

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 603 056**

51 Int. Cl.:

**C08G 18/10** (2006.01)

**C08G 18/32** (2006.01)

**C09D 175/02** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **16.12.2010 PCT/US2010/060775**

87 Fecha y número de publicación internacional: **14.07.2011 WO11084602**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **16.12.2010 E 10799197 (8)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **17.08.2016 EP 2513181**

54 Título: **Composición de recubrimiento**

30 Prioridad:

**17.12.2009 US 287512 P**

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

**23.02.2017**

73 Titular/es:

**ALBEMARLE CORPORATION (100.0%)  
451 Florida Street  
Baton Rouge, LA 70801, US**

72 Inventor/es:

**SCHREIBER, PETER, J.;  
LANE, SAMUEL, L. y  
WIGGINS, PAUL, L.**

74 Agente/Representante:

**CARVAJAL Y URQUIJO, Isabel**

ES 2 603 056 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

Composición de recubrimiento

Campo de la invención

5 La presente invención se refiere a una composición de recubrimiento. Más en particular la presente invención se refiere a una composición de recubrimiento que comprende una composición de curado de amina que comprende una diamina secundaria bis-aromática, una diamina primaria bis-aromática y opcionalmente una diamina primaria mono-aromática.

Antecedentes de la invención

10 Los recubrimientos de poliuretano y poliurea se han empleado en un gran número de usos tales como recubrimientos para tejados, suelos o superficies expuestas a condiciones de exteriores. Los recubrimientos de poliuretano o poliurea de dos componentes (2K) se preparan normalmente mezclando *in situ* entre sí y haciendo reaccionar un agente de curado con un prepolímero terminado en isocianato.

15 El prepolímero terminado en isocianato se obtiene haciendo reaccionar un poliol o poliamina con un isocianato (por ejemplo, tolueno diisocianato o "TDI"). Uno de los agentes de curado más ampliamente usados para recubrimientos de poliuretano es 4,4'-metilen-bis(2-cloroanilina) (en adelante denominada simplemente "MOCA"). Pueden usarse también aditivos opcionales tales como un catalizador de plomo organometálico y plastificantes. Tras mezclar, el recubrimiento se aplica normalmente a mano con el uso de una paleta, una espátula o peine.

20 MOCA se usa convencionalmente como agente de curado para recubrimientos de poliuretano porque tiene ciertos atributos favorables, por ejemplo, reacciona con el prepolímero terminado en isocianato de forma relativamente suave y puede garantizar una vida útil factible. La vida útil es el periodo de tiempo transcurrido tras mezclar el prepolímero y agente de curado durante el cual la mezcla puede aplicarse sin problemas indebidos, definido generalmente como el tiempo transcurrido tras mezclar hasta un aumento de viscosidad hasta cien mil centipoises. Además, MOCA proporciona a los recubrimientos de poliuretano diversas propiedades físicas/mecánicas tales como dureza, resistencia a la tracción, alargamiento de rotura y resistencia al desgarro adecuadas. Estas propiedades son importantes especialmente cuando el poliuretano se usa como recubrimiento impermeable. Por lo tanto, MOCA se usa ampliamente como agente de curado debido a las propiedades que confiere a recubrimientos impermeables de poliuretano.

30 Sin embargo, MOCA tiene varias desventajas. La desventaja más grave es que, de acuerdo con la Agencia Internacional para la Investigación del Cáncer (International Agency for Research on Cancer) (IARC), MOCA es carcinogénica para los seres humanos y, por lo tanto, una preocupación de seguridad y sanitaria para los trabajadores que aplican los recubrimientos y para el consumidor que están expuestos a recubrimientos formulados de manera inapropiada. (Véase también Carcinogenicity of Some Aromatic Amines, Organic Dyes, and Related Exposures, The Lancet Oncology, volumen 9, número 4, páginas 322 - 323, abril de 2008, que describe que MOCA provoca tumores en muchos sitios en ratones y ratas y tumores de vejiga en perros).

35 Además, MOCA es un sólido y altamente cristalina a temperatura ambiente, lo que la hace difícil de disolver, propensa a precipitación y, por lo tanto, difícil trabajar con ella en aplicaciones de recubrimiento.

Por consiguiente, existe una necesidad de desarrollar un agente de curado para recubrimientos de poliuretano o poliurea, que no tienen las preocupaciones de seguridad y sanitarias de MOCA y proporcione a los recubrimientos de poliuretano o poliurea buenas propiedades físicas / mecánicas.

40 El documento WO 2005/003203 A2 divulga un material de poliuretano termoestable para una cubierta de pelota de golf, material de poliuretano termoestable que está formado a partir de reactivos que comprenden al menos un prepolímero de poliuretano alifático y una combinación de curado que comprende un agente de curado aromático en una cantidad de 10 a 90 partes por cien partes de la combinación de curado y un agente de curado alifático en una cantidad de 10 a 90 partes por cien partes de la combinación de curado. La combinación de curado está compuesta por 4,4'-metilen-bis-(2,6-dietil)anilina y un segundo agente de curado seleccionado del grupo que consiste en N,N'-bis-alkil-p-fenilendiamina, N,N'-dialquilaminodifenilmetano con etilendiamina tetrapropoxilada y una diamina alifática.

