

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 648 883**

51 Int. Cl.:

**C09D 175/04** (2006.01)

**C09D 7/12** (2006.01)

**C08J 7/04** (2006.01)

**C08G 18/72** (2006.01)

12

## TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **15.03.2011 PCT/US2011/000473**

87 Fecha y número de publicación internacional: **22.09.2011 WO11115669**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **15.03.2011 E 11756659 (6)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **23.08.2017 EP 2547738**

54 Título: **Composiciones de poliuretadiona de curado a baja temperatura**

30 Prioridad:

**19.03.2010 US 727295**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:  
**08.01.2018**

73 Titular/es:

**COVESTRO LLC (33.3%)  
1 Covestro Circle  
Pittsburgh, PA 15205, US;  
COVESTRO DEUTSCHLAND AG (33.3%) y  
PPG INDUSTRIES OHIO, INC. (33.3%)**

72 Inventor/es:

**SHAFFER, MYRON, W.;  
EKIN, ABDULLAH;  
KINNEY, CAROL, L.;  
GRESZTA-FRANZ, DORATA;  
MARTZ, JONATHAN, T.;  
DENG, JUN;  
HAYES, DEBORAH, E. y  
THOMAS, STEPHEN, J.**

74 Agente/Representante:

**CARPINTERO LÓPEZ, Mario**

**ES 2 648 883 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 poliuretadiona de curado a baja temperatura

**Campo de la invención**

5 La presente divulgación se refiere a composición de poliuretadiona de curado y más particularmente a composiciones de poliuretadiona-poliol que curan a bajas temperaturas. La invención también se refiere a un procedimiento de revestimiento que usa composiciones de poliuretadiona-poliol con una etapa de curado a baja temperatura.

**Antecedentes de la invención**

10 Los poliisocianatos son agentes de curado de baja temperatura bien conocidos para polímeros que contienen hidrógeno activo tales como poliols poliméricos. Sin embargo, debe usarse un equipamiento especial cuando se manipulan poliisocianatos y más particularmente cuando se manejan composiciones curables que contienen los poliisocianatos. Los problemas de manipulación pueden tratarse con el bloqueo de los poliisocianatos con un agente de bloqueo como un alcohol de bajo peso molecular para formar uretanos. Sin embargo, las temperaturas de curado elevadas deben usarse en la reacción de curado. Los poliisocianatos también pueden dimerizarse para formar uretadionas que se conocen por disociarse en isocianatos libres al curarse térmicamente. El Documento EP 0  
15 761 705 A1, reivindicación 1 y p.2, l.24-45, aborda una composición que contiene líquido que comprende un poliisocianato de uretadiona, un poliol de poliéster de policaprolactona y DBU en disolvente. Como se desvela en p.4, 1.40-42 y 1.52-53, las composiciones se curan a temperaturas de 100 a 350 °C, preferentemente de 130 a 300 °C. Sin embargo, de nuevo, se requieren altas temperaturas de curado.

**Sumario de la invención**

20 La presente divulgación proporciona una composición líquida curable a baja temperatura (20-70 °C) que comprende:

- a) una poliuretadiona preparada a partir de un poliisocianato,
- b) un poliol y
- c) un catalizador de amina,

25 en el que el catalizador contiene el grupo  $-N=C-N-$ , es aprótico, tiene un pKa superior a 20 y al añadirlo a la composición de revestimiento líquida causa un cambio de fase de la composición de revestimiento de líquido a sólido a 25 °C y 101,3 kPa . en una semana.

La invención también proporciona un procedimiento para curar una composición líquida depositada sobre un sustrato que comprende:

- 30 a) depositar una composición de revestimiento sobre el sustrato,
- b) fusionar la composición de revestimiento sobre el sustrato para formar el revestimiento,
- c) exponer el revestimiento a una temperatura de 20 a 70 °C para curar el revestimiento a través de una reacción de reticulación,

en la que la composición de revestimiento comprende:

- 35 i poliuretadiona preparada a partir de un poliisocianato,
- ii un poliol y
- iii un catalizador de amina;

en el que el catalizador contiene el grupo  $-N=C-N-$ , es aprótico, tiene un pKa superior a 20 y al añadirlo a la composición de revestimiento líquida causa un cambio de fase de la composición de revestimiento de líquido a sólido a 25 °C y 101,3 kPa. en una semana.

**Descripción detallada de la invención**

45 Para fines de la siguiente descripción detallada, se entenderá que la invención puede asumir diversas variaciones alternativas y secuencias de etapas, excepto cuando se especifique expresamente lo contrario. Como mínimo, y no como un intento de limitar la aplicación de la doctrina de equivalentes al fin de las reivindicaciones, cada parámetro numérico debe interpretarse al menos a la luz del número de dígitos significantes informadas y mediante la aplicación de técnicas de redondeo habituales. A pesar de que los intervalos números y parámetros que enumeran a continuación el amplio ámbito de la invención son aproximaciones, los valores numéricos que se enumeran a continuación en los ejemplos específicos se informan lo más precisamente posible. Cualquier valor numérico, sin embargo, contiene inherentemente ciertos errores que resultan necesariamente a partir de la variación estándar encontrada en sus mediciones de prueba respectivas.

50 También, debe entenderse que cualquier intervalo numérico que se menciona en el presente documento pretende incluir todos los sub-intervalos subsumidos en el mismo. Por ejemplo, un intervalo de "1 a 10" está concebido para incluir todos los sub-intervalos entre (y que incluyen) el valor mínimo mencionado de 1 y el valor máximo

mencionado de 10, es decir, que tiene un valor mínimo igual o mayor a 1 y un valor máximo igual o inferior a 10.

En esta solicitud, el uso del singular incluye el plural y el plural abarca el singular, a menos que se indique lo contrario. Además, en esta solicitud, el uso de "o" significa "y/o" a menos que se indique lo contrario, a pesar de que "y/o" puede usarse explícitamente en determinados casos.

- 5 El término "polímero" también se entiende que incluye copolímero y oligómero.

La basicidad del catalizador se expresa en unidades pKa. El pKa se determina en disolvente de acetonitrilo. Se usan dos (2) bases que incluyen el catalizador en la determinación. La diferencia en los valores pKa se determina controlando los equilibrios espectrofotométricamente a través de la Ley de Beer. Un ejemplo de tal procedimiento se describe en Journal of Organic Chemistry 2005, 70, 1019-1028.

- 10 Acrílico y metacrílico se designan como (met)acrílico.

Alifático y cicloalifático se designan como (ciclo)alifático.

Las uretdionas de la invención se obtienen típicamente mediante dimerización catalítica de poliisocianatos de través de procedimientos que se conocen en la técnica.

- 15 Ejemplos de poliisocianatos adecuados incluyen diisocianatos tales como poliisocianatos alifáticos lineales, poliisocianatos cicloalifáticos y poliisocianatos alcarilos. Ejemplos específicos incluyen 1,4-diisocianatobutano, 4,4'-diisocianatociclohexilmetano (HMDI), diisocianato de isoforona (IPDI), 1,6-diisocianatohexano (HDI), 1,3- y 1,4-bis(isocianato)metilciclohexano, 1,3- y 1,4-xilileno diisocianatos (XDI) y mezclas de los mismos.

- 20 Ejemplos de catalizadores de dimerización son: trialkilfosfinas, aminofosfinas y aminopiridinas tales como dimetilaminopiridinas y tris(dimetilamino)fosfina, así como cualquier otro catalizador de dimerización conocido por los expertos en la materia.

