composiciones de efecto especial pueden producir un cambio de color, de modo que el color del revestimiento cambia cuando el revestimiento se observa desde diferentes ángulos. Se identifican composiciones de efecto de color a modo de ejemplo en el documento de Patente de Estados Unidos N° 6.894.086. Composiciones de efecto de color adicionales pueden incluir mica revestida transparente y/o mica sintética, sílice revestida, alúmina revestida, un pigmento de cristal líquido transparente, un revestimiento de cristal líquido, y/o cualquier composición en la que la interferencia es resultado de una diferencia del índice de refracción dentro del material y no debida a la diferencia del índice de refracción entre la superficie del material y el aire.

En ciertas realizaciones, se puede usar en el revestimiento de la presente invención una composición fotosensible y/o una composición fotocromática, que alteran reversiblemente su color cuando se exponen a una o más fuentes de luz. Las composiciones fotocromáticas y/o fotosensibles se pueden activar por exposición a radiación de longitud de onda específica. Cuando la composición se excita, la estructura molecular cambia y la estructura alterada exhibe un nuevo color que es diferente del color original de la composición. Cuando la exposición a la radiación se retira, la composición fotocromática y/o fotosensible puede volver al estado de reposo, en el que se recupera el color original de la composición. En una realización no limitante, la composición fotocromática y/o fotosensible puede ser incolora en un estado no excitado y exhibir color en un estado excitado. El cambio completo de color puede aparecer de milisegundos a varios minutos, tal como de 20 segundos a 60 segundos. Las composiciones fotocromáticas y/o fotosensibles incluyen colorantes fotocromáticos.

En una realización, la composición fotosensible y/o la composición fotocromática pueden estar asociadas con y/o unidas al menos parcialmente a, tal como mediante enlace covalente, un polímero y/o materiales poliméricos de un componente polimerizable. A diferencia de 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 unida al menos parcialmente a un polímero y/o componente polimerizable de acuerdo con una realización no limitante de la presente invención, presenta una migración mínima fuera del revestimiento. Se identifican composiciones fotosensibles y/o composiciones fotocromáticas a modo de ejemplo y métodos para prepararlas en el documento de Solicitud de Patente de Estados Unidos con Número de Serie 10/892.919 presentado el 16 de julio de 2004.

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

En otra realización, la composición de revestimiento de la presente invención cuando se aplica a un sustrato posee un color que iguala el color del sustrato asociado. Como se usa en el presente documento y en las reivindicaciones, el término "igualar" o términos similares, cuando se refieren a igualado de color, significa que el color de la composición de revestimiento de la presente invención corresponde básicamente con un color deseado o el color de un sustrato asociado. Esto se puede observar visualmente, o confirmar usando un equipo de espectroscopía.

Los revestimientos de la presente invención puede ser parte de un material compuesto de revestimiento de múltiples capas que comprende un sustrato con diversas capas de revestimiento tales como una capa de pretratamiento, capa electrodepositada, imprimación, capa base y capa transparente. Al menos una de la capa base y la capa transparente puede contener colorante y/o la capa transparente puede contener un promotor de adhesión. Se cree que la adición de promotor de adhesión a la capa transparente puede mejorar la adhesión entre la capa transparente y la composición de revestimiento aplicada sobre la misma, aunque los inventores no desean quedar unidos a ningún mecanismo. En esta realización, la composición de revestimiento de la presente invención puede ser el producto de reacción de isocianato y amina con un aditivo colorante. La composición de revestimiento de la presente invención que contiene colorante se puede aplicar al menos a una parte del artículo o estructura. El color del artículo o estructura revestido puede igualar el color de un sustrato asociado. "Sustrato asociado" se puede referir a un sustrato que comprende el artículo o estructura pero no está revestido con la composición de revestimiento de la presente invención; o a un sustrato que está unido, conectado o muy próximo al artículo o estructura, pero no está revestido con la composición de revestimiento de la presente invención.

Por lo tanto, la presente invención se refiere además a métodos para revestir un sustrato que comprenden aplicar al menos a una parte del sustrato cualquiera de las composiciones de revestimiento que se describen en el presente documento. En una realización, se pueden usar técnicas de pulverización convencional. En esta realización, el isocianato y la amina se pueden combinar de modo que la proporción de equivalentes de los grupos isocianato con respecto a los equivalentes de los grupos amina sea mayor de 1 y el isocianato y la amina se puedan aplicar a un sustrato con una proporción de mezcla en volumen de 1:1; y la mezcla de reacción se pueda aplicar a un sustrato revestido o sin revestir para formar un primer revestimiento sobre el sustrato sin revestir o un revestimiento posterior sobre el sustrato revestido. Cuando se determina la proporción de los equivalentes de los grupos isocianato con respecto a los equivalentes de los grupos amina reactivos, se toman en consideración los grupos amina totales; es

decir, los grupos amina de cualquier amina o amida usada en el revestimiento.

Se entenderá que las presentes composiciones son composiciones de dos componentes o "2K", en las que el componente de isocianato y el componente de amina se mantienen separados hasta poco antes de la aplicación. Se entenderá que tales composiciones se curan en condiciones ambiente, aunque se puede aplicar aire forzado caliente o una cura térmica para acelerar la cura final o para mejorar las propiedades de revestimiento tales como la adhesión. En una realización, se puede preparar la composición de revestimiento pulverizable usando un dispositivo de mezcla de dos componentes. En esta realización, se añaden isocianato y amina a un dispositivo de mezcla por impacto a alta presión. El isocianato se añade en el "lado A" y la amina se añade en el "lado B". Las corrientes de los lados A y B se hacen impactar entre sí y se pulverizan inmediatamente sobre al menos una parte de un sustrato sin revestir o revestido. El isocianato y la amina reaccionan para producir una composición de revestimiento que se cura tras la aplicación al sustrato sin revestir o revestido. También se pueden calentar los lados A y/o B antes de la aplicación, tal como a una temperatura de 60 °C (140 °F). El calentamiento puede fomentar una mejor igualación de viscosidad entre los dos componentes y de ese modo una mejor mezcla, pero no es necesario para que se produzca la reacción de curado.

La proporción de mezcla en volumen entre el isocianato y la amina puede ser tal que la mezcla de reacción de isocianato y amina resultante se pueda aplicar a un sustrato con una proporción de mezcla en volumen de 1:1. Como se usa en el presente documento, "proporción de mezcla en volumen de 1:1" significa que la proporción de mezcla en volumen varía hasta un 20 % para cada componente, o hasta un 10 % o hasta un 5 %.

