

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 655 448**

51 Int. Cl.:

C09D 175/02 (2006.01)
C09D 7/12 (2006.01)
C08G 18/73 (2006.01)
C09D 175/04 (2006.01)
C08G 18/28 (2006.01)
C08G 18/32 (2006.01)
C09D 183/08 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **24.02.2014 PCT/US2014/017934**
 87 Fecha y número de publicación internacional: **02.10.2014 WO14158535**
 96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **24.02.2014 E 14773724 (1)**
 97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **18.10.2017 EP 2970709**

54 Título: **Revestimientos de componente único curable con humedad a base de polímeros de urea N-sustituidos con cadenas extendidas y alcoxisilanos terminales**

30 Prioridad:

14.03.2013 US 201361781719 P

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
20.02.2018

73 Titular/es:

**THE GOVERNMENT OF THE UNITED STATES OF AMERICA, AS REPRESENTED BY THE SECRETARY OF THE NAVY (100.0%)
Office of Naval Research ONR/NRL One Liberty Center 875 North Randolph Street Suite 1425 Arlington, VA 22203, US**

72 Inventor/es:

IEZZI, ERICK, B.

74 Agente/Representante:

DE PABLOS RIBA, Julio

ES 2 655 448 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

Revestimientos de componente único curable con humedad a base de polímeros de urea N-sustituidos con cadenas extendidas y alcoxisilanos terminales.

5 **Campo técnico**

La presente invención se refiere a revestimientos de capas superiores de componente único curables con humedad.

Antecedentes

10 Los revestimientos de capa superior predominantes de la Marina de los Estados Unidos son alquidos de silicona semi-brillantes de color gris neblina. Estos revestimientos han sido utilizados en las partes superiores (francobordo y superestructura) de buques de superficie por la Armada desde los años sesenta. Los revestimientos alquídicos de silicona se consideran "fáciles de usar" ya que son pinturas de un solo componente (latas de todo en uno) que tienen una vida útil indefinida en una lata cerrada, han sido reformulado para mantener una conformidad con los límites del compuesto orgánico volátil (VOC), y curarán incluso bajo las condiciones más adversas. Desafortunadamente, estas pinturas fáciles de usar tienen varias limitaciones inherentes, que incluyen desvanecimiento de color, degradación, 15 pérdida de brillo, resistencia limitada a los hidrocarburos de a bordo y dureza superficial limitada que hace que la corrosión y las manchas de hollín sean extremadamente difíciles de eliminar. Además, a menudo puede producirse descamación, agrietamiento y deslaminación de los alquidos de silicona curados debido a la aplicación sobre superficies inadecuadamente preparadas.

20 Los revestimientos alquídicos de silicona pueden ser formulados como sistemas de un solo componente (1K) dado que contienen grupos de ácidos grasos insaturados que se reticulan en presencia de oxígeno atmosférico. Los revestimientos no empiezan a curarse hasta que se aplican a una superficie y el solvente se evapora, por lo que poseen esencialmente una vida útil ilimitada en una lata cerrada. Para los buques de la Armada, los revestimientos alquídicos de silicona en la parte superior están especificados como de color Haze Grey con un acabado semi-brillante, están disponibles en una variedad de niveles de compuestos orgánicos volátiles (VOC) (por ejemplo, 340 25 g/l, 250 g/l) y tienen una vida útil de aproximadamente 6-12 meses. Con frecuencia, los revestimientos alquídicos de silicona necesitan ser retocados o reparados (por ejemplo, con rodillo o cepillo), pero esta tarea mundana no sería necesaria si los revestimientos alquídicos de silicona no se desvanecieran, decoloraran, pelaran/deslaminaran o mancharan fácilmente en unos pocos meses después de su aplicación. Una aplicación única de alquido de silicona se especifica a 2-5 mils de espesor de película seca (DFT); sin embargo, debido al sobre-revestimiento constante para el mantenimiento, no es raro que las superficies tengan más de 50 mils de revestimiento superior. 30

Aunque los buques de superficie de la Armada utilizan revestimientos en capas finales de alquidos de silicona, la mayoría de los revestimientos de las capas superiores utilizadas por la Armada son poliuretanos. Los poliuretanos se forman por reacción de un material con funcionalidad isocianato con un material con funcionalidad hidroxilo (por ejemplo, poliol poliéster o agua) y se utilizan para proporcionar camuflaje protector, estabilidad del color exterior, 35 flexibilidad, resistencia a agentes de guerra química, resistencia a los hidrocarburos y resistencia química. Los revestimientos finales de poliuretano pueden ser sistemas de dos componentes o de un solo componente. Los revestimientos finales de poliuretano contienen isocianatos tóxicos que pueden causar serios problemas de salud tanto para los aplicadores del revestimiento como para el medio ambiente, y las alternativas que no son de isocianato y que ofrecen un rendimiento igual o superior son de gran interés. Además, los revestimientos de dos componentes requieren la mezcla de los componentes antes de la aplicación, lo que puede dar como resultado 40 tiempos de curado insuficientes, dureza reducida, adherencia deficiente y una pobre apariencia si los aplicadores no mezclan los materiales correctamente. Los revestimientos de dos componentes también tienen una vida útil limitada, lo que es un problema para las personas que realizan aplicaciones de retoque y reparación. Por estas razones, se prefieren los revestimientos de un solo componente sobre los sistemas de dos componentes.

45 Los revestimientos a base de polisiloxano tienen una ventaja de durabilidad inherente sobre los materiales de base orgánica tradicionales debido a la presencia de enlaces de silicio-oxígeno. El enlace Si-O, que tiene una entalpía de enlace de 110 kcal/mol, es más fuerte que los enlaces de carbono-hidrógeno (99 kcal/mol) y de carbono-carbono (83 kcal/mol) que se encuentran en los revestimientos orgánicos, lo que conduce a un aumento de la estabilidad térmica y de la resistencia a la degradación oxidativa por la luz solar. Los polisiloxanos, como muchos materiales a base de silicio, son relativamente no tóxicos para los humanos, especialmente cuando se comparan con los problemas de salud asociados a los materiales que contienen isocianato. 50

Los revestimientos de polisiloxano de dos componentes (2K) se basan en materiales que contienen tanto grupos orgánicos reactivos como grupos alcoxisilano curables por humedad. Estos revestimientos a menudo se denominan "revestimientos de curado híbrido", donde una porción del revestimiento se reticula por medio de la reacción 55 ambiental entre grupos orgánicos, tales como aminas y epoxis, mientras que la otra porción forma una red de siloxano a través de hidrólisis de humedad de los grupos alcoxisilano y de condensación de los silanoles resultantes.

Estos revestimientos ofrecen una buena durabilidad exterior, dureza, resistencia química y adhesión directa al metal. Sin embargo, pueden adolecer de fotooxidación y amarilleo debido a la presencia de aminas, lo que afecta el color a largo plazo y la estabilidad del brillo de estos revestimientos. De forma similar a los poliuretanos de dos componentes, estos materiales adolecen de una apariencia y un rendimiento de aplicación deficientes si los aplicadores no los mezclan correctamente, sin mencionar la limitada vida útil y los residuos asociados a un sistema de dos componentes.

Los revestimientos de polisiloxano de un solo componente se basan tradicionalmente en polímeros de silano acrílico. Estos polímeros se fabrican mediante polimerización radical de gamma-metacriloxipropiltrimetoxisilano con metacrilato de metilo, acrilato de hexilo u otros monómeros orgánicos para formar copolímeros lineales con grupos alcoxisilano colgantes. Los copolímeros son de alto peso molecular y requieren cantidades significativas de disolvente(s) para solubilizar las cadenas largas de polímero, lo que hace que resulte difícil generar revestimientos con bajo VOC. Los grupos alcoxisilano colgantes son las únicas funcionalidades reactivas en el copolímero, lo que permite que el revestimiento se cure por hidrólisis de humedad y condensación. Los revestimientos de un solo componente basados en estos polímeros están disponibles en el mercado comercial procedentes de varios fabricantes, aunque no están exentos de inconvenientes. Por ejemplo, estos revestimientos tardan en hidrolizarse y reticularse (curar) a temperatura ambiente cuando no están expuestos a entornos de humedad alta, y muestran una resistencia química pobre cuando no se han curado completamente debido a la baja densidad de reticulación dentro del revestimiento. Estos problemas resultan debido a que los copolímeros de silano acrílico en el revestimiento contienen grupos colgantes de propiltrialcoxisilano que son inherentemente lentos de hidrolizar y limitados en cantidad en comparación con los grupos no reactivos de la cadena principal del copolímero. Los ligantes de silano acrílico a menudo poseen temperaturas de transición vítrea (Tg) por encima de la temperatura ambiente con el fin de proporcionar tiempos de secado rápido al tacto (por ejemplo, 1 a 3 horas), incluso aunque la reacción de reticulación entre polímeros ocurra de forma lenta.