50 El documento GB 1 341 018 A divulga un proceso para la fabricación de poliarilaminas con puente de metileno que comprende hacer reaccionar arilaminas secundarias o terciarias con formaldehído en ausencia de catalizador añadido o en presencia de un catalizador débil en una cantidad de desde 0,01 hasta 0,00001 moles por moles de arilamina, a una temperatura de 120°C o superior.

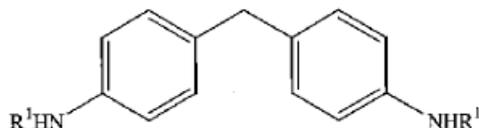
La patente japonesa con n.º 3445364 B divulga poliuretanos, útiles como recubrimientos, en los que el agente de curado consiste en 4,4'-bis(sec-butilamino)difenilmetano (SBMDA) y dietiltoluen-diamina (DEDTA).

Sumario de la invención

La presente invención se refiere a una composición de recubrimiento que comprende:

5 a) una composición de curado de amina que comprende:

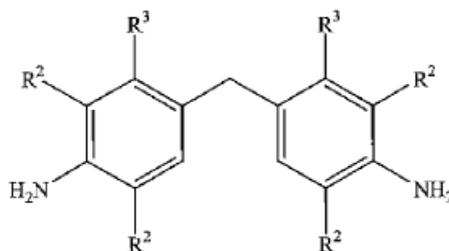
(i) del 60 % en moles al 90 % en moles de una diamina secundaria bis-aromática que tiene la Fórmula I



Fórmula I

en la que cada R<sup>1</sup> es independientemente un alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>; y

(ii) del 10 % en moles al 40 % en moles de una diamina primaria bis-aromática que tiene la Fórmula II



Fórmula II

10

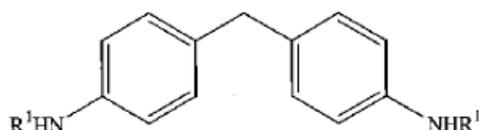
en la que cada R<sup>2</sup> es independientemente un alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>; y cada R<sup>3</sup> es independientemente cloro, bromo, flúor o hidrógeno, y en la que el % en moles se basa en los moles totales de la diamina secundaria bis-aromática y la diamina primaria bis-aromática; y (b) un prepolímero que tiene grupos isocianato (NCO) libres; en la que la razón molar de los grupos NCO en el prepolímero con respecto a los grupos amina (-NH<sub>2</sub>) en la composición de curado de amina oscila desde 0,8 hasta 2,0.

15

Descripción detallada de la invención

La presente invención se refiere a una composición de recubrimiento que comprende:

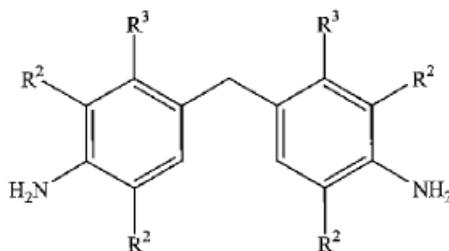
a) una composición de curado de amina que comprende: (i) del 60 % en moles al 90 % en moles de una diamina secundaria bis-aromática que tiene la Fórmula I



Fórmula I

20

en la que cada R<sup>1</sup> es independientemente un alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>; y (ii) del 10 % en moles al 40 % en moles de una diamina primaria bis-aromática que tiene la Fórmula II



Fórmula II

- 5 en la que cada  $R^2$  es independientemente un alquilo  $C_1-C_{10}$ ; y cada  $R^3$  es independientemente cloro, bromo, flúor o hidrógeno, y en la que el % en moles se basa en los moles totales de la diamina secundaria bis-aromática y la diamina primaria bisaromática; y (b) un prepolímero que tiene grupos isocianato (NCO) libres; en la que la razón molar de los grupos NCO en el prepolímero con respecto a los grupos amina ( $-NH_2$ ) en la composición de curado de amina oscila desde 0,8 hasta 2,0.

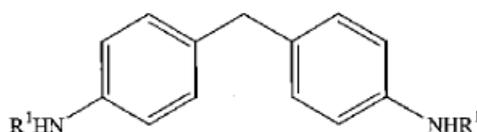
Una realización es en la que la diamina secundaria bis-aromática de Fórmula I se selecciona del grupo que consiste en: 4,4'-bis(sec-butilamino)difenilmetano (SBMDA).

- 10 Otra realización es en la que la diamina primaria bis-aromática de Fórmula II se selecciona del grupo que consiste en 4,4'-metilen-bis-(2-etil-6-metil-anilina) (NMMEA); 4,4'-metilen-bis-(2,6-dietilanilina) (MDEA); 4,4'-metilen-bis-(2-isopropil-6-metil-anilina) (MMIPA); metilen-bis-orto-cloroanilina (MBOCA); 4,4'-metilen-bis-(2-metil-anilina) (MMA); 4,4'-metilen-bis-(2-cloro-6-etilanilina) (MCEA); 4,4'-metilen-bis-(3-cloro-2,6-dietilanilina) (MCDEA); 4,4'-metilen-bis(2,6-diisopropilanilina) (MDIPA) o mezclas de las mismas.