Se cree que la proporción de los equivalentes de los grupos isocianato con respecto a los grupos amina se puede seleccionar para controlar la velocidad de curado de la composición de revestimiento de la presente invención. Se ha descubierto que se pueden obtener ventajas de curado y adhesión cuando la proporción de los equivalentes de los grupos isocianato con respecto a los grupos amina (también conocida como índice de reacción) es mayor de uno, tal como de 1,5:1 a 0,9:1 o de 1,3:1 a 1,05:1.

En una realización no limitante, se puede usar un dispositivo de mezcla disponible en el mercado con la denominación dispensador GUSMER VR-H-3000 equipado con una pistola de pulverización GUSMER Modelo GX-7. En este dispositivo, se suministran corrientes presurizadas de los componentes del lado A y B desde dos cámaras separadas, y se hacen impactar o chocar entre sí a alta 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 de pulverización. 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 que se suministran las corrientes de componentes. Una proporción en volumen 1:1 entre el isocianato y la amina por unidad de tiempo puede igualar 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 presión, cada uno de los componentes se traslada a un tubo de mezcla en una proporción 1:1 en volumen. La mezcla de los componentes se efectúa mediante el paso a través de una ruta tortuosa o en sacacorchos dentro del tubo. El extremo de salida del tubo puede tener capacidad de atomización útil para la aplicación por pulverización de la mezcla de reacción. Alternativamente, la mezcla de reacción fluida se puede aplicar a un sustrato en forma de cuentas. El aplicador de tubo de mezcla estática está disponible en el mercado en Cammda Corporation o Plas-Pak Industries, Inc.

La composición de revestimiento de la presente invención se puede aplicar a una gran diversidad de sustratos. Ejemplos no limitantes de sustratos adecuados pueden incluir, pero no se limitan a, metal, piedra natural y/o sintética, cerámica, vidrio, ladrillo, cemento, hormigón, bloque de hormigón, madera y materiales compuestos y laminados de los mismos; cartón, panel de yeso, madera contrachapada, tableros de cemento, plástico, papel, PVC, materiales para cubiertas tales como tejas, materiales compuestos y laminados para cubiertas, y panel de yeso para cubiertas, estiroespuma, materiales compuestos de plástico, materiales compuestos acrílicos, materiales compuestos balísticos, asfalto, fibra de vidrio, suelo, grava y similares. Los metales pueden incluir, pero no se limitan a, aluminio, acero laminado en frío, acero electrolgalvanizado, acero galvanizado por inmersión en caliente, titanio y aleaciones; los plásticos pueden incluir, pero no se limitan a, TPO, SMC, TPU, polipropileno, policarbonato, polietileno, y poliamidas (nylon). Los sustratos pueden ser metal y/o plástico imprimado; es decir, se aplica una capa orgánica o inorgánica a los mismos. Además, se puede aplicar la composición de revestimiento de la presente invención a dichos sustratos para conferir una o más de una gran diversidad de propiedades tales como, pero sin limitarse a, resistencia a la corrosión, resistencia a la abrasión, daño por impacto, resistencia a la llama y/o térmica, resistencia química, resistencia a la luz UV, integridad estructural, mitigación balística, mitigación de explosión, amortiguación de sonido, decoración y similares. Como se usa en el presente documento, "migración balística" se refiere a la reducción o el alivio de los efectos de una bala u otro tipo de munición de arma de fuego. Como se usa en el presente documento, "mitigación de explosión" se refiere a la reducción o el alivio de los efectos secundarios de una explosión. En ejemplos no limitantes, la composición de revestimiento de la presente invención se puede aplicar al menos a una parte de una estructura de construcción o a un artículo de fabricación tal como, pero sin limitarse a, un vehículo. Un "vehículo" incluye, pero no se limita a, vehículos civiles, comerciales y militares de tierra,

agua y aire, por ejemplo, coches, camiones, barcas, barcos, submarinos, aviones, helicópteros, carros blindados y tanques. El artículo de fabricación puede ser una estructura de construcción. "Estructura de construcción" incluye, pero no se limita a, al menos una parte de una estructura que incluye estructuras residenciales, comerciales y militares, por ejemplo, tejados, suelos, vigas de soporte, muros y similares. "Estructura de construcción" también incluye estructuras, incluyendo las que definen aperturas, asociadas con la minería. Las estructuras de minas incluyen por lo general galerías principales, galerías secundarias, entradas de guías, paneles de producción, conductos de ventilación, y otras áreas de trabajo activas asociadas con la minería subterránea. Por lo tanto, las presentes composiciones también se pueden usar para revestir soportes, vigas, juntas, cortafuegos, refuerzos, estratos expuestos y similares en una mina y se pueden usar además, solos o en combinación con otras capas, para sellar y/o reforzar estructuras en una mina. Como se usa en el presente documento, el término "sustrato" se puede referir a una superficie, externa o interna, de al menos una parte de un artículo de fabricación o al propio artículo de fabricación. En una realización, el sustrato es una caja de camión.

En una realización, la composición de revestimiento de la presente invención se puede aplicar a una película de soporte. La película de soporte se puede seleccionar entre una gran diversidad de materiales conocidos en la técnica. Ejemplos no limitantes de películas de soporte adecuadas pueden incluir, pero no se limitan a, materiales termoplásticos, materiales termoendurecibles, láminas metálicas, papel celulósico, papeles sintéticos y las mezclas de los mismos. Como se usa en el presente documento, el término "material termoplástico" se refiere a cualquier material que es capaz de ablandarse o fundirse cuando se calienta, y de solidificarse (endurecerse) de nuevo cuando se enfría. Ejemplos no limitantes de materiales termoplásticos adecuados pueden incluir poliolefinas, poliuretanos, poliésteres, poliamidas, poliureas, acrílicos y las mezclas de los mismos. Como se usa en el presente documento, el término "material termoendurecible" se refiere a cualquier material que permanece permanentemente rígido después de calentarse y/o curarse. Ejemplos no limitantes pueden incluir polímeros de poliuretano, polímeros de poliéster, polímeros de poliamidas, polímeros de poliurea, polímeros de policarbonato, polímeros acrílicos, resinas, copolímeros de los mismos, y mezclas de los mismos. Como se usa en el presente documento, el término "lámina" se refiere a una lámina de metal delgada y flexible. Ejemplos no limitantes pueden incluir aluminio, hierro, cobre, manganeso, níquel, combinaciones de los mismos, y aleaciones de los mismos. Como se usa en el presente documento, la expresión "papel sintético" se refiere a láminas sintéticas planas o calandradas que pueden estar revestidas o sin revestir y se preparan a partir de películas que contienen polipropileno, polietileno, poliestireno, ésteres de celulosa, tereftalato de polietileno, naftalato de polietileno, politereftalato de 1,4-ciclohexanodimetileno, acetato de polivinilo, poliimida, policarbonato, y las combinaciones y mezclas de los mismos. Un ejemplo no limitante de papel sintético adecuado está disponible con el nombre comercial TESLIN en PPG Industries, Inc., Pittsburgh, PA.