Las composiciones de revestimiento curables por humedad de un solo componente se describieron en la patente de los Estados Unidos 6.288.198. Estos revestimientos se basan en aductos de poliisocianato-aminosilano alifáticos, en los que más del 70% de los grupos isocianato se hacen reaccionar con un aminosilano, que luego se combina con un silano hidrolizable para formar un revestimiento híbrido de sol-gel. Se constata que estos revestimientos de sol-gel proporcionan superficies duras, resistentes a la abrasión y resistentes a los disolventes, lo que se espera para los revestimientos altamente reticulados, especialmente aquellos que contienen pequeños silanos hidrolizables. Sin embargo, la flexibilidad reportada es solo una curva de 90 grados, no una curva de 180 grados, que es la norma cuando se hace referencia a un revestimiento altamente flexible. Además, el espesor de la película seca del revestimiento preferido es de solo 2-30 micras, lo que es significativamente menor que el utilizado para la mayor parte de los revestimientos comerciales y militares. Un inconveniente adicional de estas composiciones de revestimiento es que el alto contenido de grupos silano curables por humedad dentro de los revestimientos conduce a una reducción continua en el brillo a lo largo del tiempo a medida que el revestimiento se adhiere con la humedad.

Revestimientos curables por humedad de un solo componente también han sido divulgados en la patente U.S. núm. 8.133.964, y se basan en aductos de poliisocianato-aminosilano alifáticos similares a los discutidos anteriormente (párrafo [0009]). Sin embargo, estos aductos se forman haciendo reaccionar poliisocianatos con relaciones 2:1 o 1:2 de aminosilanos N-sustituidos y aminas mono-funcionales di-sustituidas. También se pueden utilizar diluyentes reactivos, tales como silanos hidrolizables o polisiloxanos. Las aminas monofuncionales di-sustituidas redujeron la cantidad de grupos silano hidrolizables en el aducto de poliisocianato-aminosilano, pero la alta concentración global de grupos silano curables por humedad en el revestimiento produjo capas superiores con solo una flexibilidad ligeramente mejor que los revestimientos descritos en la patente U.S. núm. 6.288.198. Los revestimientos proporcionan aún una buena resistencia a los disolventes, alta dureza y bajos VOCs. Las desventajas adicionales de estos revestimientos son que el alto contenido de grupos curables por humedad conduce a una reducción continua del brillo a lo largo del tiempo debido a que los revestimientos se post-curan con humedad, y a que el uso de las aminas monofuncionales di-sustituidas da como resultado tiempos de secado lento y sin adherencia para los revestimientos.

Divulgación de la invención

La presente invención se refiere a revestimientos de componente único curables por humedad que son altamente flexibles, retentivos de brillo, proporcionan tiempos de secado rápido y sin pegajosidad, proporcionan una buena adhesión, son altamente resistentes a los disolventes y ofrecen una excelente estabilidad del color exterior respecto a la luz solar. La solución se proporciona sintetizando polímeros de urea N-sustituidos con cadenas extendidas y grupos alcoxisilano terminales, formulándolos a continuación en revestimientos de componente único curables por humedad. Las formulaciones de revestimiento también pueden comprender diluyentes reactivos, pigmentos, cargas, disolventes, aditivos y un catalizador. Estos revestimientos de un solo componente se pueden aplicar sobre un sustrato mediante métodos de aplicación por pulverización, brocha o rodillo.

Los revestimientos de un solo componente de la presente invención proporcionan una mayor estabilidad exterior, adhesión, resistencia a los disolventes, flexibilidad y menor contenido de VOC que los revestimientos de capa

superior de alquido de silicona utilizados actualmente en los buques de la Armada. Estos revestimientos también están exentos de isocianato, ya que los polímeros de urea N-sustituidos con cadenas extendidas y alcoxisilanos terminales, que incluyen los diluyentes reactivos y los aditivos, no contienen ningún grupo isocianato sin reaccionar. Estos revestimientos pueden formularse para proporcionar revestimientos con acabados de alto brillo, semi-brillantes y de bajo brillo, y por lo tanto tienen aplicación como revestimientos para uso en activos comerciales y militares (por ejemplo, barcos, aviones, vehículos terrestres y submarinos).

La alta flexibilidad de los revestimientos de la presente memoria resulta de polímeros de urea N-sustituidos con cadenas extendidas y alcoxisilanos terminales que son sintetizados utilizando extensores de cadena de diamina secundaria alifáticos o cicloalifáticos, y también limitando la cantidad de grupos alcoxisilano reactivos en los polímeros. Los enlaces de urea N-sustituidos formados durante la reacción de estos extensores de cadena con isocianatos proporcionan una mayor flexibilidad que si se forman ureas no N-sustituidas. El grupo N-sustituido en la urea causa interacciones estéricas dentro del enlace, y estas interacciones son minimizadas por el grupo N-sustituido que rota ligeramente fuera del plano. Los enlaces de urea N-sustituidos, a diferencia de los no N-sustituidos, también proporcionan polímeros con viscosidad reducida debido a menos enlaces de hidrógeno inter- e intra-moleculares entre ureas. Esto a su vez permite que se sinteticen polímeros con contenido de disolvente reducido y, por lo tanto, con un mayor contenido de sólidos. El uso de polímeros de urea N-sustituidos también permite la formulación de revestimientos de un solo componente con compuestos orgánicos volátiles (VOCs) más bajos. Todos los enlaces de urea recién formados dentro de los polímeros están N-sustituidos, incluyendo los situados cerca de los grupos alcoxisilano terminales.

Los tiempos rápidos sin pegajosidad para los revestimientos de un solo componente de la presente memoria se consiguen utilizando polímeros de urea N-sustituidos con cadenas extendidas y alcoxisilanos terminales que poseen temperaturas de transición vítrea cercanas o superiores a la temperatura ambiente. Estas temperaturas de transición vítrea son el resultado de la adición de los extensores de cadena de diamina secundaria durante la síntesis del polímero, que forma moléculas más grandes, tales como dímeros y trímeros, y que por lo tanto aumenta el peso molecular global del polímero. Los tiempos de secado rápido para los revestimientos se deben a la naturaleza de curado rápido de los grupos alcoxisilano terminales en los polímeros. Los grupos alcoxisilano terminales están situados cerca de enlaces de urea N-sustituidos, y reaccionarán más rápidamente con la humedad que si se usaran enlaces no N-sustituidos, tal como en el caso de polímeros de silano acrílico.

La retención de brillo de los revestimientos de un solo componente de la presente memoria se mejora reduciendo la cantidad de grupos alcoxisilano que se curan con la humedad dentro del revestimiento. Se sabe que los grupos alcoxisilano dentro de los revestimientos curables por humedad se solidifican lentamente durante semanas, e incluso meses, después de que los revestimientos se hayan curado, y esto es especialmente cierto en entornos con mucha humedad. Como el postcurado ocurre con el tiempo, el nivel de brillo de un revestimiento curable por humedad puede disminuir, y puede que ya no proporcione la misma apariencia. Esto es especialmente importante para los revestimientos especificados para uso militar, como los revestimientos semi-brillantes en la parte superior utilizados en los buques de superficie de la Armada. De este modo, al limitar la cantidad de grupos alcoxisilano terminales en los polímeros de urea N-sustituidos, se pueden formular revestimientos de un solo componente donde se minimiza el postcurado.