El resultado de la reacción de dimerización depende, de un modo conocido por un experto, en el catalizador usado, en las condiciones de procedimiento y en las poliisocianatos empleados. En particular, es posible para productos a formar que contienen de media más de un grupo de uretdiona por molécula, ser la cantidad de grupos de uretdiona sometidos a distribución.

- 25 Compuestos preferentes de uretdiona se preparan a partir de la dimerización catalítica de HDI y/o IPDI.

Las uretdionas pueden contener opcionalmente isocianurato, biuret y/o grupos de iminoxadiazina diona además de los grupos de uretdiona.

- 30 Las uretdionas son compuestos de NCO funcional y están sometidas típicamente a una reacción adicional, por ejemplo, mediante el bloqueo de los grupos de NCO libres o de la reacción adicional de grupos de NCO con compuestos reactivos de NCO que tienen una funcionalidad de 2 o más para extender las uretdionas para formar prepolímeros de poliuretdiona. Esto permite que los compuestos que contienen grupos de uretdiona y un peso molecular más alto, que, dependiendo de las proporciones elegidas, también pueden contener grupos NCO, estén libres de grupos NCO o puedan contener grupos de isocianato que están bloqueados.

- 35 Agentes de bloqueo adecuados, por ejemplo, son alcoholes, lactamas, oximas, malonatos, acetoacetatos de alquilo, triazoles, fenoles, imidazoles, pirazoles y aminas, tal como oxima de butanona, diisopropilamina, 1,2,4-triazol, dimetil-1,2,4-triazol, imidazol, malonato de dietilo, acetoacetato de etilo, oxima de acetona, 3,5-dimetilpirazol, caprolactama, N-*terc*-butilbenzilamina y ciclopentanona incluyendo mezclas de estos agentes de bloqueo.

- 40 Ejemplos de compuestos reactivos de NCO con una funcionalidad de dos o más son polioles tales como los que se describen a continuación. En una realización, los compuestos reactivos de NCO se usan en cantidades suficientes para reaccionar con todos los grupos de NCO libre en la uretdiona. Por "grupos de NCO libre" se refiere a todos los grupos de NCO que no están presentes como parte del anillo de uretdiona.

- 45 La poliuretdiona resultante típicamente contiene al menos 2, tal como de 2 a 10 grupos de uretdiona. Más típicamente la poliuretdiona contiene de 5 a 45 % de uretdiona, de 10 a 55 % de uretano y menos de 2 % de grupos de isocianato. Los porcentajes son en peso basándose en el peso total de la resina que contiene uretdiona, uretano y/o isocianato.

Los polioles útiles en la práctica pueden ser materiales de o bien bajo o bien alto peso molecular y en general tendrán unos valores de hidroxilo de promedio como se determina por ASTM designación E-222-67, procedimiento B, entre 1000 y 10 y, preferentemente entre aproximadamente 500 y 50. El término "poliol" se entiende que incluye materiales que tienen una media de dos o más grupos primarios de hidroxilo por molécula.

- 50 Los polioles incluyen dioles de bajo peso molecular, trioles y alcoholes superiores y polioles poliméricos tales como polioles de poliéster, polioles de poliéter, polioles de poliuretano y polímeros (met)acrílicos que contienen hidroxilo.

- Los dioles de bajo peso molecular, trioles y alcoholes más altos útiles en la presente invención son conocidos en la técnica. Para la mayor parte son monoméricos y tienen valores hidroxilo de 200 o superior, normalmente dentro del intervalo de 1500 a 200. Tales materiales incluyen polioles alifáticos, en particular, polioles de alquileno que contienen de 2 a 18 átomos de carbono. Los ejemplos incluyen glicol de etileno, 1,4 butanodiol, 1,6-hexanediol; polioles cicloalifáticos tales como dimetanol de ciclohexano. Entre los ejemplos de trioles y alcoholes superiores se incluyen trimetilolpropano y pentaeritritol. También son útiles polioles que contienen bien uniones tales como glicol de dietileno y glicol de trietileno.
- Los polioles poliméricos más adecuados son aquellos que tienen valores de hidroxilo inferiores a 200, tales como de 10 a 180. Ejemplos de polioles poliméricos incluyen polioles de éter polialquileno, polioles de poliéster que incluyen policaprolactonas que contienen hidroxilo, polímeros (met)acrílicos que contienen hidroxilo, polioles de policarbonato y polímeros de poliuretano.
- Ejemplos de polioles de poliéter son glicoles de poli(oxitetrametileno), glicoles de poli(oxietileno) y el producto de reacción de glicol de etileno con una mezcla de óxido de propileno y óxido de etileno.
- También son útiles polioles de poliéter formados sobre la oxialquilación de diversos polioles, por ejemplo, glicoles tales como glicol de etileno, glicol 1,4- butano, 1,6-hexanediol, y similares, polioles superiores, tales como trimetilolpropano, pentaeritritol y otros. Un procedimiento de oxialquilación frecuentemente utilizado es la reacción de un poliol con un óxido de alquileno, por ejemplo, óxido de etileno en presencia de un catalizador ácido o básico.
- Los polioles de poliéster también se pueden usar como un componente de poliol polimérico en la práctica de la invención. Los polioles de poliéster pueden prepararse mediante la poliesterificación de ácido policarboxílicos orgánicos o anhídridos de los mismos con polioles orgánicos. Normalmente, los ácidos y polioles policarboxílicos son ácidos y dioles alifáticos o aromáticos.
- Los dioles que se emplean normalmente en la fabricación del poliéster incluyen glicoles de alquileno, tales como glicol de etileno y glicol de butileno, glicol de neopentilo y otros glicoles tales como dimetanol de ciclohexano, diol de caprolactona (por ejemplo, el producto de reacción de caprolactona y glicol de etileno), glicoles de poliéter, por ejemplo, glicol de poli(oxitetrametileno) y similares. Sin embargo, también pueden utilizarse otros dioles de diversos tipos y, como se indica, polioles de una superior funcionalidad. Tales polioles superiores incluyen, por ejemplo, trimetilolpropano, trimetiloletano, pentaeritritol y otros, así como polioles de peso molecular superior tales como aquellos producidos por la oxialquilación de polioles de bajo peso molecular. Un ejemplo de tal poliol de alto peso molecular es el producto de reacción de 20 moles de óxido de etileno por mol de trimetilolpropano.
- El componente ácido del poliéster consiste principalmente de ácidos carboxílicos monómeros o anhídridos que tienen de 2 a 18 átomos de carbono por molécula. Entre los ácidos que son útiles están el ácido ftálico, ácido isoftálico, ácido tereftálico, ácido tetrahidroftálico, ácido hexahidroftálico, ácido adípico, ácido azelaico, ácido sebáico, ácido maleico, ácido glutárico, ácido cloréndico, ácido tetracloroftálico y otros ácidos dicarboxílicos de varios tipos. Asimismo, se pueden emplear ácidos policarboxílicos superiores tales como ácido trimelítico y ácido tricarbálico (donde sean mencionados ácidos como antes, se comprende que los anhídridos de esos ácidos que forman anhídridos pueden ser utilizados en lugar del ácido). Asimismo, pueden usarse ésteres alquílicos inferiores de ácidos tales como dimetil glutamato.
- Además de polioles de poliéster formados a partir de ácidos polibásicos y polioles, también pueden emplearse poliésteres del tipo de policaprolactona. Estos productos están formados a partir de la reacción de una lactona cíclica tal como epsilon-caprolactona con un poliol con hidroxilos primarios tales como los que se han mencionado anteriormente. Tales productos se describen en la Patente de EE.UU. n.º 3.169.949 a Hostettler.
- Además de los polioles de poliéter y poliéster, pueden usarse polímeros (met)acrílicos que contienen hidroxilo o polioles (met)acrílicos como el componente poliol.
- Entre los polímeros (met)acrílicos hay polímeros de aproximadamente de 2 a 20 por ciento en peso de monómeros de vinilo que contienen hidroxilo primario tales como acrilato de hidroxialquilo y metacrilato que tiene de 2 a 6 átomos de carbono en el grupo de alquilo y del 80 al 98 por ciento en peso de otros materiales copolimerizables insaturados etilénicamente tales como (met)acrilatos de alquilo; basándose los porcentajes en peso sobre el peso total de la carga monomérica.
- Ejemplos de (met)acrilatos de alquilo hidroxilo son (met)acrilato de hidroxilo etilo e hidroxilo butilo.
- Ejemplos de acrilato de alquilo adecuados y (met)acrilatos son lautil metacrilato, 2-etilhexil metacrilato y n-butil acrilato.
- Además de acrilatos y metacrilatos, otros monómeros copolimerizables que pueden copolimerizarse con los (met)acrilatos de hidroxialquilo son materiales etilénicamente insaturados tales como hidrocarburos monoolefénicos y diolefénicos, hidrocarburos monoolefénicos y diolefénicos halogenados, ésteres insaturados de ácidos orgánicos e inorgánicos, amidas y ésteres de ácidos insaturados, nitrilos y ácidos insaturados y similares. Ejemplos de dichos monómeros incluyen estireno, 1,3-butadieno, acrilamida, acilonitrilo, alfa-metil estireno, alfa-metil cloroestireno,