En una realización, una película de soporte que tiene una primera y una segunda superficie principal puede servir como sustrato y la composición de revestimiento de la presente invención se puede aplicar a la primera superficie de la película para formar una capa de revestimiento.

En otras realizaciones, la película de soporte puede tener un espesor de película de al menos 0,5 μm , o al menos 1 μm o al menos 2 μm , o al menos 3 μm o al menos 5 μm . En otras realizaciones, la película de soporte puede tener un espesor de hasta 100 μm , o hasta 90 μm , o hasta 75 μm , o hasta 50 μm , o hasta 40 μm . La película de soporte puede variar y estar en un intervalo comprendido entre cualquier espesor indicado anteriormente con la condición de que la película de soporte pueda soportar adecuadamente la capa de revestimiento y sea suficientemente flexible para una aplicación de uso final deseada.

En otra realización, la película de soporte puede incluir una capa adhesiva superpuesta sobre la segunda superficie de la película. Se puede usar cualquier composición adhesiva conocida la técnica para formar la capa adhesiva. Composiciones adhesivas adecuadas incluyen las que contienen al menos un polímero acrílico de látex preparado a partir de una composición de monómeros que incluye monómeros de (met)acrilato de alquilo C₁-C₅ lineal, ramificado o cíclico.

En una realización más, se puede superponer una cubierta protectora temporal sobre la capa adhesiva. Se puede usar cualquier material como cubierta protectora. Los materiales adecuados incluyen, pero no se limitan a, papel y materiales poliméricos. En estas realizaciones, se puede retirar la cubierta protectora temporal y se puede aplicar o adherir la segunda cara de la película de soporte a un sustrato deseado.

En ciertas realizaciones, la composición de revestimiento de la presente invención se puede aplicar a un sustrato descubierto (por ejemplo, sin tratar, sin revestir), a un sustrato pretratado y/o a un sustrato revestido que tiene al menos un revestimiento distinto. En una realización, la composición de revestimiento de la presente invención se puede aplicar a un material compuesto de revestimiento en múltiples capas. El primer revestimiento aplicado a un sustrato se puede seleccionar entre diversas composiciones de revestimiento conocidas en la técnica para sustratos de revestimiento de superficie. Ejemplos no limitantes pueden incluir, pero no se limitan a, composiciones de formación de película electrodepositable, composiciones de imprimación, composiciones monocapa pigmentadas o no pigmentadas, composiciones de revestimiento base pigmentadas o no pigmentadas, composiciones de revestimiento superior transparente, composiciones de revestimiento industrial, y similares. En otra realización no limitante, la composición de revestimiento de la presente invención se puede aplicar a un material compuesto de

revestimiento en múltiples capas que comprende un sustrato pretratado y capas de revestimiento tales como, pero sin limitarse a, electrorrevestimiento, imprimación, revestimiento base, revestimiento transparente, y combinaciones de los mismos.

5 En otra realización, la composición de revestimiento de la presente invención se puede usar en una aplicación del doble revestimiento que da como resultado una superficie con textura. Se aplica un primer revestimiento a un sustrato revestido o sin revestir para producir una capa lisa básicamente no adhesiva. El Método No Adhesivo ("Tack-Free Method") se usa para determinar si la capa es básicamente no adhesiva. El método No adhesivo incluye la pulverización de la composición de revestimiento en un revestimiento sobre una lámina de plástico no adherente hasta un espesor de 10 a 15 mil (254-381 μm). Cuando se completa la pulverización, un operario, usando un guante de vinilo desechable que queda holgado, tal como el guante de vinilo desechable disponible en el mercado con el nombre comercial Ambidex Disposable Vinil Glove de Marigold Industrial, Norcross GA, toca suavemente la superficie del revestimiento. Se puede tocar el revestimiento más de una vez usando la punta de un dedo diferente. Cuando la punta del guante ya no se pega o no hay que tirar de ella desde la superficie de la capa, se dice que la capa es básicamente no adhesiva. El tiempo que transcurre desde la finalización de la pulverización hasta que el revestimiento es no adhesivo se dice que es el tiempo de no adhesión. En una realización, el tiempo de no adhesión y el tiempo de curado se pueden controlar equilibrando los niveles de diversos componentes de la composición tales como la proporción de amina primaria respecto a amina secundaria.

20 A continuación se puede aplicar un segundo revestimiento a la primera capa de revestimiento en forma de una capa con textura o "revestimiento de polvo". La segunda capa de revestimiento se puede aplicar aumentando la distancia entre el dispositivo de aplicación/mezcla y el sustrato revestido para formar gotas discretas de la composición de revestimiento antes de ponerse en contacto con el sustrato revestido, formando de ese modo una no uniformidad controlada en la superficie de la segunda capa. La primera capa de revestimiento básicamente no adhesiva es al menos parcialmente resistente a la segunda capa; es decir, al menos parcialmente resistente a la coalescencia de las gotas de la composición de revestimiento pulverizada sobre la misma como segunda capa o revestimiento de polvo, de manera que las gotas se adhieren pero no coalescen con la capa o capas previas para crear la textura superficial. La capa de revestimiento final exhibe por lo general más textura superficial que la primera capa de revestimiento o las capas de revestimiento previas. El espesor global de las capas de revestimiento puede variar entre 0,5-25,4 mm (20 a 1000 mils), o entre 1,0-3,8 mm (40 a 150 mils), o entre 1,5-2,5 mm (60 a 100 mils) o entre 12,7-19,1 mm (500 a 750 mils). En una realización no limitante, la primera capa puede tener la mayoría del espesor total y la capa de polvo puede tener entre 15-50 mils (381-1270 micrómetros). En diversas realizaciones de la presente invención, la "primera" capa de revestimiento puede comprender una, dos, tres o más capas; y la "segunda" capa de revestimiento puede ser una o más capas sucesivas aplicadas sobre la misma. Por ejemplo, se pueden aplicar cuatro capas de poliurea, siendo la cuarta capa la capa de polvo y teniendo cada capa un espesor de 15 a 25 mil (381-635 micrómetros). Se entenderá que estas capas de revestimiento son relativamente "gruesas". Las composiciones de revestimiento de la presente invención también se pueden aplicar en forma de capas mucho más delgadas, tales como de 2,54 a menos de 381 μm (0,1 a menos de 15 mils), tales como de 2,54 a 254, de 12,7 a 76,3, o de 25,4 a 50,8 μm (0,1 a 10, 0,5 a 3, o 1 a 2 mils). También se puede combinar cualquiera de los extremos de estos intervalos. Tales capas se pueden usar solas o junto con otras capas de revestimiento, tales como cualquiera de las conocidas en la técnica o por lo demás descritas en el presente documento. Cuando se aplica con suficiente espesor (por ejemplo, de 0,25 a 25,4 mm (10 a 1000 mils), tal como de 2,54 a 5,8 mm (100 a 200 mils), o 3,2 mm +/- 0,25 mm (125 mils +/- 10 mils)), la capa o capas de poliurea de la presente invención pueden proporcionar mitigación balística y/o de explosión.