- 15 En otra realización, la cantidad de diamina secundaria bis-aromática de Fórmula I puede oscilar del 65 % en moles al 85 % en moles o desde el 70 % en moles hasta el 80 % en moles basándose en los moles totales de la diamina secundaria bis-aromática y la diamina primaria bis-aromática. La cantidad de diamina primaria bis-aromática de Fórmula II puede oscilar desde el 15 % en moles hasta el 35 % en moles o desde el 20 % en moles hasta el 30 % en moles basándose en los moles totales de la diamina secundaria bis-aromática y la diamina primaria bis-aromática.

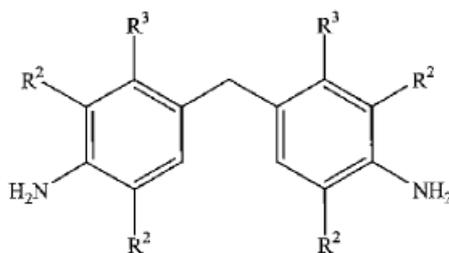
Esta invención se refiere también a una composición de recubrimiento que comprende:

- 20 a) una composición de curado de amina que comprende: (i) más del 50 % en moles de una diamina secundaria bis-aromática que tiene la Fórmula I



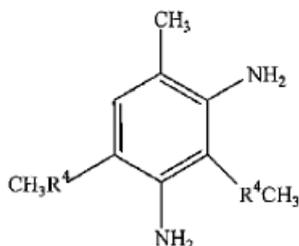
Fórmula I

en la que cada  $R^1$  es independientemente un alquilo  $C_1-C_{10}$ , (ii) del 3 % en moles al 47 % en moles de una diamina primaria bis-aromática que tiene la Fórmula II

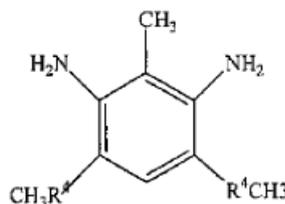


Fórmula II

en la que cada  $R^2$  es independientemente un alquilo  $C_1-C_{10}$ ; y cada  $R^3$  es independientemente cloro, bromo, flúor o hidrógeno; y (iii) del 3 % en moles al 47 % en moles de una diamina primaria mono-aromática que tiene la Fórmula IIIa, IIIb o mezclas de las mismas;



Fórmula IIIa



Fórmula IIIb

- 5 en las que cada  $R^4$  es independientemente  $-CH_2-$  o  $-S-$ ; en la que el % en moles se basa en los moles totales de la diamina secundaria bis-aromática, la diamina primaria bis-aromática y la diamina primaria mono-aromática; y (b) un prepolímero que tiene grupos isocianato (NCO) libres; en la que la razón molar de los grupos NCO en el prepolímero con respecto a los grupos amina ( $-NH_2$ ) en la composición de curado de amina oscila desde 0,8 hasta 2,0.
- 10 En otras realizaciones, la cantidad de diamina secundaria bis-aromática de Fórmula I puede oscilar del 55 % en moles al 90 % en moles o desde el 60 % en moles hasta el 85 % en moles basándose en los moles totales de la diamina secundaria bis-aromática, la diamina primaria bis-aromática y la diamina primaria mono-aromática. La cantidad de diamina primaria bis-aromática de Fórmula II puede oscilar desde el 5 % en moles hasta el 30 % en moles o desde el 10 % en moles hasta el 25 % en moles basándose en los moles totales de la diamina secundaria bis-aromática, la diamina primaria bis-aromática y la diamina primaria mono-aromática.
- 15 bis-aromática, la diamina primaria bis-aromática y la diamina primaria mono-aromática. La cantidad de diamina primaria mono-aromática que tiene la Fórmula IIIa, IIIb o mezclas de las mismas puede oscilar desde el 5 % en moles hasta el 30 % en moles o desde el 10 % en moles hasta el 25 % en moles basándose en los moles totales de la diamina secundaria bis-aromática, la diamina primaria bis-aromática y la diamina primaria mono-aromática.
- 20 Una realización es en la que la diamina secundaria bis-aromática de Fórmula I se selecciona del grupo que consiste en: 4,4'-bis(sec-butilamino)difenilmetano (SBMDA).
- Otra realización es en la que la diamina primaria bis-aromática de Fórmula II se selecciona del grupo que consiste en 4,4'-metilen-bis-(2-etil-6-metil-anilina) (NMMEA); 4,4'-metilen-bis-(2,6-dietilanilina) (MDEA); 4,4'-metilen-bis-(2-isopropil-6-metil-anilina) (MMIPA); metilen-bis-orto-cloroanilina (MBOCA); 4,4'-metilen-bis-(2-metil-anilina) (MMA); 4,4'-metilen-bis-(2-cloro-6-etilanilina) (MCEA); 4,4'-metilen-bis-(3-cloro-2,6-dietilanilina) (MCDEA); 4,4'-metilen-bis(2,6-diisopropilanilina) (MDIPA) o mezclas de las mismas.
- 25 Otra realización es en la que la diamina primaria mono-aromática de Fórmulas IIIa o IIIb se selecciona del grupo que consiste en: 3,5-dietiltoluen-2,4-diamina, 3,5-dietiltoluen-2,6-diamina o mezclas de las mismas. La mezcla de estos dos compuestos se denomina comúnmente DEDTA y un ejemplo de un producto comercial es Ethacure 100 de Albemarle Corporation.
- 30 El término "alquilo", tal como se usa en el presente documento, incluye radicales hidrocarburo monovalentes saturados que tienen restos lineales o ramificados. Los ejemplos de grupos alquilo incluyen, pero no se limitan a, metilo, etilo, propilo, isopropilo, butilo, isobutilo, t-butilo, pentilo y hexilo.
- 35 El prepolímero terminado en isocianato puede formarse mediante la reacción entre tolueno diisocianato en exceso (TDI) y un polioliol, "alto contenido en 2,4-MDI" en exceso y un polioliol, tolueno diisocianato en exceso (TDI) y una poliamina, "alto contenido en 2,4-MDI" en exceso y una poliamina o combinaciones de los mismos. Preferiblemente, el prepolímero terminado en isocianato es un prepolímero de poliuretano formado mediante la reacción entre tolueno diisocianato en exceso (TDI) y un polioliol o "alto contenido en 2,4-MDI" en exceso y un polioliol o combinaciones de los mismos.
- 40 El TDI comercialmente disponible cuyo contenido en isómero 2,4 oscila desde el 65 hasta el 100% en peso puede usarse como el TDI de partida en la producción del prepolímero terminado en isocianato. El prepolímero terminado en isocianato formado a partir de TDI cuyo contenido en isómero 2,4 es bajo, es probable que tenga una vida útil corta. Por lo tanto, para obtener una vida útil deseada, se prefiere emplear TDI cuyo contenido en isómero 2,4 sea al menos el 80% en peso, especialmente al menos el 85% en peso.