butirato de vinilo, acetato de vinilo, cloruro de alquilo, benceno de divinilo, itaconato de dialilo, cianurato de trialilo y mezclas de los mismos. Normalmente estos otros materiales etilénicamente insaturados se usan en una mezcla con los acrilatos y metacrilatos anteriormente mencionados.

5 Además de los polioles poliméricos anteriormente mencionados, polioles de poliuretano. Estos polioles pueden prepararse reaccionando cualquiera de los polioles anteriormente mencionados con una cantidad menos de poliisocianatos (relación equivalente de OH/NCO mayor que 1:1) de modo grupos de hidroxilo primario están presentes en el producto. Además de los polioles de alto peso molecular mencionados anteriormente, pueden usarse mezclas de ambos polioles de alto y bajo peso molecular tales como aquellos que se mencionan anteriormente.

10 El isocianato orgánico que se usa para preparar los polioles de poliuretano pueden ser poliisocianatos orgánicos que tienen un peso molecular de 140 a 1500, preferentemente 168 a 318, tal como 4,4'-diisocianatociclohexilmetano (HMDI), diisocianato de hexametileno (HDI), 1-metil-2,4(2,6)-diisocianatociclohexano o 1-isocianato-3,3,5-trimetil-5-isocianatometil-ciclohexani (IPDI) y mezclas de los mismos, preferentemente 4,4'-diisocianatociclohexilmetano (HMDI), 2,4- y/o 2,6-diisocianatotolueno (TDI), 1-metil-2,4- y/o -2,6-diisocianatociclohexano y 4,4'-diisocianatodifenilmetano (MDI), diisocianato de xilileno, diisocianato de tetrametileno, 1,4-diisociantobutano, 1,12-diisocianatododecano, 2,3,3-trimetilhexametileno diisocianato, 1,4-ciclohexileno diisocianato, 4,4'-dicrolohexilmetano diisocianato, 4,4'-dicrolohexil diisocianato, , $\alpha,\alpha'$ -tetrametil-m- o p-xilileno diisocianati, y trifenilmetano 4,4',4"-trisisocianato así como mezclas de los mismos. También son adecuados trisisocianatos monoméricos tales como 4-isocianatometil-1,8-octametileno diisocianato. El componente de poliisocianato también puede contener poliisocianatos de laca conocidos basándose en HDI, IPDI y/o HMDI.

De acuerdo con la presente invención, el componente de poliisocianato puede estar en forma de un aducto de poliisocianato. Aductos de poliisocianatos adecuados son aquellos que contienen isocianurato, uretdiona, biuret, iminooxadiazina diona, grupos de carbodiimida y/o oxadiazinetrióna. Los aductos de poliisocianatos tienen una funcionalidad de promedio de 2 a 6, preferentemente de 2 a 4 y un contenido de NCO del 5 al 30 % en peso, preferentemente del 10 al 25 % en peso y más preferentemente del 15 al 25 % en peso e incluyen:

1) Poliisocianatos del grupo que contiene isocianurato que pueden prepararse como se describe en los documentos DE-PS 2,616,416, EP-OS 3,765, EP-OS 10,589, EP-OS 47,452, US-PS 4,288,586 y US-PS 4,324,879.

2) Diisocianatos de uretdiona que pueden prepararme mediante oligomerización de una parte de los grupos de isocianato de un diisocianato en presencia de un catalizador adecuado, por ejemplo, un catalizador de trialquil fosfina, y que puede usarse en una mezcla con otros poliisocianatos alifáticos y/o cicloalifáticos, en particular los poliisocianatos del grupo que contiene isocianurato que se describen en (1) anteriormente.

3) Poliisocianatos del grupo que contiene biuret que pueden prepararse de acuerdo a los procedimientos que se desvelan en las Patentes de EE.UU. n.º 3,124,605; 3,358,010; 3,644,490; 3,862,973; 3,906,126; 3,903,127; 4,051,165; 4,147,714; o 4,220,749 mediante el uso de co-reactivos tales como agua, alcoholes terciarios, monoaminas primarias y secundarias y diaminas primarias y/o secundarias.

4) Iminooxadiazina diona y opcionalmente poliisocianatos del grupo que contiene isocianurato que pueden prepararse en presencia de catalizaciones de que contienen fluorina especiales como se describe en el documento DE-A 19611849.

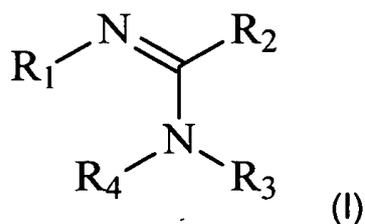
5) Poliisocianatos del grupo que contiene carbodiimida que pueden prepararme mediante oligomerización de di- o poli-isocianatos en presencia de catalizadores de carbodiimidización conocidos como se describe en los documentos DE-PS 1,092,007, US-PS 3,152,162 y DE-OS 2,504,400, 2,537,685 y 2,552,350.

6) Poliisocianatos que contienen grupos de oxadiazinetrióna, por ejemplo, el producto de reacción de dos moles de un diisocianato y un mole de dióxido de carbono.

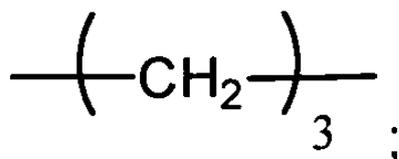
45 Aductos de poliisocianatos preferidos son aquellos que contienen isocianurato, uretdiona, biuret y/o grupos de iminooxadiazina diona, especialmente poliisocianatos que contienen grupos de isocianurato u opcionalmente grupos de uretdiona o iminooxadiazina diona.

El catalizador para la reacción de curado es un compuesto de amina que contiene el grupo -N=C-N-, es aprótico, tiene un pKa superior a 20 y al añadirlo a la composición de revestimiento líquida causa un cambio de fase de la composición de revestimiento de líquido a sólido a 25 °C y 1 101,3 kPa. en una semana. Tal como se usa en el presente documento y en las siguientes reivindicaciones, "aprótico" significa que no hay hidrógeno unido a una amina primaria o secundaria.