45 En otras realizaciones, las capas de revestimiento pueden comprender composiciones de revestimiento de poliurea o poliurea/poliuretano iguales o diferentes. Por ejemplo, la primera capa puede ser una composición de poliurea que comprende componentes de amina alifática y/o aromática y/o isocianato alifático y/o aromático; y la segunda capa puede comprender una combinación igual o diferente de componentes de amina alifática y/o aromática y/o isocianato alifático y/o aromático. "Componente de amina" en este contexto significa cualquier amina usada en los presentes revestimientos. En otra realización, la capa de revestimiento más externa puede comprender una composición de revestimiento que proporcione una durabilidad deseada. La durabilidad deseada puede depender del uso de la composición de revestimiento de la presente invención y/o el sustrato al que se puede aplicar. En una realización, se puede seleccionar una combinación de amina y/o isocianato alifático y/o aromático de modo que la composición de la capa más externa tenga una durabilidad considerable. 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 usa un Weatherometer (Atlas Material Testing Solutions) de acuerdo con el método SAE J1960. En esta realización, la primera capa puede ser una composición de poliurea que comprende isocianato y amina, en la que al menos uno de la amina y/o el poliisocianato puede ser aromático, y la segunda capa puede ser una composición de poliurea que comprende amina alifática e isocianato alifático.

65 Aunque se han descrito con detalle realizaciones específicas de la invención, los expertos en la materia entenderán que se podrían desarrollar diversas modificaciones o alternativas a estos detalles a la luz de las enseñanzas generales de la presente divulgación. Por lo tanto, se pretende que las disposiciones particulares desveladas sean únicamente ilustrativas y no limitantes del ámbito de la invención que se da en su amplitud total en las reivindicaciones anexas y en cualquiera y todos los equivalentes de las mismas.

EJEMPLO A

Se preparó un polifosfato diol modificado a partir de los siguientes ingredientes:

Ingrediente	Amt en g
Exolit OP 550 (LV) ¹	233,4
ácido p-toluenosulfónico	3,6
Cardura E-10P ²	130,1
¹ Polifosfato diol disponible en Clariant Corporation.	
² Éster de glicidilo del ácido neodecanoico disponible en Resolution Performance Products LLC.	

5

Los ingredientes anteriores se cargaron en un reactor adecuado equipado con una manta calefactora, condensador de reflujo, cabezal agitador, termopar, y puerto de entrada de N₂. Se aplicó una manta de N₂ al reactor y la mezcla se calentó en incrementos de 10 °C durante dos horas hasta 140 °C. La mezcla de reacción se mantuvo esa temperatura y se tomaron muestras para el peso equivalente de epoxi aproximadamente cada 4 horas. Después de 13,25 horas, se determinó que el peso equivalente de epoxi era infinito (sin punto final en la valoración) y se juzgó que la reacción se había completado. La resina resultante era un fluido transparente y viscoso y se encontró que tenía una medida de sólidos (110 °C, 1 h) de un 88,4 por ciento, una viscosidad de Z2- en la escala de Gardner-Holt, un índice de ácido de 2,7 mg KOH/g, un índice de hidroxilo de 82,2 mg KOH/g, y un M_w de 1126, un M_n de 553, un M_z de 1866, y un peso molecular pico de 620 según se determinó mediante cromatografía de permeación en gel frente a un patrón de poliestireno.

10

15

EJEMPLO B

Se preparó un componente de isocianato compatible que comprendía un prepolímero isocianato funcional que contenía fósforo a partir de los siguientes ingredientes que se describen a continuación:

20

Ingredientes	Partes en peso (gramos)
DESMODUR XP2580 ³	82
RESINA DEL EJEMPLO A	88
Dilaurato de dibutilestano	0,02
YROL PCF ⁴	77
DESMODUR XP2580	390
DESMODUR XP2410 ⁵	210
³ Poliisocianato disponible en Bayer Material Science Corporation.	
⁴ Retardante de llama de fosfato de tris(2-cloroisopropilo) disponible en Supresta.	
⁵ Poliisocianato disponible en Bayer Material Science Corporation.	

25

30

Se colocaron un total de 82 gramos de DESMODUR XP2580 en un recipiente de reacción adecuado equipado con un agitador, sonda de temperatura, un condensador y un tubo de entrada de nitrógeno y se aplicó una manta de gas nitrógeno. A continuación se añadieron un total de 88 gramos de RESINA DEL EJEMPLO A y se mezclaron durante 15 minutos a temperatura ambiente. A continuación, se añadieron 0,02 gramos de dilaurato de dibutilestano y la mezcla se calentó lentamente a 50 °C, a continuación a 80 °C y finalmente a 100 °C. En este momento se midió el peso equivalente de isocianato y se encontró que era 656 gramos por equivalente. A continuación, la mezcla de reacción se enfrió a 80 °C y a continuación se añadieron a la mezcla de reacción 77 gramos de FYROL PCF, 390 gramos de DESMODUR XP2580 y 210 gramos de DESMODUR XP2410. Los contenidos del reactor se enfriaron y se vertieron al exterior. El material final era una resina compatible y transparente con una medida de sólidos de un 98 % y un peso equivalente de isocianato de 266 gramos por equivalente.