"Alto contenido en 2,4-MDI" se define como difenilmetano diisocianato que comprende: (i) desde el 10 hasta el 60% en peso de 2,4'-difenilmetano diisocianato, (ii) menos del 6% en peso de 2,2'-difenilmetano diisocianato, y (iii) siendo el resto 4,4'-difenilmetano diisocianato.

5 El polioliol que puede usarse para formar el prepolímero puede ser cualquier polioliol usado convencionalmente en recubrimientos de poliuretano. Preferiblemente, el polioliol es un polioxipropileno polioliol, un polioxietilenepropileno polioliol, politetrametilen éter glicol, poliéster, policaprolactona o mezclas de las mismas.

La poliamina que puede usarse para formar el prepolímero puede ser cualquier poliamina usada convencionalmente en recubrimientos de poliurea. Preferiblemente, la poliamina es una polioxipropileno poliamina o una polioxietilenepropileno poliamina

10 Para obtener el prepolímero terminado en isocianato deseado, se prefiere que el polioliol o la poliamina tengan un peso molecular promedio de 1000 a 8000, preferiblemente de 1700 a 6000. Se prefiere además que del 30 al 90% en peso del polioliol o de la poliamina anteriores sea un diol o una diamina. Se prefiere también que la funcionalidad hidroxilo o amina del prepolímero sea igual o mayor que aproximadamente 2.

15 Ejemplos de algunos polioles comerciales que pueden usarse son los polioles Voranol<sup>®</sup>, de Dow Chemical Company, y los polioles Pluracol<sup>®</sup> de BASF Corporation.

Ejemplos de poliaminas comercialmente disponibles son las poliaminas Jeffamine<sup>®</sup> y XTJ de Huntsman Performance Products y polieteraminas de BASF tales como Polieteraminas D2000.

20 El prepolímero terminado en isocianato tendrá un contenido en grupos NCO que oscila desde el 1,0 hasta el 15,0% en peso o desde el 1,25 hasta el 10,0% en peso o desde el 1,5 hasta el 5,0% en peso, basándose en el peso total del prepolímero.

25 En esta invención pueden usarse prepolímeros comerciales disponibles. Ejemplos no limitativos de tales prepolímeros comerciales son los prepolímeros de poliuretano Airthane<sup>®</sup> y Versathane<sup>®</sup> de Air Products and Chemicals Inc., los prepolímeros Adiprene<sup>®</sup> y Vibrathane<sup>®</sup> de Chemtura Corporation, los prepolímeros Takenate<sup>®</sup> de Mitsui Chemicals, el prepolímero de poliuretano Echelon<sup>™</sup> de Dow Chemicals Company, el prepolímero de poliuretano Imuthane<sup>™</sup> de C.O.I.M. S.p.A, y los prepolímeros de poliuretano Baytec<sup>®</sup> de Bayer MaterialSciences.

Plastificantes convencionales, que no son reactivos con los grupos NCO del prepolímero terminado en isocianato, pueden usarse también en esta invención. Ejemplos no limitativos de tales plastificantes incluyen ftalatos de dibutilo, diheptilo, dioctilo y butil bencilo, adipato de dioctilo, parafina clorada, fosfato de tricresilo y fosfato de tris( $\beta$ -cloropropilo).