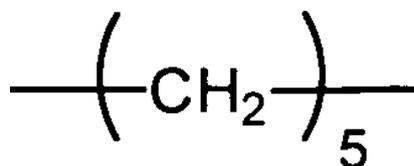
En una realización, el catalizador tiene una estructura según la fórmula I:



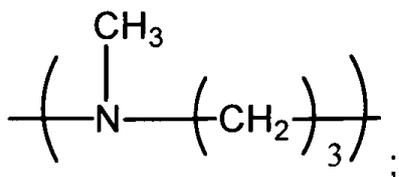
en la que R<sub>1</sub> representa un alquilo lineal o ramificado, preferentemente t-butilo o en combinación con R<sub>4</sub>, es un segmento de conexión seleccionado a partir del grupo que consiste en (N=CH) y



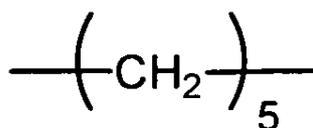
- 5 R<sub>2</sub> representa H, un alquilo lineal o ramificado, preferentemente metilo, dimetilamina o en combinación con R<sub>3</sub> es un segmento de conexión seleccionado a partir del grupo que consiste en



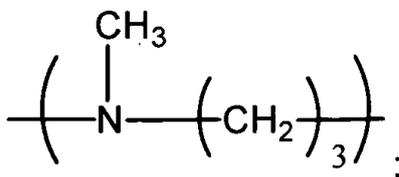
y



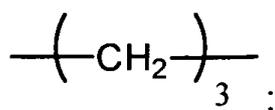
- 10 R<sub>3</sub> representa Na, un alquilo lineal o ramificado, preferentemente metilo o en combinación con R<sub>2</sub>, es un segmento de conexión seleccionado a partir del grupo que consiste en



y



- 15 R<sub>4</sub> representa un alquilo lineal o ramificado, preferentemente metilo o en combinación con R<sub>1</sub>, es un segmento de conexión seleccionado a partir del grupo que consiste en (N=CH) y



y

- 20 en el que R<sub>1</sub> y R<sub>4</sub> pueden formar juntos un anillo N-heterocíclico, y R<sub>2</sub> y R<sub>3</sub> pueden formar juntos un anillo N-heterocíclico.

Catalizadores adecuados incluyen aquellos seleccionados a partir del grupo que consiste en 1,8-diazabicyclo[5,4,0]undec-7eno, 7-metil-1,5,7-triazabicyclo[4,4,0]dec-5-eno, 1,4,5,6-tetrahidro-1,2-dimetil pirimidina, 1,2,4-triazol, derivado de sodio y 2-*terc*-butil-1,1,3,3-tetrametilguanidina.

- 5 Sin desear quedar ligados a teoría alguna, se cree que el catalizador básico fuerte fomenta la reticulacion a través de la reacción del hidroxilo con las uniones de uretdiona lo que da como resultado en la formación de reticulaciones de alofanato al contrario de la reacción más convencional de alta temperatura de la disociación de uretdionas para formar grupos de isocianato que reaccionan con los grupos hidroxilo para formar reticulaciones de uretano. Con el catalizador adecuado, la formación del grupos de alofanato se produce a una temperatura de 20 a 70 °C tal como de 20 a 35 °C.
- 10 Las cantidades relativas de poliurettdiona y el poliol pueden variar algo dependiendo de sus pesos moleculares respectivos. Típicamente cuando pueden estar presentes en cantidades dentro del intervalo del 10 al 90 % en peso basándose en el peso de los sólidos de resina de la poliurettdiona y el poliol. La relación equivalente de hidroxilo a uretdiona es típicamente de 0,5 a 1,5:1. El catalizador está típicamente presente en la composición en cantidades de aproximadamente 0,05 a 5 % en peso basándose en el peso de los sólidos de resina de la poliurettdiona y el poliol.
- 15 Además de los ingredientes mencionados en la composición anterior pueden contener diversos ingredientes opcionales. Ejemplos de estas cargas y agentes de refuerzo, por ejemplo carbonato cálcico, silicatos, talco, caolina, mica y sulfato de bario. Otros aditivos, por ejemplo plastificantes, lubricantes y aditivos reológicos y puede incluirse un disolvente o diluyente en las composiciones. Cuando están presentes, estos ingredientes opcionales pueden constituir hasta un 50 % en peso de la composición basándose en el peso total de la composición.
- 20 Las composiciones de la presente divulgación también contienen un colorante. Tal como se usa en el presente documento, el término "colorante" significante cualquier sustancia que imparte color y/o otra opacidad y/o otro efecto visual a la composición. El colorante puede añadirse al revestimiento de cualquier modo adecuado, tal como partículas discretas, dispersiones, soluciones y/o escamas. Puede usarse un único colorante o una mezcla de dos o más colorantes en los revestimientos de la presente invención.
- 25 Colorantes de ejemplo incluyen pigmentos, tinturas y tinciones, tales como aquellos que se usan en la industria de la pintura y/o se enumeran en la Asociación de Fabricantes de Tintes de Color (DCMA), así como composiciones con efectos especiales. Un colorante puede incluir, por ejemplo, un polvo sólido finamente dividido que no es soluble pero humedecible en condiciones de uso. Un colorante puede ser orgánico o inorgánico y puede ser aglomerado o no aglomerado. Se pueden incorporar colorantes en los revestimientos mediante el uso de un medio de molienda, tal como un vehículo de molienda acrílico, el uso del cual será familiar para un experto en la materia.
- 30 Ejemplos de pigmentos y/o composiciones de pigmentos incluyen, aunque no de forma limitativa, pigmento crudo de dioxano de carbazol, azo, monoazo, disazo, naftol AS, (lacas colorantes) de tipo sal, benzimidazolona, condensación, complejo de metal, isoindolinona, isoindolina y ftalocianina policíclica, quinacridona, perileno, perinona, pirrol de dicetopirrol, tioindigo, antraquinona, indantrona, antrapirimidina, flavantrona, pirantrona, antantrona, dioxazina, triarilcarbono, pigmentos de quinoftalona, rojo de diceto pirrolo pirrol ("rojo DPPBO"), dióxido de titanio, negro de carbono sus mezclas. Los términos "pigmento" y "agente de relleno coloreado" se pueden usar indistintamente.
- 35 Colorantes de ejemplo incluyen, aunque no de forma limitativa, aquellos que son a base de disolventes y/o de base acuosa tales como óxido de hierro verde o azul, vanadato de bismuto, antraquinona, perileno, aluminio y quinacridona.
- 40 Tinciones de ejemplo incluyen, aunque no de forma limitativa, pigmentos dispersos en vehículos de base acuosa 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 Chemicals, Inc.
- 45 Como se ha indicado anteriormente, el colorante puede estar en forma de dispersión que incluye, aunque no de forma limitativa, a una dispersión de nanopartículas. Las dispersiones de nanopartículas pueden incluir uno o más colorantes y/o partículas colorantes nanoparticulados altamente dispersos que producen un color visible y/o una opacidad y/o un efecto visual deseables. Las dispersiones de nanopartículas pueden incluir colorantes tales como pigmentos o tintes que tienen un tamaño de partícula inferior a 150 nm, tal como inferior a 70 nm, o inferior a 30 nm.
- 50 Las nanopartículas se pueden producir moliendo pigmentos orgánicos o inorgánicos de serie con medios de molienda que tienen un tamaño de partícula inferior a 0,5 mm. Los ejemplos de dispersiones de nanopartículas y procedimientos para su fabricación están identificados en la patente de Estados Unidos número 6,875,800 B2. Las dispersiones de nanopartículas también se pueden producir por cristalización, precipitación, condensación en fase gaseosa, y erosión química (es decir, disolución parcial). Con el fin de minimizar la reaglomeración de las nanopartículas dentro del revestimiento, se puede usar una dispersión de nanopartículas revestidas de resina. Tal como se usa en el presente documento, una "dispersión de nanopartículas revestidas de resina" se refiere a una fase continua en la que se dispersan "micropartículas de compuesto" discretas que comprenden una nanopartícula y un revestimiento de resina sobre la nanopartícula. Los ejemplos de dispersiones de nanopartículas recubiertas de
- 55

resina y los procedimientos para su preparación están identificados en la solicitud de patente de Estados Unidos número 2005-0287348 A1., presentada el 24 de junio de 2004, la solicitud provisional de EE.UU. n° 60/482,167 presentada el 24 de junio de 2003, y la solicitud de patente de EE.UU. con número de serie 11/337,062, presentada el 20 de enero de 2006.