EJEMPLO C

Se preparó una mezcla de polifosfato diol/fosfonato diol a partir de los siguientes ingredientes:

Ingredientes	Amt en g
Carga 1	
Exolit OP 550 (LV) ¹	175,1
Ácido fenilfosfónico	35,6
Carga 2	
Cardura E-10P ²	162,7
Carga 3	
Cardura E-10P ²	37,5

5

Los ingredientes de la Carga 1 se cargaron en un reactor adecuado equipado con una manta calefactora, condensador de reflujo, cabezal agitador, termopar, y puerto de entrada de N₂. Se aplicó una manta de N₂ al reactor y la mezcla se calentó durante 1 hora a 140 °C. A continuación se añadió la Carga 2 a la mezcla de reacción durante un periodo de 3 horas. Después de un período de dos horas, se encontró que el índice de ácido de la mezcla de reacción se había estabilizado en 7,8 mg KOH/g. Se añadió la Carga 3 al reactor durante 0,5 h, y la mezcla de reacción se mantuvo a temperatura durante un periodo adicional de 2,3 horas, momento en el que no se pudo detectar ácido. Después de un periodo adicional de 5,1, se tomaron muestras de la mezcla de la reacción y se encontró que tenía un peso equivalente de epoxi de 9002 g/eq. Después de un periodo adicional de 11,5 horas, se encontró que el peso equivalente de epoxi era 29005 g/eq. En este momento la mezcla de reacción se vertió al exterior. La resina resultante era un fluido viscoso y transparente y se encontró que tenía una medida de sólidos (110 °C, 1 h) de 93,1 por ciento, una viscosidad de Z3+ en la escala Gardner-Holt, un índice de ácido de 0,1 mg KOH/g, un peso equivalente de epoxi de 35687, un índice de hidroxilo de 90,3 mg KOH/g, y un M_w de 1247, un M_n de 584, un M_z de 2231, y un peso molecular pico de 644 según se determinó mediante cromatografía de permeación en gel frente a un patrón de poliestireno.

10

15

20

EJEMPLO D

Se preparó un componente de isocianato compatible que comprendía un prepolímero isocianato funcional que contenía fósforo a partir de los siguientes ingredientes que se describen a continuación:

25

Ingredientes	Partes en peso (gramos)
DIISOCIANATO DE ISOFORONA	34
RESINA DEL EJEMPLO C	92
Dilaurato de dibutilestaño	0,02
FYROL PCF ⁴	61
DESMODUR XP2580 ³	275
DESMODUR XP2410 ⁵	149

Se colocaron un total de 34 gramos de DIISOCIANATO DE ISOFORONA en un recipiente de reacción adecuado equipado con un agitador, sonda de temperatura, un condensador y un tubo de entrada de nitrógeno y se aplicó una manta de gas nitrógeno. A continuación se añadieron un total de 92 gramos de RESINA DEL EJEMPLO C y se mezclaron durante 15 minutos a temperatura ambiente. A continuación, se añadieron 0,02 gramos de dilaurato de dibutilestaño y la mezcla se calentó lentamente a 50 °C, a continuación a 80 °C y finalmente a 100 °C. En este momento se midió el peso equivalente de isocianato y se encontró que era 797 gramos por equivalente. A continuación, la mezcla de reacción se enfrió a 80 °C y se añadieron a continuación 61 gramos de FYROL PCF y

30

275 gramos de DESMODUR XP2580 y 149 gramos de DESMODUR XP2410 a la mezcla de reacción. Los contenidos del reactor se enfriaron y se vertieron al exterior. El material final era una resina compatible y transparente con una medida de sólidos de un 97 % y un peso equivalente de isocianato de 267 gramos por equivalente.

5

EJEMPLO E

Se preparó una mezcla de polifosfato diol/fosfonato diol a partir de los siguientes ingredientes:

Ingredientes	Amt en g
<u>Carga 1</u>	
Exolit OP 550 (LV) ¹	136,2
Ácido fenilfosfónico	110,6
<u>Carga 2</u>	
Óxido de propileno	121,8
<u>Carga 3</u>	
Óxido de propileno	30,4
<u>Carga 4</u>	
Óxido de propileno	10,0

10

Los ingredientes de la Carga 1 se cargaron en un reactor adecuado equipado con una manta calefactora, condensador de reflujo, cabezal agitador, termopar, y puerto de entrada de N₂. Se aplicó una manta de N₂ al reactor y la mezcla se calentó durante 1 hora a 100 °C. A continuación se añadió la Carga 2 a la mezcla de reacción durante un periodo de 3,25 horas. Después de un periodo de dos horas, se encontró que el índice de ácido de la mezcla era 26,6 mg KOH/g. Se añadió la Carga 3 al reactor durante 0,75 h, y la mezcla de reacción se mantuvo a temperatura durante un periodo adicional de 2,1 horas. Se tomaron muestras de la mezcla de reacción de nuevo y se encontró que tenía un índice de ácido de 8,2. Se añadió la Carga 4 y se mantuvo durante un período adicional de 1 hora. En ese momento, se determinó que el índice de ácido era 3,8 mg KOH/g resina. A continuación, la mezcla de reacción se sometió a un vacío de 60 mm de Hg durante 1 hora a la temperatura de reacción para retirar cualquier óxido de propileno residual. La resina resultante era un fluido viscoso y transparente y se encontró que tenía una medida de sólidos (110 °C, 1 h) de un 87,9 por ciento, una viscosidad de V+ en la escala Gardner-Holt, un índice de ácido de 4,3 mg KOH/g, un peso equivalente de epoxi > 100000, un índice de hidroxilo de 242,7 mg KOH/g, y un M_w de 532, un M_n de 305, un M_z de 808, y un peso molecular pico de 485 según se determinó mediante cromatografía de permeación en gel frente a un patrón de poliestireno.

15

20

25

EJEMPLO F

Se preparó un componente de isocianato compatible que comprendía un prepolímero isocianato funcional que contenía fósforo a partir de los siguientes ingredientes que se describen a continuación:

30

Ingredientes	Partes en peso (gramos)
DESMODUR XP2580 ³	141
RESINA DEL EJEMPLO E	51
Dilaurato de dibutilestaño	0,03
FYROL PCF ⁴	68

Ingredientes	Partes en peso (gramos)
DESMODUR XP2580 ³	274
DESMODUR XP2410 ^b	148

Se colocaron un total de 141 gramos de DESMODUR XP2580 en un recipiente de reacción adecuado equipado con un agitador, sonda de temperatura, un condensador y un tubo de entrada de nitrógeno y se aplicó una manta de gas nitrógeno. A continuación se añadieron un total de 88 gramos de RESINA DEL EJEMPLO E y se mezclaron durante 5 15 minutos a temperatura ambiente. A continuación, se añadieron 0,03 gramos de dilaurato de dibutilestano y la mezcla se calentó lentamente a 50 °C, a continuación a 80 °C y finalmente a 100 °C. En este momento se midió el peso equivalente de isocianato y se encontró que era 449 gramos por equivalente. A continuación se enfrió la mezcla de reacción a 80 °C y se añadieron a continuación 68 gramos de FYROL PCF, 274 gramos de DESMODUR XP2580 y 148 gramos de DESMODUR XP2410 a la mezcla de reacción. Los contenidos del reactor se enfriaron y se 10 vertieron al exterior. El material final era una resina compatible y transparente con una medida de sólidos de un 99 % y un peso equivalente de isocianato de 264 gramos por equivalente.