30 El plastificante anterior deberá añadirse al componente de composición de curado de amina de la composición de recubrimiento. La cantidad de plastificante que puede usarse está en la cantidad de desde 20 hasta 130 partes en peso, o desde 30 hasta 120 partes en peso, o desde 40 hasta 100 partes en peso por 100 partes en peso del prepolímero terminado en isocianato.

35 En esta invención puede usarse también una carga inorgánica. Los ejemplos de cargas de este tipo incluyen, pero no se limitan a: carbonato de calcio, talco, caolín, zeolitas o tierra de diatomeas, un pigmento tal como óxido de cromo, óxido de hierro rojo, óxidos de hierro, negro de carbono u óxido de titanio.

40 Las cargas anteriores se añadirán al componente de composición de curado de amina de la composición de recubrimiento. La cantidad de carga que puede usarse está en los intervalos de cantidades desde 5 hasta 150 partes en peso, o desde 10 hasta 120 partes en peso, o desde 15 hasta 100 partes en peso por 100 partes en peso del prepolímero terminado en isocianato.

También pueden estar presentes estabilizadores en la composición tales como aminas impedidas, fenoles impedidos o compuestos de benzotriazol.

45 La cantidad de prepolímero con respecto a la composición de curado de amina oscilará de modo que la razón molar de los grupos NCO en el prepolímero con respecto a la amina (grupos -NH<sub>2</sub>) en la composición de curado de amina oscile desde 0,8 hasta 2,0, o desde 0,85 hasta 1,7.

Esta invención se refiere además a un recubrimiento que comprende mezclar o hacer reaccionar la composición de curado de amina con el prepolímero.

La vida útil del recubrimiento oscilará desde 45 min hasta 180 min o preferiblemente desde 60 min hasta 150

minutos. Esto permitirá un tiempo suficiente para que los componentes se mezclen y se apliquen, puesto que estos recubrimientos se aplican normalmente mediante operaciones manuales en las que los trabajadores usan una paleta, una espátula o un peine.

5 Es también deseable que el recubrimiento tenga ciertas propiedades mecánicas de película especialmente cuando se usa como recubrimiento impermeable. Por ejemplo, la norma industrial japonesa para recubrimientos de tejados (JIS A 6021) requiere que la resistencia a la tracción a 20°C sea mayor que 245,2 N/cm<sup>2</sup> (356 psi), la resistencia al desgarro a 20°C será mayor que 147 N/cm (84 lb/pulgada), y el alargamiento de rotura a 20°C será mayor que el 450%. La dureza del recubrimiento será mayor que 30 o preferiblemente mayor que 50 en la escala de dureza Shore A. El recubrimiento de la presente invención puede usarse como recubrimiento impermeable para tejados, suelos o superficies expuestas a condiciones de exteriores, tales como suelos de hormigón.

10 Los siguientes Ejemplos ilustran la presente invención. Ha de entenderse, sin embargo, que la invención, tal como se describe plenamente en el presente documento y tal como se enuncia en las reivindicaciones, no pretende limitarse a los detalles de los siguientes Ejemplos.

### Ejemplos

#### 15 **Ejemplo 1 Preparación de recubrimiento de poliuretano usando la composición de curado de SBMDA/MDEA 80/20**

Se cargaron 100 g de un prepolímero de TDI (NCO al 3,52% Airthane® PPT-80a, Air Products and Chemicals) en un vaso de precipitados de plástico de 500 ml. Se añadieron en capas 50 g de carbonato de calcio encima del prepolímero. En un vaso de precipitados separado, se disolvieron 2,17 g de 4,4'-metilen-bis-(2,6-dietilnilina) (MDEA) (Lonzacure® M-DEA de Lonza Group Ltd) en 8,67 g de 4,4'-bis-(sec-butilamino)difenilmetano (SBMDA) (Ethacure® 420 de Albemarle Corporation) y 39,2 g de ftalato de dioctilo (DOP) de Sigma-Aldrich Corporation. Esta composición de combinación de curado de amina consistía en una razón molar de SBMDA/MDEA de 80/20.

20 Una vez disuelta, la composición de combinación de curado de amina se vertió encima del carbonato de calcio. El agente de curado, carbonato de calcio y prepolímero se agitaron usando un agitador mecánico equipado con una paleta agitadora de 3 hélices de 2,5 pulgadas fijada a 1000 rpm. La mezcla se agitó durante 1,5 minutos. Se vertieron 20 ml de la mezcla en un vial dracma de 30 ml y se colocó bajo un viscosímetro, entonces se usó para medir el aumento de viscosidad en la mezcla. Un viscosímetro Brookfield DV-I equipado con un husillo RV-7 se usó para determinar la vida útil del recubrimiento. La vida útil se definió como el tiempo desde el final del mezclado hasta el momento en el que la viscosidad alcanzó 100.000 cPs (documento US 5.688.892).