La adhesión de los revestimientos de un solo componente de la presente invención a los cebadores epoxídicos se puede mejorar utilizando varios grupos N-sustituidos, tales como los alifáticos que contienen ésteres, que proporcionan enlaces de hidrógeno con el sustrato subyacente.

En una realización de la presente invención, un revestimiento de un solo componente curable por humedad comprende un polímero de urea N-sustituido con cadenas extendidas y grupos alcoxisilano terminales, un catalizador y un disolvente.

En una segunda realización, un revestimiento de un solo componente curable por humedad comprende un polímero de urea N-sustituido con cadenas extendidas y grupos alcoxisilano terminales, un diluyente reactivo, un catalizador, un pigmento, una carga, un aditivo y un disolvente.

En otra realización, el polímero de urea N-sustituido con cadenas extendidas y grupos alcoxisilano terminales comprende un poliisocianato alifático, alcoxisilanos amino-funcionales N-sustituidos y un extensor de cadena de diamina secundaria.

En otra realización más, un método para producir una composición de revestimiento de un solo componente comprende sintetizar un polímero de urea N-sustituido con cadenas extendidas y grupos alcoxisilano terminales haciendo reaccionar en primer lugar un poliisocianato alifático con un alcoxisilano amino-funcional N-sustituido, seguido por reacción con un extensor de cadena de diamina secundaria, de modo que no quede isocianato sin reaccionar, mezclando a continuación el polímero sintetizado con un diluyente reactivo, un pigmento, una carga, un disolvente, un catalizador, un aditivo o una combinación de los mismos.

Se entiende que tanto la descripción general que antecede como la descripción detallada que sigue son ilustrativas y explicativas y están destinadas a proporcionar una explicación adicional de la invención tal como se reivindica. Estas y otras características y ventajas de la invención, así como la propia invención, podrán ser mejor comprendidas por referencia a la siguiente descripción detallada, a las reivindicaciones anexas y a los dibujos que se acompañan, o pueden aprenderse mediante la puesta en práctica de la invención.

Breve descripción de los dibujos

La Figura 1 es una estructura de un polímero de urea N-sustituido con cadenas extendidas y alcoxisilanos terminales que se sintetiza usando un poliisocianato alifático basado en un trímero de isocianurato HDI, N-butil-3-aminopropiltrimetoxisilano (un alcoxisilano amino-funcional N-sustituido), y N-isopropil-3-((isopropilamino) metil)-3,5,5-trimetilciclohexan-1-amina (un extensor cicloalifático de cadena de diamina secundaria).

La Figura 2 es una estructura de un polímero de urea N-sustituido con cadenas extendidas y alcoxisilanos terminales que se sintetiza usando un poliisocianato alifático basado en un trímero de isocianurato HDI, un aducto de adición de Michael de acrilato de butilo y 3-aminopropiltrimetoxisilano (un alcoxisilano amino-funcional N-sustituido) y N¹, N³-dietilpropano-1,3-diamina (un extensor alifático de cadena de diamina secundaria).

La Figura 3 es una estructura de un polímero de urea N-sustituido con cadenas extendidas y alcoxisilanos terminales que se sintetiza usando una mezcla 1: 1 de un poliisocianato alifático basado en un trímero de isocianurato HDI y un poliisocianato alifático basado en una uretdiona, N-butil-3-aminopropiltrimetoxisilano (un alcoxisilano amino-funcional N-sustituido), y N¹, N⁶-dimetilhexano-1,6-diamina (un extensor alifático de cadena de diamina secundaria).

La Figura 4 es una estructura de un polímero de urea N-sustituido con cadenas extendidas y alcoxisilanos terminales que se sintetiza usando un poliisocianato alifático basado en una uretdiona, N-butil-3-aminopropiltrimetoxisilano (un alcoxisilano amino-funcional N-sustituido), y una mezcla 1: 1 de N¹, N⁶-dimetilhexano-1,6-diamina (un extensor alifático de cadena de diamina secundaria) y N-isopropil-3-((isopropilamino) metil)-3,5,5-trimetilciclohexan-1-amina (un extensor cicloalifático de cadena de diamina secundaria).

Modos para llevar a cabo la invención

Ahora se harán referencias en detalle a las realizaciones preferidas de la presente invención, ejemplos de las cuales se han ilustrado en las figuras adjuntas.

Un revestimiento de un solo componente significa que todos los componentes se han premezclado y no requieren la adición de aditivos, un catalizador o componentes reactivos antes de ser aplicados a un sustrato. Es posible que sea necesario menear o agitar el revestimiento antes de usarlo, pero el producto en su totalidad está contenido en una sola lata o recipiente. Un revestimiento de un solo componente se considera "fácil de usar" porque se puede aplicar fácilmente a un sustrato, y realmacenado después simplemente cerrando el contenedor. Los revestimientos de un solo componente generan menos residuos que los revestimientos de dos componentes, debido a que sólo se utiliza el material retirado de la lata, a diferencia de los revestimientos de dos componentes donde los materiales mezclados solidificarán y se convertirán en desechos si no se utilizan. El término revestimiento de "un solo componente" a menudo se denomina "1K", que es la abreviatura de 1 Komponent (la ortografía alemana de componente). Sin embargo, no se pretende que "1K" signifique que el revestimiento está hecho de un solo producto o sustancia química, sino que el producto final no necesita ser mezclado con otro componente antes de la aplicación a un sustrato.

Un ejemplo de composición de revestimiento de un solo componente conforme a la presente invención comprende un polímero de urea N-sustituido con cadenas extendidas y alcoxisilanos terminales, donde el polímero se forma a partir de un poliisocianato alifático, alcoxisilanos con funcionalidad amino N-sustituidos y un extensor de cadena de diamina secundaria, de tal forma que no queden grupos isocianato libres. El polímero tiene un grupo N-sustituido en todos los enlaces de urea que se forman durante el proceso de reacción. Los grupos alcoxisilano están ubicados en el extremo del polímero, y los extensores de cadena están localizados internamente. La composición de revestimiento de un solo componente puede comprender también un diluyente reactivo, un disolvente, un catalizador, un pigmento, una carga, un aditivo o una mezcla de los mismos.

El polímero de urea N-sustituido con cadenas extendidas y alcoxisilanos terminales es el producto de reacción de un poliisocianato alifático, alcoxisilanos con amino-funcionales N-sustituidos, y un extensor de cadena de diamina secundaria. El isocianato alifático debe tener al menos 2 grupos reactivos de isocianato (NCO) por molécula. El isocianato alifático se hace reaccionar en primer lugar con un alcoxisilano amino-funcional N-sustituido para generar enlaces de urea N-sustituidos y grupos alcoxisilano terminales. El extensor de cadena de diamina secundaria se hace reaccionar después con los grupos isocianato restantes. La reacción del extensor de cadena de diamina secundaria con los grupos isocianato genera enlaces de urea N-sustituidos, mientras que también aumenta el tamaño del polímero resultante y forma dímeros, trímeros, tetrámeros, etc. El polímero no debe contener ningún grupo isocianato sin reaccionar una vez que la reacción ha finalizado. El polímero puede ser sintetizado en un disolvente o en una combinación de disolventes.

5 En una realización a modo de ejemplo, el polímero mencionado anteriormente se forma haciendo reaccionar un 30-95% de los grupos isocianato sobre el poliisocianato alifático con un alcoxisilano amino-funcional N-sustituido, y un 5-70% de los grupos isocianato sobre el poliisocianato alifático con un extensor de cadena de diamina secundaria, de tal modo que no quede ningún isocianato sin reaccionar en el polímero. La adición del extensor de cadena forma moléculas más grandes (por ejemplo, dímeros, trímeros), lo que aumenta el peso molecular global del polímero.