EJEMPLO G

15 Se preparó un fosfonato diol a partir de los siguientes ingredientes:

Ingredientes	Amt en g
<u>Carga 1</u>	
Ácido fenilfosfónico	711,0
Acetato de butilo	720,0
<u>Carga 2</u>	
Óxido de propileno	522,0
<u>Carga 3</u>	
Óxido de propileno	209,5
<u>Carga 4</u>	
Óxido de propileno	47,3

Los ingredientes de la Carga 1 se cargaron en un reactor adecuado equipado con una manta calefactora, condensador de reflujo, cabezal agitador, termopar, y puerto de entrada de N₂. Se aplicó una manta de N₂ al reactor y la mezcla se calentó durante 0,3 horas a 50 °C. A continuación se retiró la manta calefactora del reactor. En este momento la mezcla de reacción era una suspensión. A continuación se añadió la Carga 2 a la mezcla de reacción durante un periodo de 3,6 horas. Se observó reacción exotérmica; durante la alimentación, la temperatura de la mezcla de reacción varió de 41 a 58 °C. Aproximadamente después de 1 hora la mezcla de reacción comenzó a volverse transparente. Después de un periodo de 3,3 horas, se encontró que el índice de ácido de la mezcla era 43,1 20 mg KOH/g. A continuación se añadió la Carga 3 al reactor durante 2,75 h con un intervalo de temperatura de 52 a 63 °C; después de esto, la mezcla de reacción se mantuvo a 52 °C durante 1,1 horas. Se tomaron muestras de la mezcla de reacción de nuevo y se encontró que tenía un índice de ácido de 7,8 mg KOH/g. A continuación se añadió la Carga 4 a una temperatura de 52 °C y a continuación se mantuvo durante 1 hora. En ese momento, se determinó que el índice de ácido era 5,1 mg KOH/g resina. A continuación, la mezcla de reacción se sometió a un vacío de 50 30 mm de Hg a 65 °C durante 1 hora a la temperatura de reacción para retirar el acetato de butilo. La temperatura se aumentó hasta 75 °C a 60 mm de Hg y se mantuvo durante 0,3 horas, y a continuación se aumentó a 85 °C y se mantuvo durante 1 hora. La resina resultante era un fluido viscoso y transparente y se encontró que tenía una medida de sólidos (110 °C, 1 h) de un 77,2 por ciento, una viscosidad de U- en la escala Gardner-Holt, un índice de

ácido de 6,4 mg KOH, un índice de hidroxilo de 326,6 mg KOH/g, y un M_w de 371, un M_n de 329, un M_z de 421, y un peso molecular pico de 272 según se determinó mediante cromatografía de permeación en gel frente a un patrón de poliestireno.

5 EJEMPLO H

Se preparó un componente de isocianato compatible que comprendía un prepolímero isocianato funcional que contenía fósforo a partir de los siguientes ingredientes que se describen a continuación:

Ingredientes	Partes en peso (gramos)
DESMODUR XP2580 ³	398
RESINA DEL EJEMPLO G	108
Dilaurato de dibutilestaño	0,04
FYROL PCF ⁴	121
DURANATE TLA-100 ⁶	556
⁶ Poliisocianato disponible en Asahi Kasei Chemicals Corporation.	

10 Se colocaron un total de 398 gramos de DESMODUR XP2580 en un recipiente de reacción adecuado equipado con un agitador, sonda de temperatura, un condensador y un tubo de entrada de nitrógeno y se aplicó una manta de gas nitrógeno. A continuación se añadieron un total de 108 gramos de RESINA DEL EJEMPLO G y se mezclaron durante 15 minutos a temperatura ambiente. A continuación, se añadieron 0,04 gramos de dilaurato de dibutilestaño y la mezcla se calentó lentamente a 50 °C, a continuación a 80 °C y finalmente a 100 °C. En este momento se midió el peso equivalente de isocianato y se encontró que era 413 gramos por equivalente. A continuación, la mezcla de reacción se enfrió a 80 °C y se añadieron a continuación 121 gramos de FYROL PCF y 556 gramos de DURANATE TLA-100 a la mezcla de reacción. Los contenidos del reactor se enfriaron y se vertieron al exterior. El material final era una resina compatible y transparente con una medida de sólidos de un 98 % y un peso equivalente de isocianato de 266 gramos por equivalente.

EJEMPLO I

Se preparó un fosfonato diol a partir de los siguientes ingredientes:

Ingredientes	Amt en g
<u>Carga 1</u>	
Ácido fenilfosfónico	300,2
Acetato de butilo	608,0
<u>Carga 2</u>	
Cardura E-10P ²	915,8
<u>Carga 3</u>	
Cardura E10P ²	81,3

30 Los ingredientes de la Carga 1 se cargaron en un reactor adecuado equipado con una manta calefactora, condensador de reflujo, cabezal agitador, termopar, y puerto de entrada de N₂. Se aplicó una manta de N₂ al reactor y la mezcla se calentó durante 0,7 horas a 80 °C. En este momento la mezcla de reacción era una suspensión. A continuación se añadió la Carga 2 a la mezcla de reacción durante un periodo de 2 horas. A 1 hora de la alimentación la mezcla de reacción de era transparente. Después de un periodo de 3 horas, se encontró que el índice de ácido de la mezcla era 7,6 mg KOH/g. A continuación se añadió la Carga 3 al reactor y se mantuvo durante 0,75 horas. Se tomaron muestras de la mezcla de reacción de nuevo y se encontró que tenía un índice de ácido de 4,7 mg KOH/g. A continuación, la mezcla de reacción se sometió a un vacío de 60 mm de Hg at 80 °C durante 1

hora a la temperatura de reacción para retirar el acetato de butilo. La temperatura se aumentó a 75 °C a 60 mm de Hg y se mantuvo durante 1,75 horas; se rompió al vacío y se pesaron el matraz y los contenidos. Se volvió a aplicar un vacío de 60 mm de Hg y se aumentó la temperatura a 90 °C durante 1 hora. Se determinó que la eliminación aún no se había completado en peso. Se volvió a aplicar el vacío de nuevo durante 1 hora a 90 °C; en este momento se consideró que la eliminación era completa. La resina resultante era un fluido viscoso y transparente y se encontró que tenía una medida de sólidos (110 °C, 1 h) de un 90,1 por ciento, una viscosidad de Z2- en la escala Gardner-Holt, un índice de ácido de 3,1 mg KOH, un índice de hidroxilo de 158,6 mg KOH/g, y un M_w de 643, un M_n de 519, un M_z de 769, y un peso molecular pico de 668 según se determinó mediante cromatografía de permeación en gel frente a un patrón de poliestireno.