5 Los ejemplos de composiciones de efectos especiales que se pueden usar en las composiciones de la presente divulgación incluyen pigmentos y/o composiciones que producen uno o más efectos sobre el aspecto tales como reflectancia, nacarado, brillo metálico, fosforescencia, fluorescencia, fotocromismo, fotosensibilidad, termocromismo, goniocromismo y/o cambio de color. Las composiciones adicionales de efectos especiales pueden ofrecer otras propiedades perceptibles, tales como opacidad o textura. En una realización no limitante, las composiciones de  
10 efectos especiales pueden producir un cambio de color, de manera que el color del revestimiento varía cuando el revestimiento se observa a ángulos diferentes. Los ejemplos de composiciones de efectos de color están identificados en la patente de Estados Unidos n.º 6,894,086. Las composiciones de efectos de color adicionales pueden incluir mica revestida y/o mica sintética, sílice revestido, alúmina revestida, un pigmento transparente de cristal líquido, un revestimiento de cristal líquido, y/o cualquier composición en la que se produzca una interferencia  
15 por la diferencia del índice de refracción dentro del material y no debido a la diferencia del índice de refracción entre la capa de imprimación del material y del aire.

En general, el colorante puede estar presente en cualquier cantidad suficiente para conferir el efecto visual y/o de color deseado. El colorante puede comprender del 1 al 65 por ciento en peso de las presentes composiciones, tales como del 3 al 40 por ciento en peso o del 5 al 35 por ciento en peso, con el porcentaje en peso que se basa en el  
20 peso total de las composiciones.

Las composiciones de la divulgación pueden emplearse para diversos fines, por ejemplo como tintas de impresión y como revestimientos de papel, madera, metal o plástico.

Resulta de particular interés el uso de las composiciones de la divulgación para la preparación de revestimientos de protección y decorativos, tales como revestimientos exteriores sobre sustratos de todo tipo, por ejemplo, edificios, vallas, tableros aglomerados y como revestimiento sobre piedra, cemento o metal, para el revestimiento de  
25 vehículos, por ejemplo, tales como coches, trenes o aviones. Las composiciones pueden usarse del mismo modo en el acabado OEM de vehículos y repintura automotiva y también para el acabado de cuerpos de coches, partes plásticas para coches y parte de coches montadas sobre el cuerpo. Los iniciadores de la invención pueden usarse en un sistema multirevestimiento en el revestimiento de base de imprimación o barniz. También es posible su uso en acabados pigmentados.  
30

Los sustratos pueden revestirse mediante la aplicación de la composición como un líquido que pueden ser una composición 100% de sólidos o como una solución o dispersión en un disolvente o diluyente. La elección de disolvente o diluyente y la concentración depende principalmente en la elección de ingredientes de revestimiento y el procedimiento de revestimiento. El disolvente o diluyente debe ser inerte. En otras palabras, no debe someterse a  
35 ninguna reacción química con los componentes y tiene que ser capaz de ser retirada después de la operación de revestimiento en el procedimiento de curado. Ejemplos de disolvente o diluyentes adecuados son cetonas, éteres y ésteres, tales como metil etil cetona, isobutil metil cetona, ciclopentanona, ciclohexanona, N-metilpirrolidona, dioxano, tetrahidrofurano, 2-metoxietanol, 2-etoxietanol, 1-metoxi-2-propanol, 1,2-dimetoxietano, acetato de etilo, acetato de n-butilo y etil 3-etoxipropionato. El disolvente o diluyente está típicamente presente en cantidades del 0 al  
40 30 % en peso basándose en el peso total de la composición.

Mediante el uso de procedimientos de revestimiento conocidos, la composición de revestimiento puede aplicarse uniformemente a un sustrato, por ejemplo mediante revestimiento por centrifugado, revestimiento por inmersión, revestimiento con cuchilla, revestimiento por cortina, cepillado, pulverización -especialmente pulverización electrostática- y revestimiento inverso. Las composiciones de revestimiento pueden usarse como un revestimiento  
45 de color de imprimación o como un barniz.

Tras la aplicación de la composición al sustrato, el revestimiento resultante se cura. El curado puede ser a temperatura ambiente o ligeramente superior, típicamente de 20 a 70 °C y de 20 a 35 °C.

El espeso de revestimiento es típicamente de 0,5 a 46 micrómetros.

## Ejemplos

### 50 Materiales

#### Uretdionas:

("Dímero EtHex") Un prepolímero de poliuretadiona preparado a partir de Desmodur® N 3400 (poliisocianato que tiene grupos de uretdiona e isocianurato, preparado a partir de HDI, disponible a partir de Bayer MaterialScience LLC, Pittsburgh, PA) se preparó /2-etil-1,3-hexanediol/2-etil hexanol usando una relación equivalente de diol con respecto  
55 a monol de 2,8:1 en una cantidad suficiente para consumir sustancialmente cualquier grupo de isocianato libre presente. La resina se preparó al 50 % de sólidos en acetato de butilo (BA), que tenía un peso de equivalente de

uretdiona medio de 1430.

5 ("Dímero TMPD") Un prepolímero de poliurettdiona preparado a partir de Desmodur® N 3400 (poliisocianato que tiene grupos de uretdiona e isocianurato, preparado a partir de HDI, disponible a partir de Bayer MaterialScience LLC, Pittsburgh, PA) se preparó /2,2,4-trimetil-1,3-pentanediol (TMPD)2-etil hexanol usando una relación equivalente de diol con respecto a monol de 2,8:1 en una cantidad suficiente para consumir sustancialmente cualquier grupo de isocianato libre presente. La resina se preparó al 50 % de sólidos en BA, que tenía un peso de equivalente de uretdiona medio de 1430.