10 El poliisocianato alifático puede ser alifático o cicloalifático. Los poliisocianatos alifáticos son más resistentes a la intemperie (duraderos en el exterior) que los poliisocianatos aromáticos, proporcionando así una mayor estabilidad del color cuando se utilizan para revestimientos exteriores. Los poliisocianatos alifáticos pueden tener diversos números de grupos reactivos de isocianato (NCO) por molécula, dependiendo de su estructura. Por lo general, el número varía de 2,5 a 5,5. Para la presente invención, el poliisocianato alifático debería tener más de 2 grupos NCO por molécula. Los poliisocianatos alifáticos adecuados incluyen, pero sin limitación, estructuras basadas en isocianuratos (por ejemplo, trímeros HDI e IPDI), biurets, uretdionas, alofanatos, oxadiazinotrienas, iminooxadiazindiona y prepolímeros que contienen uretanos. Se puede usar también mezclas de estos isocianatos. Existen muchos poliisocianatos alifáticos disponibles comercialmente.

15 El alcoxisilano amino-funcional N-sustituido puede ser 3-aminopropiltrialcoxisilano N-sustituido, 3-aminopropilalquildialcoxisilano N-sustituido o dialquildialcoxisilano N-sustituido, donde el grupo alquilo unido al átomo de silicio puede ser metilo o etilo, y el grupo alcoxi unido al átomo de silicio puede ser metoxi, etoxi, n-propoxi o n-butoxi.

20 El grupo N-sustituido del alcoxisilano amino-funcional puede ser C1-C12 alquilo o cicloalquilo. Los ejemplos incluyen, aunque sin limitación, el N-metil-3-aminopropiltrimetoxisilano, N-etil-3-aminopropiltriethoxisilano, N-metil-3-aminopropiltributoxisilano, N-etil-3-aminopropiltripropoxisilano, N-iso-propil-3-aminopropiltrimetoxisilano, N-butil-3-aminopropiltrimetoxisilano, N-butil-3-aminopropiltrimetoxisilano, N-butil-3-aminopropilmetildimetoxisilano, N-butil-3-aminopropildimetilmetoxisilano, N-butil-3-aminopropiltriethoxisilano, N-butil-3-aminopropiltripropoxisilano, N-butil-3-aminopropiltributoxisilano, N-iso-butil-3-aminopropiltrimetoxisilano, N-ciclohexil-3-aminopropiltrimetoxisilano, N-hexil-3-aminopropiltrimetoxisilano, N-nonil-3-aminopropiltrimetoxisilano y N-dodecil-3-aminopropiltrimetoxisilano. Muchos de estos están disponibles comercialmente.


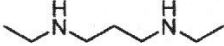
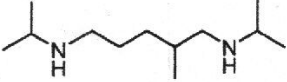
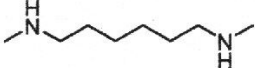
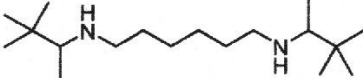
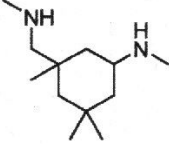
30 El grupo N-sustituido del alcoxisilano amino-funcional también puede ser un grupo alifático que contiene éster o un grupo alifático fluorado que contiene éster, los cuales se forman mediante la reacción de adición de Michael (adición de conjugado) entre una molécula con un grupo reactivo "eno", tal como un acrilato, y 3-aminopropiltrialcoxisilano, 3-aminopropilalquildialcoxisilano o 3-aminopropildialquildialcoxisilano. Las condiciones para formar aductos de adición de Michael con una amina son bien conocidas en la literatura. Los acrilatos adecuados incluyen, aunque sin limitación, acrilato de metilo, acrilato de etilo, acrilato de butilo, acrilato de ciclohexilo, acrilato de hexilo, acrilato de 2-etilhexilo, acrilato de octilo, acrilato de 4-terc-butilciclohexilo, maleato de dietilo, maleato de dimetilo, maleato de dibutilo, acrilato de éter de etileno glicol metilo, acrilato de 1,1,1,3,3,3-hexafluoroisopropilo, acrilato de 2,2,2-trifluoroetilo y acrilato de 3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,8-tridecafluorooctilo. Los ejemplos incluyen, aunque sin limitación, 3-((3-(trimetoxisilil) propil) amino) propanoato de metilo, 3-((3-(trimetoxisilil) propil) amino) propanoato de butilo, 2-etilhexilo 3-((3-(trimetoxisilil) propil) amino) propanoato, octil 3-((3-(trimetoxisilil) propil) amino) propanoato, 3,3,3-trifluoropropil 3-((3-(trimetoxisilil) propil) amino) propanoato, dimetil 3-((3-(trimetoxisilil) propil) amino) aspartato y dietil 3-((3-(trimetoxisilil) propil) amino) aspartato.

40 El grupo N-sustituido del alcoxisilano amino-funcional también puede ser un alifático que contiene amida, que se forma mediante la reacción de adición de Michael (adición de conjugado) entre una molécula con un grupo reactivo "eno", tal como una acrilamida, y 3-aminopropiltrialcoxisilano, 3-aminopropilalquildialcoxisilano o 3-aminopropildialquildialcoxisilano. Las acrilamidas adecuadas incluyen, pero sin limitación, N-etilacrilamida, N-propilacrilamida, N-terc-butilacrilamida, N-ciclohexilacrilamida, N-etil maleimida y N,N'-dietilmaleimida. Los ejemplos incluyen, aunque sin limitación, N-propyl-3-((3-(trimetoxisilil) propil) amino) propanamida, N-butil-3-((3-(trimetoxisilil) propil) amino) propanamida, N-ciclohexil-3-((3-(trimetoxisilil) propil) amino) propanamida y 1-etil-3-((3-(trimetoxisilil) propil) amino) pirrolidin-2,5-diona.

50 El extensor de cadena de diamina secundaria es una molécula que contiene dos grupos reactivos de amina secundaria, o grupos N-sustituidos, con una cadena de átomos entre ellos. Estos extensores de cadena de diamina secundaria se usan para reaccionar con los grupos isocianato, extender la longitud de la cadena entre los alcoxisilanos terminales, y aumentar el peso molecular global del polímero de urea N-sustituido. Las diaminas secundarias forman enlaces de urea N-sustituidos una vez que han reaccionado con los grupos isocianato. Los extensores de cadena de diamina secundaria proporcionan una mayor flexibilidad, durabilidad exterior y tiempos de adherencia más rápidos para el polímero de urea N-sustituido y el revestimiento consiguiente de un solo componente. Se puede usar una mezcla de extensores de cadena de diamina secundaria para proporcionar flexibilidad y dureza a medida. El extensor de cadena de diamina secundaria puede ser una cadena alifática o cicloalifática con diaminas secundarias, tal como una bis(diamina secundaria). El extensor de cadena secundaria puede ser también, aunque sin limitación, una cadena de dimetil polisiloxano con diaminas secundarias, una cadena metilfenilpolisiloxano con diaminas secundarias, una cadena poliéter con diaminas secundarias, una cadena

polisulfuro con diaminas secundarias, o una mezcla de las mismas.

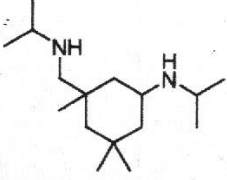
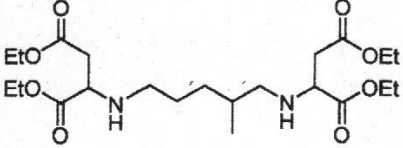
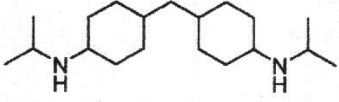
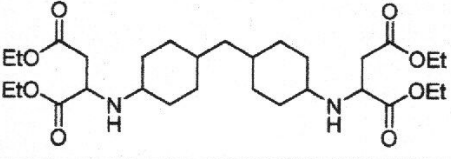
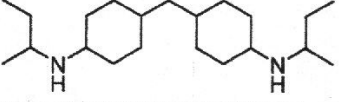
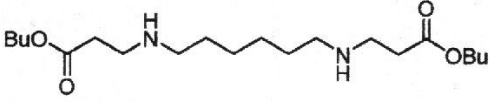
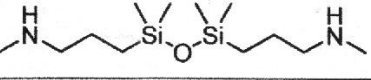
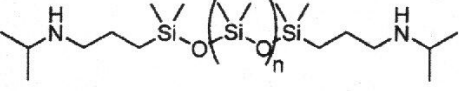
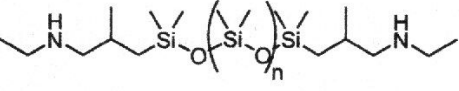
5 Los grupos N-sustituídos de las diaminas secundarias pueden ser C1-C12 alquilo, cicloalquilo o alifático que contiene éster. Los grupos N-sustituídos pueden ser producidos haciendo reaccionar una amina con un aldehído o una cetona (por ejemplo, acetona, metiletilcetona) y reduciendo después (hidrogenación). Los grupos N-sustituídos pueden ser también producidos haciendo reaccionar una amina con una molécula que contiene un grupo “eno”, tal como un acrilato o un maleato, mediante una reacción de adición de Michael (adición de conjugado). Los extensores de cadena de diamina secundaria adecuados incluyen, aunque sin limitación, los siguientes:

Estructura	Nombre
	<p><i>N</i>¹, <i>N</i>³-dimetilpropano-1,3-diamina</p>
	<p><i>N</i>¹, <i>N</i>³-dietilpropano-1,3-diamina</p>
	<p><i>N</i>¹, <i>N</i>⁵-diisopropil-2-metilpentano-1,5-diamina</p>
	<p><i>N</i>¹, <i>N</i>⁶-dimetilhexano-1,6-diamina</p>
	<p><i>N</i>¹, <i>N</i>⁶-bis(3,3-dimetilbutan-2-ilo) hexano-1,6-diamina</p>
	<p><i>N</i>,3,3,5-tetrametil-5-((metilamino) metil) ciclohexan-1-amina</p>

10

15

20

Estructura	Nombre
	<p><i>N</i>-isopropil-3-((isopropilamino) metil)-3,5,5-trimetilciclohexan-1-amina</p>
	<p>disuccinato de tetraetil 2,2'-((2-metilpentano-1,5-diil) bis(azanodiil))</p>
	<p>4,4'-metilenobis(<i>N</i>-isopropilciclohexan-1-amina)</p>
	<p>disuccinato de tetraetil 2,2'-((metilenobis(ciclohexano-4,1-diil) bis(azanodiil))</p>
	<p>4,4'-metilenobis(<i>N</i>-(sec-butil) ciclohexan-1-amina)</p>
	<p>dipropionato de dibutil 3,3'-(hexano-1,6-diilbis(azanodiil))</p>
	<p>3,3'-(1,1,3,3-tetrametildisiloxano-1,3-diil) bis(<i>N</i>-metilpropano-1-amina)</p>
	<p><i>N,N'</i>-isopropilaminopropil terminado polidimetilsiloxano</p>
	<p><i>N,N'</i>-etilaminoisobutil terminado polidimetilsiloxano</p>

Varios extensores de cadena de diamina secundaria están disponibles comercialmente.

Una persona experta en la materia entiende que las triaminas secundarias, las tetraminas secundarias, las pentaaminas secundarias, o más grandes, podrían ser también utilizadas como extensor de cadena, aunque la viscosidad del polímero de urea *N*-sustituido resultante sería mayor que si se usara una diamina secundaria similar.

5

El polímero de urea *N*-sustituido con cadenas extendidas y alcoxisilanos terminales es el producto de reacción de un poliisocianato alifático, un alcoxisilano amino-funcional *N*-sustituido y un extensor de cadena de diamina secundaria. Según se ha discutido con anterioridad, pueden utilizarse numerosos poliisocianatos alifáticos, extensores de cadena de diamina secundaria y alcoxisilanos amino-funcionales *N*-sustituidos, proporcionando así la capacidad de generar una gran variedad de polímeros que poseen diferencias en peso molecular, estructura y propiedades (por ejemplo, tiempos de curado, dureza, flexibilidad, resistencia a los solventes y resistencia a la intemperie exterior). En un ejemplo de síntesis del polímero de urea *N*-sustituido con cadenas extendidas y alcoxisilanos terminales, el polímero es el producto de reacción de (i) un poliisocianato alifático con al menos 2 grupos reactivos de isocianato (NCO) por molécula, donde (ii) un 30-95% de los grupos isocianato se hacen reaccionar con un alcoxisilano amino-funcional *N*-sustituido, y (iii) un 5-70% de los grupos isocianato se hacen reaccionar con un extensor de cadena de

10

15

diamina secundaria, de forma que no permanezca ningún isocianato sin reaccionar en dicho polímero. Preferiblemente, el polímero de urea N-sustituido con cadenas extendidas y alcoxisilanos terminales es el producto de reacción de (i) un poliisocianato alifático con al menos 2 grupos reactivos de isocianato (NCO) por molécula, donde (ii) un 50-80% de los grupos isocianato se hacen reaccionar con un alcoxisilano amino-funcional N-substituido, y (iii) un 20-50% de los grupos isocianato se hacen reaccionar con un extensor de cadena de diamina secundaria, de tal modo que no permanezca nada de isocianato sin reaccionar en dicho polímero. Más preferiblemente, el polímero de urea N-sustituido con cadenas extendidas y alcoxisilanos terminales es el producto de reacción de (i) un poliisocianato alifático con al menos 2 grupos reactivos de isocianato (NCO) por molécula, donde (ii) un 60-70% de los grupos de isocianato se hacen reaccionar con un alcoxisilano amino-funcional N-substituido, y (iii) un 30-40% de los grupos isocianato se hacen reaccionar con un extensor de cadena de diamina secundaria, de manera que no permanezca nada de isocianato sin reaccionar en dicho polímero.

Una persona experta en la materia entiende que una pequeña cantidad de grupos isocianato (por ejemplo, un 1-5%) podría permanecer sin reaccionar en el polímero, y por lo tanto podría usarse para ayudar a la adhesión a un sustrato, o podría usarse para reaccionar con un material reactivo con isocianato que no se va a discutir en la presente invención. Sin embargo, no se espera que la reacción de un pequeño porcentaje de los grupos isocianato en un polímero con un material no divulgado cambie las propiedades del polímero, y no debe considerarse como una invención separada. Con el fin de realizar revestimientos libres de isocianato, se recomienda que todos los grupos isocianato se hagan reaccionar durante la síntesis del polímero de urea N-sustituido.

La estructura de la Figura 1 es un ejemplo de un polímero de urea N-sustituido con cadenas extendidas y alcoxisilanos terminales que se sintetiza usando un poliisocianato alifático basado en un trímero de isocianurato HDI, N-butil-3-aminopropiltrimetoxisilano (un alcoxisilano amino-funcional N-sustituido), y N-isopropil-3-((isopropilamino) metil) -3,5,5-trimetilciclohexan-1-amina (un extensor cicloalifático de cadena de diamina secundaria). En este ejemplo, todos los grupos de urea N-sustituidos recién formados poseen un grupo butilo o isopropilo.

Se pueden formar estructuras alternativas de polímeros de urea N-sustituidos con cadenas extendidas y alcoxisilanos terminales variando el tipo de poliisocianato alifático, alcoxisilano amino-funcional N-sustituido, o el extensor de cadena de diamina secundaria utilizado en el proceso sintético.

La estructura de la Figura 2 es un ejemplo de un polímero de urea N-sustituido con cadenas extendidas y alcoxisilanos terminales que se sintetiza usando un poliisocianato alifático basado en un trímero de isocianurato HDI, un aducto de adición de Michael de acrilato de butilo y 3-aminopropiltrimetoxisilano (un alcoxisilano amino-funcional N-sustituido) y N^1, N^3 -dietilpropano-1,3-diamina (un extensor alifático de cadena de diamina secundaria). Este polímero demostró una adhesión mejorada a ciertos cebadores epoxi debido al enlace de hidrógeno incrementado que proporcionan los grupos butil-éster.

Se pueden formar estructuras alternativas de polímeros de urea N-sustituidos con cadenas extendidas y alcoxisilanos terminales utilizando una mezcla de dos isocianatos alifáticos diferentes, un alcoxisilano amino-funcional N-sustituido y un extensor de cadena de diamina secundaria.