30 El resto de la mezcla se vertió sobre un pedazo de 8 pulgadas x 11 pulgadas de papel antiadhesivo fijado a una superficie plana, a nivel horizontal con raíles de aluminio de 1/8 pulgadas sujetos a los 3 bordes del sustrato. La mezcla se vertió en un extremo del molde y se arrastró hasta el extremo abierto del molde. La mezcla en exceso se alejó del molde. El grosor típico de los recubrimientos resultantes eran de aproximadamente 0,1 pulgadas (2,5 mm)

35 La temperatura de las formulaciones y los moldes eran temperatura ambiente, 23-24 °C. La vida útil resultante fue de 88 minutos. El recubrimiento reposó sin alteraciones durante 7 días a temperatura ambiente para permitir el curado completo. El recubrimiento se cortó en las formas de prueba apropiadas para realizar las pruebas de propiedades físicas a aproximadamente 24°C. (Resistencia a la tracción ASTM D-412; Resistencia al desgarro ASTM D-624; dureza ASTM D-2240).

#### 40 **Ejemplos 2-4 Preparación de recubrimiento de poliuretano usando la composición de curado de SBMDA/MDEA**

Se repitió el mismo procedimiento que en el Ejemplo 1, con la excepción de que se modificó la relación molar de la composición de combinación de curado de amina MDEA y SBMDA. Se añadió suficiente DOP para llevar la masa del agente de curado hasta 50 g, o ½ de la masa del prepolímero. La masa total de la mezcla fue de 200 g en cada ejemplo. La vida útil y las propiedades mecánicas para estos ejemplos se muestran en la Tabla 1.

#### 45 **Ejemplos 5-7 Preparación de recubrimiento de poliuretano usando la composición de curado de SBMDA/MDEA/DETDA**

50 Se usó el mismo procedimiento que en el Ejemplo 1, con la excepción de que la composición de combinación de curado de amina consiste en una combinación ternaria de SBMDA, MDEA y DETDA (Ethacure® 100 de Albemarle Corporation). Se añadió suficiente DOP para llevar la masa del agente de curado hasta 50 g, o ½ la masa del prepolímero. La masa total de la mezcla fue de 200 g en cada ejemplo. La vida útil y las propiedades mecánicas para estos ejemplos se muestran en la Tabla 1.

**Ejemplos Comparativos 8-11 Preparación de recubrimiento de poliuretano usando la composición de curado de SBMDA/DETDA**

5 Se usó el mismo procedimiento que en el Ejemplo 1, con la excepción de que la composición de combinación de curado de amina consiste en una combinación de SBMDA y DETDA. Se añadió suficiente DOP para llevar la masa del agente de curado hasta 50 g, o  $\frac{1}{2}$  la masa del prepolímero. La masa total de la mezcla fue de 200 g en cada ejemplo. La vida útil y las propiedades mecánicas para estos ejemplos se muestran en la Tabla 1.

Tabla 1: Datos de formulación y propiedades para los Ejemplos 1-11

Ejemplo	1	2	3	4	5	6	7	C-8	C-9	C-10	C-11
Cara A											
Prepolimero	Air Products PPT-80a										
Masa de PP	100										
% NCO	3,52										
Indice	1,20										
Cara B (masas de los componentes)											
Masa de MDEA	2,17	3,25	4,34	5,42	1,08	1,63	2,17	0	0	0	0
Masa de SBMDA	8,67	7,59	6,50	5,42	8,67	7,59	6,50	24	8,63	7,26	6,52
Masa de DETDA	0	0	0	0	0,62	0,93	1,24	0,62	1,24	2,05	2,50
Masa de DOP	39,2	39,2	39,2	39,2	39,6	39,9	40,1	40,2	41,3	50,0	50,0
Masa de CaCO3	50,0	50,0	50,0	50,0	50,0	50,0	50,0	50,0	50,0	50,0	50,0
Cara B (% en moles de aminas)											
% eq. de MDEA	20	30	40	50	10	15	20	0	0	0	0
% eq. de SBMDA	80	70	60	50	80	70	60	90	80	67	60
% eq. de DETDA	0	0	0	0	10	15	20	10	20	33	40
Propiedades											
Vida útil (min)	88	59	43	32	142	92	64	-240	176	94	69
Dureza (A)	57	65	69	70	48	55	60	28	40	50	52
Tracción (psi)	427	499	503	662	443	469	522	269	372	429	430
Pa	29,44 x 10 <sup>5</sup>	34,40 x 10 <sup>5</sup>	34,68 x 10 <sup>5</sup>	45,64 x 10 <sup>5</sup>	30,54 x 10 <sup>5</sup>	32,34 x 10 <sup>5</sup>	35,99 x 10 <sup>5</sup>	18,55 x 10 <sup>5</sup>	25,65 x 10 <sup>5</sup>	29,58 x 10 <sup>5</sup>	29,65 x 10 <sup>5</sup>
Alargamiento (%)	697	518	424	396	839	670	616	1177	1019	716	649
Desgarro (lb/pul.)	91,8	116	128	142	86,7	113	119	48,7	67	89	98
Kg/cm	16,39	20,72	22,86	25,36	15,48	20,18	21,25	8,70	11,89	15,89	17,50

Los resultados demuestran que los recubrimientos de poliuretano que usan las composiciones de combinación de curado de amina de la presente invención tienen una vida útil adecuada (de 43 a 142 minutos) y, globalmente, mejores propiedades mecánicas que los Ejemplos Comparativos 8 a 11 de la técnica anterior. Además, los ejemplos de recubrimiento de poliuretano inventivos de la presente invención demuestran que tienen una vida útil y unas propiedades mecánicas que son útiles como recubrimientos impermeables bajo la norma japonesa JIS A 6021.