EJEMPLO J

Se preparó un componente de isocianato compatible que comprendía un prepolímero isocianato funcional que contenía fósforo a partir de los siguientes ingredientes que se describen a continuación:

Ingredientes	Partes en peso (gramos)
DIISOCIANATO DE ISOFORONA	86
RESINA DEL EJEMPLO I	130
Dilaurato de dibutilestaño	0,02
FYROL PCF ⁴	118
DESMODUR XP2580 ³	911

Se colocaron un total de 86 gramos de DIISOCIANATO DE ISOFORONA en un recipiente de reacción adecuado equipado con un agitador, sonda de temperatura, un condensador y un tubo de entrada de nitrógeno y se aplicó una manta de gas nitrógeno. A continuación se añadieron un total de 130 gramos de RESINA DEL EJEMPLO I y se mezclaron durante 15 minutos a temperatura ambiente. A continuación, se añadieron 0,02 gramos de dilaurato de dibutilestaño y la mezcla se calentó lentamente a 50 °C, a continuación a 80 °C y finalmente a 100 °C. En este momento se midió el peso equivalente de isocianato y se encontró que era 540 gramos por equivalente. A continuación, la mezcla de reacción se enfrió a 80 °C y se añadieron a continuación 124 gramos de FYROL PCF y 943 gramos de DESMODUR XP2580 a la mezcla de reacción. Los contenidos del reactor se enfriaron y se vertieron al exterior. El material final era una resina compatible y transparente con una medida de sólidos de un 96 % y un peso equivalente de isocianato de 265 gramos por equivalente.

EJEMPLO K (no es un ejemplo de la presente invención)

Se preparó un componente de isocianato que comprendía prepolímero isocianato funcional a partir de los siguientes ingredientes que se describen a continuación:

Ingredientes	Partes en peso (gramos)
DESMODUR XP2580 ¹	2264
EXOLIT OP550 ²	452
LEVAGARD 4090N ³	279
Dilaurato de dibutilestaño	0,3
FYROL PCF ⁴	840
DESMODUR XP2580 ¹	2262
DESMODUR XP2410 ¹	2262
¹ Disponible en Bayer Material Science Corporation. ² Disponible en Clariant Corporation. ³ Disponible en Lanxess. ⁴ Retardante de llama disponible en Supresta.	

Se colocaron un total de 2264 gramos de DESMODUR XP2580 en un recipiente de reacción adecuado equipado con un agitador, sonda de temperatura, un condensador y un tubo de entrada de nitrógeno y se aplicó una manta de gas nitrógeno. Se añadieron un total de 452 gramos de EXOLIT OP550 y 279 gramos de LEVAGARD 4090N y se mezclaron durante 15 minutos a temperatura ambiente. A continuación, se añadieron 0,3 gramos de dilaurato de dibutilestaño y la mezcla se calentó lentamente a 50 °C, a continuación a 80 °C y finalmente a 100 °C. En este

momento se midió el peso equivalente de isocianato y se encontró que era 431 gramos por equivalente. A continuación, la mezcla de reacción se enfrió a 80 °C y se añadieron a continuación 840 gramos de FYROL PCF, 2262 gramos de DESMODUR XP2580 y 2262 gramos de DESMODUR XP2410 a la mezcla de reacción. Los contenidos del reactor se enfriaron y se vertieron al exterior. El material final tenía una medida de sólidos de un 96 % y un peso equivalente de isocianato de 274 gramos por equivalente.

EJEMPLOS 1-8

Se prepararon composiciones de revestimiento de poliurea de la invención (Ejemplos 1-6) por combinación de un componente isocianato funcional de lado "A" (materiales que comprenden prepolímeros que comprenden dioles de fósforo de los Ejemplos B, D, F, H, y J, y K) y un componente amina funcional de lado "B" que no contiene fósforo (BDL-1724S disponible en PPG Industries, Inc.) de la siguiente forma: los componentes de lado A y B se cargaron en depósitos separados y se calentaron a 60 °C (140 °F) en un horno durante 1-3 horas antes de la pulverización. Las composiciones de revestimiento de poliurea se produjeron por mezcla en una proporción en volumen de 1:1 de cada uno de los componentes de lado A respecto a cada uno de los componentes de lado B en un dispositivo aplicador de tubo de mezcla estática disponible en Plas-Pak Industries, Inc. Las composiciones de revestimiento se aplicaron por pulverización a paneles de 15 cm x 46 cm (6" x 18") de una lámina de construcción tratada en autoclave reforzada con fibra de silicato de calcio que contenía fibras de origen natural (disponible con la denominación Tunnel Board Z en Taylored Industries, Indianola, PA) con un espesor de película de 70 a 90 mils (1,78 mm a 2,87 mm). Se determinaron los tiempos de adhesión para los revestimientos tocando periódicamente el panel con una mano enguantada y se juzgó que no había adhesión cuando el guante dejaba de pegarse en los de revestimientos. En todos los casos los revestimientos eran no adhesivos en < 2 minutos. La proporción de los equivalentes de isocianato respecto a los de amina estaba dentro del intervalo de 1,0 a 1,1. También se aplicaron dos ejemplos comparativos (Ejemplos 7 y 8) de la forma que se ha descrito anteriormente. En estos ejemplos, el componente de isocianato de lado "A" era CAT-128 (disponible en PPG Industries, Inc.) que no contiene un diol de fósforo. En el Ejemplo 8, y el componente de lado "B" era además una mezcla 95:5 en peso de BDL-1724 y Fyrol PCF.

Los revestimientos de poliurea preparados como se ha descrito anteriormente se ensayaron para resistencia a la llama de acuerdo con la norma ASTM E 162-02. En este método de ensayo, el sustrato revestido que se va a ensayar se mantiene cerca de una fuente de calor radiante, donde la parte superior del sustrato está alejada un 1 % de la fuente de calor e inclinada con un ángulo de 30°. Se pone en contacto una llama piloto con la parte superior del sustrato revestido en un intento de prender fuego al revestimiento. Se monitoriza la distancia que recorre la llama hacia el sustrato frente al tiempo. También se monitoriza la temperatura de la columna de humos por encima del revestimiento ardiendo. Para el método de ensayo se calcula un "índice de extensión de llama" (I_s) a partir del factor de extensión de llama (F_s) y el factor de desarrollo de calor (Q). En la mayoría de los ejemplos (aunque no en todos), el ensayo se llevó a cabo por duplicado o triplicado. La Tabla 1 muestra los resultados de este ensayo.