La estructura de la Figura 3 es un ejemplo de polímero de urea N-sustituido con cadenas extendidas y alcoxisilanos terminales que se sintetiza usando una mezcla 1: 1 de un poliisocianato alifático basado en un trímero de isocianurato HDI y un poliisocianato alifático basado en una uretdiona, N-butil-3-aminopropiltrimetoxisilano (un alcoxisilano amino-funcional N-sustituido) y N^1, N^6 -dimetilhexano-1,6-diamina (un extensor alifático de cadena de diamina secundaria). El alcoxisilano amino-funcional N-sustituido se hace reaccionar con ~ 60% de los grupos isocianato, mientras que el extensor de cadena de diamina secundaria se hace reaccionar con ~40% de los grupos isocianato. La estructura es asimétrica debido al uso de dos poliisocianatos alifáticos diferentes.

La estructura de la Figura 4 es un ejemplo de un polímero de urea N-sustituido con cadenas extendidas y alcoxisilanos terminales que se sintetiza usando un poliisocianato alifático basado en una uretdiona, N-butil-3-aminopropiltrimetoxisilano (un alcoxisilano amino-funcional N-sustituido) y una mezcla 1:1 de N^1, N^6 -dimetilhexano-1,6-diamina (un extensor alifático de cadena de diamina alifático secundaria) y N-isopropil-3-((isopropilamino) metil) -3,5,5-trimetilciclohexan-1-amina (un extensor cicloalifático de cadena de diamina secundaria). El alcoxisilano amino-funcional N-sustituido se hace reaccionar con ~50% de los grupos isocianato, mientras que los extensores de cadena de diamina secundaria se hacen reaccionar con ~50% de los grupos isocianato. La estructura es asimétrica debido al uso de dos extensores de cadena de diamina secundaria diferentes. La razón del uso de dos extensores de cadena diferentes es la de proporcionar propiedades adaptadas tanto de dureza como de flexibilidad.

Las propiedades de los polímeros sintetizados se evaluaron aplicando las soluciones de polímero a paneles de hojalata o tarjetas Laneta con un espesor de película húmeda de 2 a 6 mils (50,8 a 152,4 micras). El espesor de película seca resultante de cada película (un revestimiento transparente) dependió del porcentaje en volumen de sólidos en la solución de polímero. En general, y sin utilizar ningún catalizador, los polímeros de urea N-sustituidos con cadenas extendidas y alcoxisilanos terminales tienen tiempos de adherencia de sólo unas pocas horas. Esto se debe a que los polímeros tienen temperaturas de transición vítrea cercanas o superiores a la temperatura ambiente. Después de 7 días de curado en condiciones ambientales, los revestimientos transparentes demostraron una resistencia de 50-100 frotamientos dobles respecto al disolvente de metil etil cetona (MEK). Además, cuando se

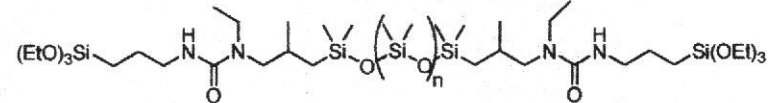
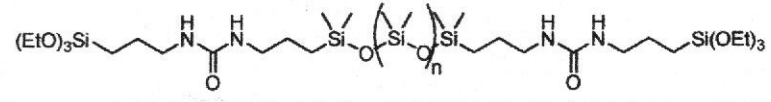
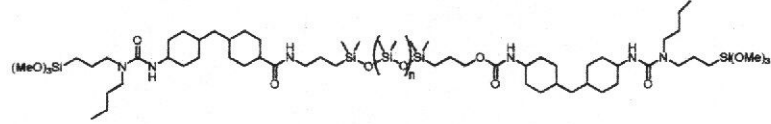
probó la flexibilidad, los revestimientos transparentes pasaron una prueba de doblado de 180 grados y una prueba de flexión de Mandrel de 1/4" sin fractura. Los revestimientos también pueden ser enderezados y doblados numerosas veces sin daños. La adición de solamente un 1% en peso de un catalizador, a base de sólidos poliméricos, proporcionó revestimientos transparentes con tiempos de secado de 3-6 horas y una resistencia a disolventes >100 MEK frotamientos dobles. La flexibilidad no se vio afectada por la adición de un catalizador.

Los polímeros de urea N-sustituídos con cadenas extendidas y alcoxisilanos terminales se utilizan para formular revestimientos de un solo componente tanto transparentes como pigmentados. Los revestimientos de un solo componente también pueden comprender un diluyente reactivo, un relleno, un pigmento, un disolvente, un aditivo, un catalizador o una mezcla de los mismos.

Se puede usar un diluyente reactivo para modificar las propiedades del revestimiento de un solo componente, tal como aumentar la flexibilidad o la dureza, reducir el contenido de disolvente y la viscosidad, o aumentar la resistencia a la degradación exterior de la luz solar. El diluyente reactivo puede ser un polisiloxano con al menos 2 grupos alcoxisilano hidrolizables, tales como, pero sin limitación, el poli(dimetoxisiloxano), poli(dietoxisiloxano), dimetilpolisiloxano metoxi-funcional, metilfenilpolisiloxano metoxi-funcional, dimetilpolisiloxano etoxi-funcional y estructuras a base de ortosilicato de tetraetil. El diluyente reactivo también puede consistir en versiones hidroxilo-funcionales (por hidrólisis) de estos polisiloxanos. Muchos de ellos se encuentran disponibles comercialmente.

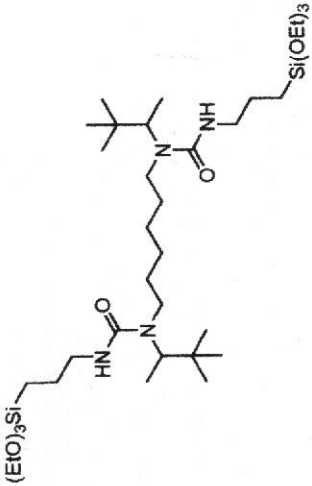
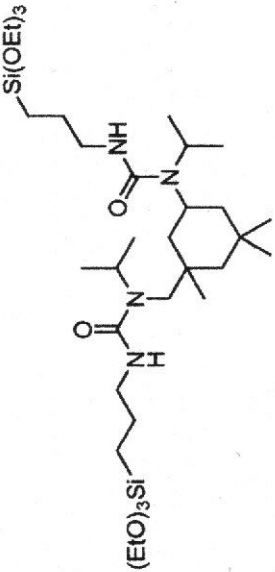
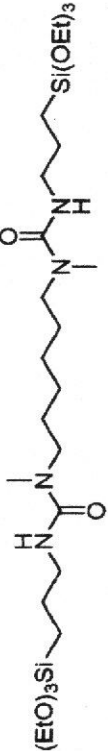
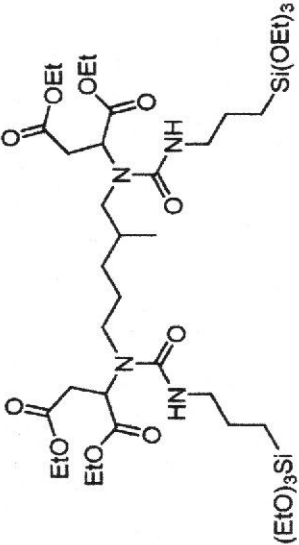
El diluyente reactivo también puede ser un alcoxisilano alquilo-funcional, donde el grupo alquilo es C1-C16 alquilo, cicloalquilo o alquilo fluorado, y el grupo alcoxisilano es trimetoxisilano, trietoxisilano, metildimetoxisilano, metildietoxisilano, dimetilmtoxisilano y dimetilettoxisilano. Los ejemplos incluyen, pero sin limitación a, propiltrimetoxisilano, hexiltrimetoxisilano, octiltrimetoxisilano, octiltrietoxisilano, hexadeciltrimetoxisilano, ciclohexiltrietoxisilano y 1H, 1H, 2H, 2H-perfluorooctiltrietoxisilano.