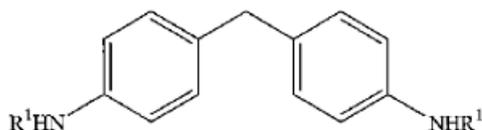
Los componentes mencionados su nombre o fórmula química en cualquier parte en la memoria descriptiva o reivindicaciones del presente documento, ya se mencionen en singular o en plural, se identifica que existen antes de entrar en contacto con otra sustancia mencionada por su nombre químico o tipo químico (por ejemplo, otro componente, un disolvente, o etc.). No importa qué cambios, transformaciones y/o reacciones químicas, si se ha producido alguno, tienen lugar en la mezcla o solución resultante tales como cambios, transformaciones y/o reacciones, son el resultado natural de juntar los componentes especificados en las condiciones exigidas de acuerdo con la presente divulgación. Por lo tanto, los componentes se identifican como ingredientes que van a juntarse junto con la realización de una operación deseada o en la formación de una composición deseada. Es decir, aunque las reivindicaciones a continuación en el presente documento puedan referirse a sustancias, componentes y/o ingredientes en el tiempo verbal presente ("comprende", "es", etc.), la referencia es a la sustancia, componente o ingrediente como existía en el momento justo antes de ponerse en contacto, combinarse o mezclarse por primera vez con uno o más sustancias, componentes y/o ingredientes distintos de acuerdo con la presente divulgación. El hecho de que una sustancia, componente o ingrediente pueda haber perdido su identidad original a través de una reacción o transformación química durante el transcurso de las operaciones de poner en contacto, combinar o mezclar, si se efectúan de acuerdo con esta divulgación y la pericia común de un químico, no es, por lo tanto, ninguna preocupación práctica.

REIVINDICACIONES

1. Una composición que comprende:

a) una composición de curado de amina que comprende:

(i) del 60 % en moles al 90 % en moles de una diamina secundaria bis-aromática que tiene la Fórmula I

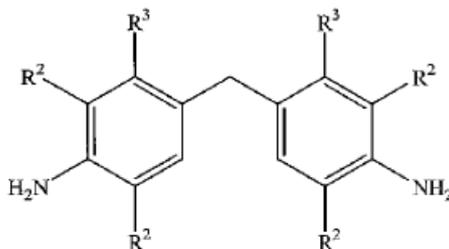


Fórmula I

5

en la que cada R<sup>1</sup> es independientemente un alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>; y

(ii) del 10 % en moles al 40 % en moles de una diamina primaria bis-aromática que tiene la Fórmula II



Fórmula II

10

en la que cada R<sup>2</sup> es independientemente un alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>; y cada R<sup>3</sup> es independientemente cloro, bromo, flúor o hidrógeno, y en la que el % en moles se basa en los moles totales de la diamina secundaria bis-aromática y la diamina primaria bis-aromática; y

(b) un prepolímero que tiene grupos isocianato (NCO) libres;

en la que la razón molar de los grupos NCO en el prepolímero con respecto a los grupos amina (-NH<sub>2</sub>) en la composición de curado de amina oscila desde 0,8 hasta 2,0.

15

2. La composición de acuerdo con la reivindicación 1, en la que la diamina secundaria bis-aromática de Fórmula I se selecciona del grupo que consiste en: 4,4'-bis(sec-butilamino)difenilmetano.

20

3. La composición de acuerdo con la reivindicación 1, en la que la diamina primaria bis-aromática de Fórmula II se selecciona del grupo que consiste en 4,4'-metilen-bis-(2-etil-6-metil-anilina) (NMMEA); 4,4'-metilen-bis-(2,6-dietilanilina) (MDEA); 4,4'-metilen-bis-(2-isopropil-6-metil-anilina) (MMIPA); metilen-bis-orto-cloroanilina (MBOCA); 4,4'-metilen-bis-(2-metil-anilina) (MMA); 4,4'-metilen-bis-(2-cloro-6-etil-anilina) (MCEA); 4,4'-metilen-bis-(3-cloro-2,6-dietilanilina) (MCDEA); 4,4'-metilen-bis(2,6-diisopropilanilina) (MDIPA) o mezclas de las mismas.

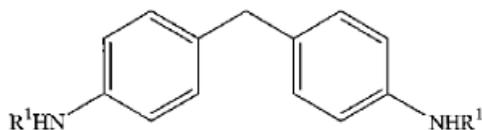
4. La composición de acuerdo con la reivindicación 3, en la que la diamina primaria bis-aromática de Fórmula II es 4,4'-metilen-bis-(2,6-dietilanilina) (MDEA).