### **Polioloes:**

10 Polioli acrílico: Polioli acrílico (PA) de Industrial PPG, producido según el Ejemplo A a continuación  
Desmophen® XP 2586: Polioli de policarbonato (PC) de Bayer MaterialScience, 100% de sólidos, peso de equivalente de hidroxilo medio de 500. Durante el curso de este estudio, se renombró a Desmophen C 2100.  
Desmophen® S-1019-120: Polioli de poliéster (PE) de Bayer MaterialScience, 100% de sólidos, peso de equivalente de hidroxilo medio de 500

### **Catalizadores:**

15 1-metilimidazol, 99 %: (Melm) de Sigma Aldrich, 100% de sólidos, 1,03 g/mL.  
1,8-diazabicyclo(5,4,0)-undec-7-eno: (DBU) de Air Products, 100% de sólidos, 1,02 g/mL.  
1,5-diazabicyclo(4,3,0)-non-5-eno: (DBN) de Sigma Aldrich, 100% de sólidos, 1,12 g/mL.  
7-metil-1,5,7-triazabicyclo(4.4.0)-dec-5-eno: (MeTBD) de Fluka, 100% de sólidos, 1,07 g/mL.  
2,3-dimetiltetrahidropirimidina: (Addocat 1872) de Rhein Chemie, 100% de sólidos, 0,96 g/mL.  
20 1,5,7-triazabicyclo(4,4,0)-dec-5-eno: (TBD) de Sigma Aldrich, 100% de sólidos, 0,78 g/mL.  
1,4-diazabicyclo(2,2,2)-octano: (DBO) de Sigma Aldrich, solución de hidróxido de Benziltrimetilamonio en polvo: (Triton® B) de Sigma Aldrich, 40 % de sólidos en metanol, 0,79 g/mL.  
Octoato de estaño: (T-9) de Acros, 100% de sólidos, 1,29 g/mL.  
Dilaurato de dibutilina: (T-12) de Air Products, 100% de sólidos, 1,03 g/mL.  
25 Tributil fosfina: (TBP) de Sigma Aldrich, 100% de sólidos, 0,81 g/mL.  
Acetilacetato de circonio (IV): (Zirc AcAc) de Sigma Aldrich, polvo.  
Dietilditiocarbamato de zinc: (Zinc DEDTC) de Sigma Aldrich, polvo.  
Nacure A218: sal de metal de King Industries, Inc, 25% de sólidos en n-butanol, 1,01 g/mL.  
Metano-sulfonato de tetrabutilfosfonio: (TBPM-S) de Sigma Aldrich, 100% de sólidos, 0,78 g/mL.  
30 Acetato de tetrabutilamonio, 97%: (tBAmAc) de Sigma Aldrich, polvo.  
Terc-butóxido de potasio: (K-tBox) de Sigma Aldrich, polvo.  
1,2,4-triazol, derivado de sodio: (triazol) de Sigma Aldrich, polvo.  
Ácido dodecibenzenosulfónico: (Nacure 5076) de King Industries, Inc, 70% de sólidos en isopropanol, 0,99 g/mL.  
1,1,1,3,3,3-hexametildisilazano, 97%: (HMeDSi) de Sigma Aldrich, 100% de sólidos, 0,78 g/mL.  
35 K-Kat XC 6212: (6212) Quelato de circonio de King Industries, 100 % de sólidos.  
K-Kat XK 605: (605) Solución acuosa de compuesto de zinc con amina de King Industries, 80 % de sólidos en agua.  
Nacure XC 8212: (8212) Complejo de zinc con un ácido sulfónico bloqueado con amina de King Industries, 52 % de sólidos en isopropanol.  
40 Borch Kat 22: (K22) Octoato de zinc de Lanxess, 100 % de sólidos.  
Addocat PP: (PP) Mezcla de amina alifática terciaria de Rhein Chemie, 100 % de sólidos.  
2-terc-butil-1,1,3,3-tetrametilguanidina: (TMG) de Fluka, 100 % de sólidos.

### **Disolventes:**

45 Acetato de butilo (nBA)  
Sulfóxido de dimetilo (DMSO)  
Butanol terciario (tBuOH)  
Tolueno

### **Ejemplo A: (Polioli acrílico)**

50 Este ejemplo ilustra la preparación de un componente de polioli acrílico. Se carga un recipiente de reacción equipado con agitador, un termopar, un condensador y embudos de adición con 269,2 gramos (g) de etil-3-etoxi propionato (EktaPro EEP de Eastman Chemical Products), 15,2 g de acetato de n-butilo y 5,5 g de trifenil fosfita y se calentó a reflujo, aproximadamente 160 °C. Dos alimentaciones, identificadas en el presente documento como A y B, se añaden a continuación gradualmente al recipiente a lo largo de un período de tres y cuatro horas, respectivamente, mientras que se mantienen los contenidos del recipiente en condiciones de reflujo. La Alimentación A consiste en  
55 una mezcla de 548,6 g Tone M-201 (metacrilato de caprolactona), 274,4 g de metacrilato de metilo y 274,4 g de estireno. La Alimentación B consiste en una mezcla de 65,8 g Luperox DTA (iniciador de radicales libres de Atochem) y 24,3 g de acetato de n-butilo. Después de completarse la adición de las dos Alimentaciones A y B, se lavaron cada uno de los embudos de adición con 30,0 g de acetato de n-butilo y los contenidos del recipiente se

dejaron areflujo durante 1 hora. A continuación, se interrumpe el calentamiento, los contenidos del recipiente se dejan enfriar y se añaden 150,0 de acetato de n-butilo.

- 5 El poliol acrílico resultante tenía un contenido total en sólidos del 65,8 por ciento en peso medido durante 1 hora a 110 °C; un peso molecular pico de 6.600. un peso molecular ponderado medio de 10.200 y un peso molecular medio expresado en número de 2016 según se determinó mediante cromatografía por permeación de gel utilizando un estándar de poliestireno; tiene una viscosidad de Gardner-Holt de Z; tiene un valor ácido de 1,1; tiene un color APHA de 20; tiene un peso/galones de 8,80; tiene un índice de hidroxilo de 83,3.

### **Preparación de materias primas**

- 10 Tanto los prepolímeros de uretdiona como todos los tres polioles usados en los ejemplos de redujeron al 40 % de sólidos en nBA. Los catalizadores se prepararon como soluciones al 10 % basándose en sólidos en varios disolventes portadores como se indica en la Tabla 1. Los nombres y abreviaturas de los catalizadores que se usaron en los ejemplos se encuentran en la Tabla 1 también.

### **Procedimiento:**

- 15 Tras la preparación de las materias primas, se mezclaron los polimeros de uretdiona y los polioles en un vial de 8-mL seguido por la adición del catalizador. Los catalizadores se añadieron al 4 % de carga basándose en los sólidos. A modo de ejemplo, para preparar una formulación a partir de uretdiona EtHex y poliol PA en uretdiona a una relación de hidroxilo de 0,8:1,0 con catalizador DBU, se mezclaron primero 3.000 µL de solución de uretdiona EtHex, 1,4,40 µL de solución de poliol PA. Después, se añadieron 782 µL de solución DBU sobre la parte superior de la mezcla de uretdiona y poliol. Se observaron las formulaciones y las respuestas se registraron como sigue:

- 20
- 0 = sin reactividad, ningún aumento de gelificación o viscosidad advertido después de una semana
  - 1 = reactividad baja, la formulación se gelificó en una semana
  - 2 = reactividad media, la formulación se gelificó durante la noche
  - 3 = reactividad alta, la formulación se gelificó antes de verter sobre el sustrato

**Tabla 1.** Identificación del catalizador y disolvente portador.

Número de catalizador	Catalizador	Abreviatura	Disolvente
1	Sal metálica	Nacure A218	nBA
2	Ácido dodecibencenosulfónico	Nacure 5076	nBA
3	1-metilimidazol	Melm	nBA
4	Metano-sulfonato de tetrabutilfosfonio	TBPMs-S	nBA
5	Octoato de estaño	T-9	nBA
6	Dilaurato de dibutilina	T-12	nBA
7	1,8-diazabicyclo(5,4,0)-undec-7-eno	DBU	nBA
8	1,5-diazabicyclo(4,3,0)-non-5-eno	DBN	nBA
9	7-metil-1,5,7-triazabicyclo(4.4.0)-dec-5-eno	MeTBD	nBA
10	1,1,1,3,3,3-hexametildisilazano	HMeDSi	nBA
11	2,3-dimetiltetrahidropirimidina	1872	nBA
12	Tributil fosfina	TBP	nBA
13	Acetato de tetrabutilamonio	tBAmA	tBuOH
14	Terc-butóxido de potasio	K-tBox	tBuOH
15	1,5,7-triazabicyclo(4,4,0)-dec-5-eno	TBD	tBuOH
16	1,4-diazabicyclo(2,2,2)-octano	DBO	nBA
17	Acetilacetato de circonio (IV)	ZircAcAc	Tolueno
18	Dietilditiocarbamato de zinc	Zinc-DEDTC	DMSO