El diluyente reactivo también puede ser un polímero de polisiloxano-urea con grupos alcoxisilano hidrolizables. Estos diluyentes reactivos se forman haciendo reaccionar un polisiloxano con diaminas primarias o un polisiloxano con diaminas secundarias con 3-isocianatotrietoxisilano. Éstos pueden ser también formados haciendo reaccionar un polisiloxano diisocianato-funcional con un 3-aminopropilalcoxisilano N-sustituído. El polisiloxano puede ser un dimetilpolisiloxano o un metilfenilpolisiloxano. Los grupos N-sustituídos de las diaminas secundarias (unidas al polisiloxano) y el 3-aminopropilalcoxisilano N-sustituído pueden ser C1-C12 alquil, cicloalquil o alifático que contiene éster. El grupo alcoxisilano del 3-aminopropilalcoxisilano N-sustituído puede ser trimetoxisilano, trietoxisilano, metildimetoxisilano, metildietoxisilano, dimetilmtoxisilano y dimetilettoxisilano. Existen varias fuentes comerciales de materias primas para sintetizar estos diluyentes reactivos. Ejemplos de estructuras de estos diluyentes reactivos sintetizados incluyen, aunque sin limitación, los siguientes:

Estructura	Nombre
	Aducto de bis((3-trietoxisilil) propil urea a base de N,N'-etilaminoisobutil terminado polidimetilsiloxano
	Aducto de bis((3-trietoxisilil) propil urea a base de aminopropil terminado polidimetilsiloxano
	Aducto de bis(3-aminopropil-alcoxisilano N-sustituído) urea a base de polidimetilsiloxano diisocianato-funcional

Se usan los diluyentes reactivos que contienen grupos urea N-sustituídos debido a su carácter de enlace de hidrógeno reducido, su viscosidad más baja y sus requisitos de solvente reducidos.

El diluyen reactivo puede ser también una urea alifática o cicloalifática N-sustituída con grupos alcoxisilano hidrolizables. Estos diluyentes reactivos se forman haciendo reaccionar un extensor alifático o cicloalifático de cadena de diamina secundaria con 3-isocianatopropiltrimetoxisilano o con 3-isocianatotrietoxisilano. El 3-isocianatopropiltrimetoxisilano y el 3-isocianatotrietoxisilano se encuentran comercialmente disponibles. Los extensores de cadena de diamina secundaria adecuados son los mismos que los utilizados para sintetizar el polímero de urea N-sustituído con cadenas extendidas y alcoxisilanos terminales. Ejemplos de estructuras de estos diluyentes reactivos sintetizados incluyen, aunque sin limitación, lo siguiente:

Estructura	Nombre
	<p>1,1'-(hexano-1,6-dii) bis(1-(3,3-dimetilbutan-2-ilo)-3-(3-(triethoxisilil) propil) urea)</p>
	<p>1-isopropil-1'-(5-(1-isopropil-3-(3-(triethoxisilil) propil) ureido)-1,3,3-trimetilciclohexil) metil)-3-(3-(triethoxisilil) propil) urea</p>
	<p>1,1'-(hexano-1,6-dii) bis(1-metil-3-(3-(triethoxisilil) propil) urea)</p>
	<p>tetraetil 2,2'-(4,4,22,22-tetraetoxi-12-metil-9,17-dioxo-3,23-dioxa-8,10,16,18-tetraaza-4,22-disilapentacosano-10,16-dii) disuccinato</p>

- El diluyente reactivo también puede ser un polímero de poliéster-uretano con grupos alcoxisilano hidrolizables. Estos diluyentes reactivos se forman haciendo reaccionar un polioliol de poliéster alifático o cicloalifático con 3-isocianatopropiltrimetoxisilano o 3-isocianatotrietoxisilano. El polioliol de poliéster debe ser lineal o ligeramente ramificado, y se utiliza para proporcionar una mayor flexibilidad para el revestimiento de un solo componente.
- 5 Polioles de poliéster adecuados están disponibles comercialmente. El 3-isocianatopropiltrimetoxisilano y el 3-isocianatotrietoxisilano también están disponibles comercialmente.
- Los disolventes adecuados para la síntesis del polímero de urea N-sustituido con cadenas extendidas y grupos alcoxisilano terminales son aquellos que no son reactivos con grupos isocianato. Estos disolventes incluyen, aunque sin limitación, los xilenos, la nafta aromática ligera, alcoholes minerales, acetato de butilo, acetato de 1-metoxi-2-propilo, acetato de terc-butilo, propionato de butilo, propionato de pentilo, 3-etoxipropionato de etilo, paraclorobencertotruroruro, tetrahidrofurano, 1,4-dioxano, dimetilacetamida y N-metil pirrolidona. Estos disolventes también se pueden utilizar en composiciones de revestimiento de un solo componente.
- 10 Se usa un catalizador para acelerar la velocidad de hidrólisis de los grupos alcoxisilano terminales en el polímero de urea N-sustituido con cadenas extendidas, y para facilitar la reticulación de los grupos silanol resultantes para formar un revestimiento curado. El catalizador adecuado para la composición de revestimiento de un solo componente incluye, aunque sin limitación, compuestos orgánicos de estaño, tales como el dilaurato de dibutil estaño, diacetato de dibutil estaño y bis(2-etilhexoato) de dibutil estaño, alcóxidos metálicos, tales como tetraisopropóxido de titanio, trietóxido de aluminio y tetrabutóxido de zirconio, alcalinos, tales como hidróxido de potasio, ácidos orgánicos, ácidos inorgánicos, aminas terciarias o mezclas de los mismos. Se puede usar un catalizador en un revestimiento de un solo componente transparente o pigmentado.
- 15 Los pigmentos adecuados para la composición de revestimiento de un solo componente incluyen, aunque sin limitación, el dióxido de titanio, negro de humo, óxido de hierro rojo, óxido de hierro amarillo, azul de ftalocianina de cobre, sulfosilicato de sodio y aluminio, óxido de cromo, espinela verde de cromita de cobalto, hematita de cromo verde-negro, antimonio de níquel, rutilo amarillo de titanio y pigmentos a base de manganeso.
- 20 Los rellenos adecuados para la composición de revestimiento de un solo componente incluyen, aunque sin limitación, la sílice amorfa, sílice funcionalizada, talco, mica, wollastonita, carbonato de calcio, perlas de vidrio, grafito, ceras poliméricas, perlas acrílicas, perlas de poliuretano y microesferas cerámicas.
- Los aditivos adecuados para la composición de revestimiento de un solo componente incluyen, pero sin limitación, los modificadores de la reología, agentes espesantes, promotores de la adhesión, agentes de refuerzo, agentes humectantes y dispersantes, agentes antiflotantes, retardantes de llama, absorbentes de ultravioleta (UV), estabilizadores ligeros de aminas impedidas (HALS), y agentes de flujo y nivelación.
- 25 Dependiendo del nivel de catalizador y del tipo de cargas, las composiciones de revestimiento de un solo componente tienen una vida útil de 6-12 meses en una lata cerrada y en ausencia de humedad.
- 30 La composición de revestimiento de un solo componente puede ser aplicada mediante aplicación por pulverización, brocha o rodillo. El revestimiento de un solo componente puede ser aplicado con un espesor de película húmeda de 1 a 12 mils (25,4 a 304,8 micras), preferiblemente con un espesor de película húmeda de 3 a 10 mils (76,2 a 254 micras) y más preferiblemente con un espesor de película húmeda de 4 a 6 mils (101,6 a 152,4 micras). Las viscosidades están típicamente dentro del rango de HVLP a presión de recipiente pulverizable, dependiendo de la composición.
- 35 El revestimiento de un solo componente se puede aplicar a una diversidad de sustratos. Los sustratos adecuados incluyen, aunque sin limitación, las superficies imprimadas con epoxi, superficies imprimadas con poliuretano, pre-tratamientos, compuestos a base de epoxi, revestimientos alquídicos de silicona desgastados o erosionados, revestimientos de polisiloxano desgastados o erosionados, superficies de acero desnudo, superficies de aluminio desnudo, superficies de aleación de aluminio desnudo, hormigón, vidrio, cerámica y plásticos.
- 40
- 45 **Ejemplos**
- Los siguientes ejemplos describen la síntesis de polímeros de urea N-sustituidos con cadenas extendidas y alcoxisilanos terminales, además de composiciones de revestimiento de un solo componente que se basan en los polímeros. Los ejemplos no deben considerarse como una limitación de la invención a esos detalles.
- 50 **Ejemplo 1:** Este ejemplo describe la preparación de un polímero basado en un poliisocianato alifático, alcoxisilanos N-alquil amino-funcionales, y un extensor cicloalifático de cadena de diamina secundaria con grupos N-alquilo. La estructura ha sido mostrada en la Figura 1.
- Se disolvieron 81,6 g (0,446 equiv.) de un poliisocianato alifático basado en un trímero de isocianurato HDI (disponible comercialmente como Desmodur N-3600 de Bayer Material Science) en 115 g de Aromatic 100 (disponible comercialmente en Exxon) en un matraz de fondo redondo de 3 bocas y 500 ml equipado con una entrada de argón y un termómetro. Esto fue seguido por la adición de 5 g de viniltrimetoxisilano (disponible
- 55