Tabla 1

Ejemplo	Componente de lado "A"	I_s 1	I_s 2	I_s 3	I_s promedio
1	Componente de isocianato del Ejemplo B	71,4	84,0	77,7	77,6
2	Componente de isocianato del Ejemplo D	74,1	89,5		81,8
3	Componente de isocianato del Ejemplo F	72,5	58,2	83,3	71,3
4	Componente de isocianato del Ejemplo H	68,0	77,5	78,9	75,0
5	Componente de isocianato del Ejemplo J	102,7	111,0	85,5	100,0
6 (comparativo)	CAT-128	260	305		283
7 (comparativo)	CAT-128	194			194

Los Ejemplos 1-5 ilustran que las composiciones de revestimiento de poliurea que comprenden componentes de isocianato que comprenden prepolímeros isocianato funcionales que comprenden dioles de fósforo tienen una resistencia a la llama superior en comparación con las composiciones de revestimiento comparables que comprenden un componente de isocianato que no se prepara con dioles de fósforo (Ejemplos 6 y 7). Además, el Ejemplo 7 demuestra que una composición con un retardante de llama no reactivo con fósforo sin un diol de fósforo en el prepolímero componente de isocianato no proporciona el mismo grado de resistencia a la llama que las composiciones que tienen tanto el retardante de llama de fósforo como el diol de fósforo en el componente de isocianato.

REIVINDICACIONES

1. Una composición de revestimiento de dos componentes (2K) que comprende:

5 (a) un primer componente que comprende isocianato, en donde dicho isocianato comprende un prepolímero isocianato funcional formado a partir de una mezcla de reacción que comprende un isocianato y un material que comprende un poliol que contiene fósforo, en donde la proporción de los equivalentes de los grupos isocianato con respecto a los equivalentes de los grupos hidroxilo es mayor de 1 y el poliol que contiene fósforo es:

10 i) el producto de reacción de un poliol inicial que contiene fósforo seleccionado entre polifosfato polioles, polifosfito polioles, polifosfonato polioles y las mezclas de los mismos y un compuesto de funcionalidad epoxi;

o
ii) el producto de reacción de un ácido que contiene fósforo, un compuesto de funcionalidad epoxi y, opcionalmente, un poliol inicial que contiene fósforo; y

15 (b) un segundo componente que comprende una poliamina, mediante lo cual el primer y el segundo componentes se mantienen separados y forman una poliurea después de mezclarse.

2. La composición de revestimiento que comprende además:

20 un poliuretano.

3. La composición de cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en la que la proporción de los equivalentes de los grupos isocianato con respecto a los equivalentes de los grupos amina es mayor de 1.

25 4. La composición de la reivindicación 1, en la que el primer componente comprende además un isocianato no prepolímero.

30 5. La composición de la reivindicación 1, en la que el poliol que contiene fósforo comprende polifosfato diol.

6. La composición de la reivindicación 1, en la que la mezcla de reacción comprende además uno o más de poliol, politiol y/o poliamina, en la que el poliol comprende preferentemente butanodiol, politetrametilenglicol éter o mezclas de los mismos.

35 7. La composición de cualquiera de las reivindicaciones 1, 2 y 4, que comprende además un material retardante de llama añadido al primer componente, al segundo componente o a ambos, en la que el material retardante de llama comprende preferentemente fosfato halogenado, fosfato sin halógenos, fosfato de tris(2-cloropropilo), fosfato de tris(2,3-dibromopropilo), fosfato de tris(1,3-dicloropropilo), fosfato de diamonio, sílice en polvo o ahumada, silicato laminar, hidróxido de aluminio, retardante de fuego bromado, compuesto aromático halogenado, óxido de antimonio, trihidrato de alúmina, boratos metálicos, borato de cinc, pentahidrato de metaborato de bario, ésteres de fosfato, cloruro de polivinilo, cianurato de melamina, fosfatos de melamina, fosfatos de polimelamina, pirofosfatos de melamina, pirofosfatos de polimelamina, borato de melamina, otros derivados de melamina y combinaciones de los mismos, mas preferentemente el material retardante de llama comprende grafito.

45 8. La composición de cualquiera de las reivindicaciones 1, 2 y 4, en la que el poliol que contiene fósforo es:

el producto de reacción de un poliol inicial que contiene fósforo seleccionado entre polifosfato polioles, polifosfito polioles, polifosfonato polioles y las mezclas de los mismos y

50 un compuesto de funcionalidad epoxi, en donde el compuesto de funcionalidad epoxi comprende óxido de etileno, óxido de propileno, 1,2-epoxibutano, butil glicidil éter, éster de glicidilo del ácido neodecanoico, o combinaciones de los mismos.

9. La composición de revestimiento de la reivindicación 2, en la que el poliuretano se forma *in situ* o en la que el poliuretano se añade al primer componente, al segundo componente o a ambos.

55 10. Un artículo revestido que comprende

A un sustrato, una primera capa depositada a partir de una primera composición aplicada sobre al menos una parte del sustrato; y una segunda capa depositada a partir de una segunda composición aplicada sobre al menos una parte de la primera capa, en donde al menos una de la primera composición y de la segunda composición comprende la composición de revestimiento de las reivindicaciones 1 o 2, o

60 B un sustrato; y una capa de revestimiento formada con la composición de revestimiento de las reivindicaciones 1 o 2 depositada sobre al menos una parte del sustrato y opcionalmente una segunda capa que comprende la composición de revestimiento de las reivindicaciones 1 o 2 aplicada sobre la capa de revestimiento para formar una segunda capa y en donde la segunda capa tiene una textura superficial mayor que la textura superficial de la capa de revestimiento.

65

11. Un método para formar un artículo revestido, que comprende:

- proporcionar un sustrato; y

5 - aplicar una primera capa depositada a partir de una primera composición, y aplicar una segunda capa depositada a partir de una segunda composición sobre al menos una parte de la primera capa, comprendiendo al menos una de la primera composición y de la segunda composición la composición de revestimiento de las reivindicaciones 1 o 2.

10 12. Uso de un material que comprende un poliol que contiene fósforo, en donde el poliol que contiene fósforo es:

i) el producto de reacción de un poliol inicial que contiene fósforo seleccionado entre polifosfato polioles, polifosfito polioles, polifosfonato polioles y las mezclas de los mismos y un compuesto de funcionalidad epoxi; o

15 ii) el producto de reacción de un ácido que contiene fósforo, un compuesto de funcionalidad epoxi, y, opcionalmente, un poliol inicial que contiene fósforo como material retardante de llama en la composición de cualquiera de las reivindicaciones 1 o 2.