(continuación)

Número de catalizador	Catalizador	Abreviatura	Disolvente
19	Solución de hidróxido de benziltrimetilamonio	Triton B	nBA
20	1,2,4-triazol, Derivado de sodio	triazol	DMSO
21	K-Kat XC 6212	6212	BA
22	K-Kat XK 605	605	agua
23	Nacure XC 8212	8212	BA
24	Borchi Kat 22	K22	BA
25	Addocat PP	PP	BA
26	2- <i>terc</i> -butil-1,1,3,3-tetra metil guanidina	TMG	BA

La Tabla 2 y la Tabla 3 muestran las respuestas de formulación de cada catalizador con los equivalentes de la uretdiona con respecto al poliol de 0,8:1,0 y 1,2:1,0 respectivamente. Se puede apreciar claramente a partir de la Tabla 2 y la Tabla 3 que los catalizadores más activos son triazol, 1872, DBU y MeTBD.

- 5 **Tabla 2.** Respuesta de formulación con respecto al catalizador a temperatura ambiente en uretdiona: relación equivalente de hidroxilo de 0,8:1,0

Número de catalizador	Catalizador	Disolvente	Dímero EtHex			Dímer oTMPD		
			PA	PC	PE	PA	PC	PE
1	Nacure A 218	nBA	0	0	0	0	0	0
2	Nacure 5076	nBA	0	0	0	0	0	0
3	Melm	nBA	0	0	0	0	0	0
4	TBPMe-S	nBA	0	0	0	0	0	0
5	T-9	nBA	0	0	0	0	0	0
6	T-12	nBA	1	0	0	0	0	0
7	DBU	nBA	3	3	3	2	2	2
8	DBN	nBA	0	0	0	0	0	0
9	MeTBD	nBA	3	2	2	3	2	2
10	HMeDSi	nBA	0	0	0	0	0	0
11	1872	nBA	3	3	3	3	2	2
12	TBP	nBA	0	0	0	0	0	0
13	tBAmAac	tBuOH	2	1	1	1	0	0
14	K-tBox	tBuOH	0	0	0	0	0	0
15	TBD	tBuOH	1	0	0	1	0	0
16	DBO	nBA	1	0	0	1	0	0
17	ZircAcAc	Tolueno	2	0	0	1	0	0
18	Zinc-DEDTC	DMSO	0	0	0	0	0	0
19	Triton B	nBA	1	0	0	1	0	0
20	triazol	DMSO	3	3	3	3	3	3

**Tabla 3.** Respuesta de formulación con respecto al catalizador a temperatura ambiente en uretdiona: relación equivalente de hidroxilo de 1,2:1,0

Número de catalizador	Catalizador	Disolvente	Dímero EtHex			Dímer oTMPD		
			PA	PC	PE	PA	PC	PE
1	Nacure A 218	nBA	0	0	0	0	0	0
2	Nacure 5076	nBA	0	0	0	0	0	0
3	Melm	nBA	0	0	0	0	0	0
4	TBPMe-S	nBA	0	0	0	0	0	0
5	T-9	nBA	0	0	0	0	0	0
6	T-12	nBA	1	0	0	0	0	0
7	DBU	nBA	3	3	3	2	2	2
8	DBN	nBA	0	0	0	0	0	0
9	MeTBD	nBA	3	2	2	3	2	2
10	HMeDSi	nBA	0	0	0	0	0	0
11	1872	nBA	3	3	3	3	2	2
12	TBP	nBA	0	0	0	0	0	0
13	tBAmAac	tBuOH	2	1	1	1	0	0
14	K-tBox	tBuOH	0	0	0	0	0	0
15	TBD	tBuOH	1	0	0	1	0	0
16	DBO	nBA	1	0	0	1	0	0
17	ZircAcAc	Tolueno	2	0	0	1	0	0
18	Zinc-DEDTC	DMSO	0	0	0	0	0	0
19	Triton B	nBA	1	0	0	1	0	0
20	triazol	DMSO	3	3	3	3	3	3

La Tabla 4 muestra respuestas del catalizador en uretdiona con respecto a relación equivalente de poliol de 1,0:1,0. Además de triazol, 1872, DBU, MeTBD; el TMG parece ser un fuerte catalizador.

5 **Tabla 4.** Respuesta de formulación con respecto al catalizador a temperatura ambiente en uretdiona: relación equivalente de hidroxilo de 1,0:1,0

Número de catalizador	Catalizador	Disolvente	Dímero EtHex	
			PA	PE
7	DBU	BA	3	2
9	MeTBD	BA	3	1
11	1872	BA	3	1
21	6212	BA	0	0
22	605	agua	0	0
23	8212	BA	0	0

(continuación)

Número de catalizador	Catalizador	Disolvente	Dímero EtHex	
			PA	PE
24	K22	BA	0	0
25	PP	BA	0	0
26	TMG	BA	2	0

**Ejemplo 1 (Composición de revestimiento)**

	<u>Masa total</u>
BYK-300 <sup>1</sup>	0,10
Poliol acrílico del Ejemplo A	47,9
7-metil-1,5,7triazabicyclo[4,4,0]dec-5-eno <sup>2</sup>	1,0
Solución de poliuretadiona <sup>3</sup>	51,0
	-----
	100,00
<sup>1</sup> Aditivo de flujo disponible de BYK-CHEMIE (52 % en peso de sólidos en Xileno y isobutanol). <sup>2</sup> 7-metil-1,5,7triazabicyclo[4,4,0]dec-5-eno de Sigma-Aldrich (100 % en peso de sólidos). <sup>3</sup> Poliuretadiona de Bayer Material Science, Inc. preparada de Desmodur N3400, 2-etilhexanol y 2-etil-1, 3-hexanediol; el contenido de sólidos era del 50 % en acetato de n-butilo; el peso equivalente de uretdiona como se suministró era de 1341.	

5 La composición de revestimiento del Ejemplo 1 se diluyó al 40,5 % en peso de sólidos mediante la adición de disolvente de acetato de n-Butilo. La muestra se aplicó usando un aplicador espiral de capas de pintura de # 8 al cuadrado sobre paneles de metal laminados en frío imprimados pre-revestidos de E-Coat 6061 disponibles de ACT Test Panels, Inc. de Hillsdale, Michigan. La muestra se curó durante 30 minutos a temperatura ambiente. La muestra también se evaluó después del curado durante 30 minutos a 60 °C. Los resultados de la prueba se indican a continuación.

10 **Ejemplo 2 (Composición de revestimiento)**

	<u>Masa total</u>
BYK-300	0,10
Poliol acrílico del Ejemplo A	43,2
7-metil-1,5,7triazabicyclo[4,4,0]dec-5-eno	1,0
Solución Vestagon BF 1320 <sup>1</sup>	55,8
	-----
	100,00
<sup>1</sup> Poliuretadiona de Degussa Corporation (40 % de sólidos).	