5. Una composición que comprende:

25

a) una composición de curado de amina que comprende:

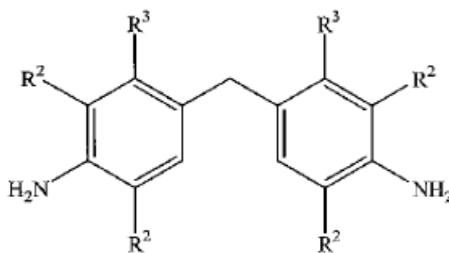
(i) más del 50 % en moles de una diamina secundaria bis-aromática que tiene la Fórmula I



Fórmula I

en la que cada R<sup>1</sup> es independientemente un alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>,

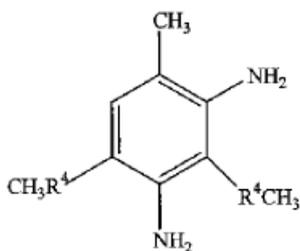
(ii) del 3 % en moles al 47 % en moles de una diamina primaria bis-aromática que tiene la Fórmula II



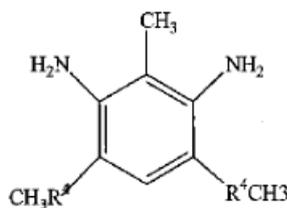
Fórmula II

5 en la que cada R<sup>2</sup> es independientemente un alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>; y cada R<sup>3</sup> es independientemente cloro, bromo, flúor o hidrógeno; y

(iii) del 3 % en moles al 47 % en moles de una diamina primaria mono-aromática que tiene la Fórmula IIIa, IIIb, o mezclas de las mismas;



Fórmula IIIa



Fórmula IIIb

10 en las que cada R<sup>4</sup> es independientemente -CH<sub>2</sub>- o -S-;

en la que el % en moles se basa en los moles totales de la diamina secundaria bis-aromática, la diamina primaria bis-aromática y la diamina primaria mono-aromática; y

(b) un prepolímero que tiene grupos isocianato (NCO) libres;

15 en la que la razón molar de los grupos NCO en el prepolímero con respecto a los grupos amina (-NH<sub>2</sub>) en la composición de curado de amina oscila desde 0,8 hasta 2,0.

6. La composición de acuerdo con la reivindicación 5, en la que la diamina secundaria bis-aromática de Fórmula I se selecciona del grupo que consiste en: 4,4'-bis(sec-butilamino)difenilmetano.

7. La composición de acuerdo con la reivindicación 5, en la que la diamina primaria bis-aromática de Fórmula II se selecciona del grupo que consiste en 4,4'-metilen-bis-(2-etil-6-metilnilina) (NMMEA); 4,4'-metilen-bis-(2,6-dietilnilina) (MDEA); 4,4'-metilen-bis-(2-isopropil-6-metilnilina) (MMIPA); metilen-bis-orto-cloroanilina (MBOCA); 4,4'-metilen-bis-(2-metilnilina) (MMA); 4,4'-metilen-bis-(2-cloro-6-etilnilina) (MCEA); 4,4'-metilen-bis-(3-cloro-2,6-dietilnilina) (MCDEA); 4,4'-metilen-bis(2,6-diisopropilnilina) (MDIPA) o mezclas de las mismas.

20

8. La composición de acuerdo con la reivindicación 7, en la que la diamina primaria bis-aromática de Fórmula II es 4,4'-metilen-bis-(2,6-dietilanilina) (MDEA).
9. La composición de acuerdo con la reivindicación 5, en la que la diamina primaria mono-aromática de Fórmulas IIIa o IIIb se selecciona del grupo que consiste en: 3,5-dietiltoluen-2,4-diamina, 3,5-dietiltoluen-2,6-diamina o mezclas de las mismas.
10. La composición de acuerdo con las reivindicaciones 1 o 5, en la que dicho prepolímero es un prepolímero de poliuretano preparado mediante la reacción de tolueno diisocianato en exceso (TDI) y un polioliol o un exceso de alto contenido en 2,4-MDI y un polioliol o combinaciones de los mismos.
11. La composición de acuerdo con la reivindicación 10, en la que dicho polioliol es un polioxipropileno polioliol, polioxietilenpropileno polioliol, politetrametilen éter glicol, poliéster, policaprolactona o mezclas de los mismos.
12. La composición de acuerdo con las reivindicaciones 1 o 5, que comprende además un plastificante en una cantidad de desde 20 partes hasta 130 partes en peso por 100 partes de prepolímero.
13. La composición de acuerdo con la reivindicación 12, que comprende además una carga en una cantidad desde 10 partes hasta 150 partes en peso por 100 partes de prepolímero.
14. Una composición de recubrimiento que comprende hacer reaccionar o mezclar la composición de curado de amina con el prepolímero de acuerdo con las reivindicaciones 1 o 5.
15. La composición de recubrimiento de acuerdo con la reivindicación 14, en la que dicho prepolímero es un prepolímero de poliuretano preparado mediante la reacción de tolueno diisocianato en exceso (TDI) y un polioliol o un exceso de alto contenido en 2,4-MDI y un polioliol o combinaciones de los mismos y en la que dicho recubrimiento se usa como recubrimiento impermeable para tejados, suelos o superficies expuestas a condiciones de exteriores.