La fórmula del Ejemplo 2 se realizó y diluyó al 35,4% en peso de sólidos mediante la adición de disolvente de acetato de n-Butilo. La muestra se aplicó usando un aplicador espiral de capas de pintura de # 8 al cuadrado sobre paneles de metal laminados en frío imprimados pre-revestidos de E-Coat 6061 disponibles de ACT Test Panels, Inc.

## ES 2 648 883 T3

de Hillsdale, Michigan. La muestra se curó durante 30 minutos a temperatura ambiente. La muestra también se evaluó después del curado durante 30 minutos a 60 °C. Los resultados de la prueba se indican a continuación.

EJEMPLO	Adherencia de superficie <sup>1</sup> (24 hrs. Ambiente)	Adherencia de superficie <sup>1</sup> (30' @ 60 °C)	MEK Doble Frotado <sup>2</sup> (24 hrs. Ambiente)	MEK Doble Frotado (30' @ 60 °C)
Ejemplo 1	Ligero	Libre de adherencia	50 ligero desgaste	50
Ejemplo 2	Libre de adherencia	Libre de adherencia	200	200
<sup>1</sup> ASTM D2377-00 (2006) <sup>2</sup> ASTM D4752				

**REIVINDICACIONES**

1. Un procedimiento de curado de un revestimiento sobre un sustrato que comprende

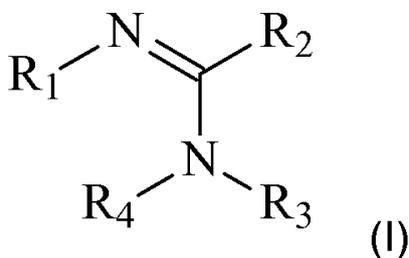
- 5 a) depositar una composición de revestimiento líquida sobre el sustrato,  
 b) fusionar la composición de revestimiento sobre el sustrato para formar el revestimiento,  
 c) exponer el revestimiento a una temperatura de 20-70 °C para curar el revestimiento a través de una reacción de reticulación

en el que la composición de revestimiento comprende

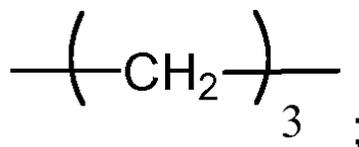
- 10 i una poliuretadiona preparada a partir de un poliisocianato,  
 ii un poliol y  
 iii un catalizador de amina;

en el que el catalizador contiene el grupo -N=C-N-, es aprótico, tiene un pKa superior a 20 y al añadirlo a la composición de revestimiento líquida causa un cambio de fase de la composición de revestimiento de líquido a sólido a 25 °C y 101,3 kPa. en una semana.

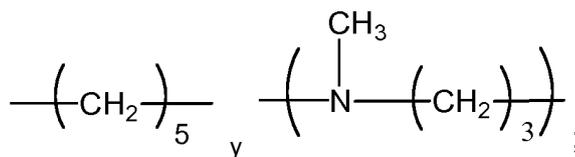
2. El procedimiento de la reivindicación 1, en el que el catalizador de amina tiene una estructura según la fórmula I:



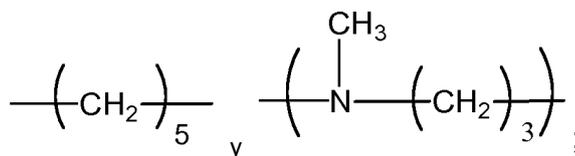
15 en la que R<sub>1</sub> representa un alquilo lineal o ramificado, preferentemente t-butilo o en combinación con R<sub>4</sub>, es un segmento de conexión seleccionado del grupo que consiste en (N=CH)-y



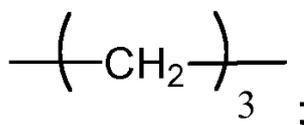
20 R<sub>2</sub> representa H, un alquilo lineal o ramificado, preferentemente metilo, dimetilamina o en combinación con R<sub>3</sub> es un segmento de conexión seleccionado del grupo que consiste en



R<sub>3</sub> representa Na, un alquilo lineal o ramificado, preferentemente metilo o en combinación con R<sub>2</sub>, es un segmento de conexión seleccionado del grupo que consiste en



25 R<sub>4</sub> representa un alquilo lineal o ramificado, preferentemente metilo o en combinación con R<sub>1</sub>, es un segmento de conexión seleccionado del grupo que consiste en (N=CH)-y



y

en el que  $R_1$  y  $R_4$  pueden formar juntos un anillo N-heterocíclico, y  $R_2$  y  $R_3$  pueden formar juntos un anillo N-heterocíclico.

- 5 3. El procedimiento de la reivindicación 1, en el que el catalizador de amina está presente en cantidades de 0,05 a 5 % en peso en base al peso de la poliuretdiona, poliol y catalizador de aminas y/o en el que el catalizador de amina se selecciona del grupo que consiste en 1,8-diazabicyclo[5,4,0]undec-7eno, 7-metil-1,5,7-triazabicyclo[4,4,0]dec-5-eno, 1,4,5,6-tetrahydro-1,2-dimetil pirimidina, 1,2,4-triazol, derivado de sodio y 2-*terc*-butil-1,1,3,3-tetrametilguanidina.
4. El procedimiento de la reivindicación 1, en el que la poliuretdiona se prepara mediante reacción de un grupo de uretdiona que contiene poliisocianato con al menos un poliol y opcionalmente un agente de bloqueo para isocianato.
- 10 5. El procedimiento de la reivindicación 1, en el que la poliuretdiona contiene del 5 al 45 % en peso de grupos de uretdiona; del 10 al 55 % en peso de grupos de uretano y menos del 2 % en peso de grupos de isocianato libres estando el porcentaje en peso basado en el peso total de la uretdiona que contiene resina, uretano y/o grupos de isocianato.
- 15 6. El procedimiento de cualquiera de la reivindicación 1, en el que el poliisocianato es un diisocianato y/o el poliisocianato se selecciona a partir del grupo que consiste en diisocianato de 1,6-hexametileno, diisocianato de isoforona y mezclas de los mismos.
7. El procedimiento de la reivindicación 1, en el que la poliuretdiona contiene uno o más grupos que consisten en isocianurato, biuret y grupos de iminoxadiazina diona.
8. El procedimiento de la reivindicación 1, en el que el poliol es un poliol monomérico que tiene un índice de hidroxilo de 200 y superior.
- 20 9. El procedimiento de la reivindicación 1, en el que el poliol es un poliol polimérico que tiene un índice de hidroxilo de 10 a 180, en el que el poliol polimérico se selecciona en particular de un poliol de poliéter, un poliol de poliéster, un poliol de poliuretano, un polímero (met)acrílico que contiene un grupo hidroxilo y un poliol de policarbonato.
10. El procedimiento de la reivindicación 1, en el que
- 25 a) está presente en cantidades del 10 al 90 % en peso y,  
b) está presente en cantidades del 10 al 90% en peso;
- el % en peso basándose en el peso total de a) y b), y/o en el que el poliisocianato contiene de 4 a 20 átomos de carbono.
11. El procedimiento de la reivindicación 1, en el que el poliisocianato es un poliisocianato (ciclo)alifático.
- 30 12. El procedimiento de la reivindicación 1, en el que la reacción de reticulación se produce a través de la formación de grupos alofanato.
13. El procedimiento de la reivindicación 1, en el que la poliuretdiona contiene al menos 2 grupos de uretdiona, en particular de 2 a 10 grupos de uretdiona, y/o en el que el poliisocianato es un poliisocianato (ciclo)alifático.