comercialmente en Aldrich) como agente de secado. Usando un embudo de adición, se añadieron gota a gota a la solución 71,38 g (0,303 equiv.) de N-butil-3-aminopropiltrimetoxisilano (disponible comercialmente como SIB 1932.2 en Gelest) mientras se mantenía la temperatura a 40-50 °C. A continuación, se añadieron 18,78 g (0,147 equiv.) de N-isopropil-3-((isopropilamino) metil) -3,5,5-trimetilciclohexanamina, gota a gota, mientras se siguió manteniendo la temperatura a 40-50 °C. Después de que se completó la adición, la solución fue agitada durante 15-30 minutos adicionales hasta que los espectros infrarrojos (IR) indicaron que no quedaba más isocianato (NCO) libre (2270 cm^{-1}) en la solución. Se calculó que la solución de polímero tenía un contenido de sólidos del 60,6% en peso.

Ejemplo 2: se preparó una composición de revestimiento de un solo componente semi-brillante mezclando 165,01 g de la solución de polímero (100 g de polímero sólido en peso) del Ejemplo 1 con 11,65 g de dióxido de titanio, 2,9 g Shepherd Black 30C940, 1,95 g Shepherd Green 410, 1,0 g Shepherd Yellow 30C119, 20 g de microesferas cerámicas, 10 g de Oxsol 100 y 0,5 g de dilaurato de dibutil estaño.

El revestimiento se aplicó a un espesor de película húmeda de 3 mils (76,2 micras) a paneles de hojalata y a una tarjeta laneta, y se dejó curar (reticular) en condiciones ambientales (77 °F y 50% de humedad relativa). El revestimiento demostró un tiempo libre de pegajosidad de 1 hora y un tiempo de endurecimiento por secado de 6 horas. Después de 14 días de curado en condiciones ambientales, el revestimiento mostró un brillo a 60 °C de 57 UG, una resistencia de más de 100 frotamientos dobles al disolvente de metil etil cetona (MEK) y una dureza de péndulo de 84 oscilaciones. El revestimiento también mostró una alta flexibilidad y pasó una prueba de plegado de 180 grados y una prueba de plegado de Mandrel de ¼" sin agrietarse.

Ejemplo 3: Se preparó una composición de revestimiento de un solo componente semi-brillante mezclando 132,01 g de la solución de polímero (80 g de polímero sólido en peso) del Ejemplo 1 con 11,65 g de dióxido de titanio, 2,9 g de Shepherd Black 30C940, 1,95 g de Shepherd Green 410, 1,0 g de Shepherd Yellow 30C119, 30 g de microesferas cerámicas, 20 g de un dimetilpolisiloxano metoxi-funcional (disponible comercialmente como Silres SY231 de Wacker Chemical), 15 g de Oxsol 100 y 1,0 g de dilaurato de dibutil estaño.

El revestimiento se aplicó a un espesor de película húmeda de 3 mils (76,2 micras) a paneles de hojalata y a una tarjeta laneta, y se dejó curar (reticular) en condiciones ambientales (77 °F y 50% de humedad relativa). El revestimiento mostró un tiempo libre de pegajosidad de 1 hora y un tiempo de endurecimiento por secado de 3 horas. Después de 14 días de curado en condiciones ambientales, el revestimiento mostró un brillo a 60 °C de 48 UG, una resistencia de más de 100 frotamientos dobles en disolvente de metil etil cetona (MEK) y una dureza pendular de 91 oscilaciones. El revestimiento también mostró una gran flexibilidad, y pasó una prueba de doblado de 180 grados y una prueba de doblado de Mandrel de ¼" sin grietas. La prueba del revestimiento con el Weatherometer de arco de Xenon (WOM) mostró un cambio de color (Delta E) de <0,5 después de 2000 horas exposición.

Ejemplo 4: Este ejemplo describe la preparación de un polímero a base de un poliisocianato alifático, alcoxisilanos amino-funcionales N-sustituidos con grupos que contienen butil éster y un extensor alifático de cadena de diamina secundaria con grupos N-alquilo. La estructura ha sido mostrada en la Figura 2.

Se disolvieron 35.5 g (0.194 equiv.) de un poliisocianato alifático basado en un trímero de isocianurato HDI (disponible comercialmente como Desmodur N-3600 de Bayer Material Science) en 60 g de disolvente Aromatic 100 (disponible comercialmente en Exxon) en un matraz de fondo redondo de 3 bocas y 500 ml equipado con una entrada de argón y un termómetro. Esto fue seguido por la adición de 2 g de viniltrimetoxisilano (disponible comercialmente en Aldrich) como agente de secado. Usando un embudo de adición, se añadieron 40 g (0.130 equiv.) de 3-((3-(trimetoxisilil) propil) amino) propanoato de butilo (sintetizado al hacer reaccionar 3-aminopropiltrimetoxisilano con acrilato de butilo mediante una reacción de adición de Michael), añadió gota a gota, a la solución mientras se mantenía la temperatura a 40-50 °C. A continuación, se añadieron 4,17 g (0,064 equiv.) de N¹,N₃-dietilpropano-1,3-diamina gota a gota mientras

Se seguía manteniendo la temperatura a 40-50 °C. Después de completar la adición, la solución fue agitada durante un tiempo adicional de 15-30 minutos hasta que los espectros infrarrojos (IR) indicaron que no quedaba más isocianato libre (NCO) (2270 cm^{-1}) en la solución. Se calculó que la solución de polímero tenía un contenido de sólidos del 57,6% en peso.

Ejemplo 5: Este ejemplo describe la preparación de un polímero basado en un poliisocianato alifático, alcoxisilanos N-alquilo amino-funcionales, y un extensor cicloalifático de cadena de diamina secundaria con grupos N-alquilo, aunque con diferentes proporciones que las utilizadas en el Ejemplo 1.

Se disolvieron 81.6 g (0.446 equiv.) de un poliisocianato alifático basado en un trímero de isocianurato HDI (disponible comercialmente como Desmodur N-3600 en Bayer Material Science) en 115 g de xilenos (comercialmente disponibles en Aldrich) en un matraz de fondo redondo de 3 bocas y 500 ml equipado con una entrada de argón y un termómetro. Esto fue seguido por la adición de 5 g de viniltrimetoxisilano (disponible comercialmente en Aldrich) como agente de secado. Usando un embudo de adición, se añadieron 84.03 g (0.357 equiv.) de N-butil-3-aminopropiltrimetoxisilano (disponible comercialmente como SIB 1932.2 en Gelest), gota a gota, a la solución mientras se mantenía la temperatura a 40-50 °C. A continuación se añadieron 12.57 g (0.0979 equiv.)

de N-isopropyl-3-((isopropilamino) metil)-3,5,5-trimethylcyclohexanamina, gota a gota, mientras se siguió manteniendo la temperatura a 40-50 °C. Después de haber completado la adición, la solución se agitó durante un tiempo adicional de 15-30 minutos hasta que los espectros infrarrojos (IR) indicaron que no quedaba más isocianato libre (NCO) (NCO) (2270 cm^{-1}) en la solución. Se calculó que la solución de polímero tenía un contenido de sólidos del 61,4% en peso.

Ejemplo 6: se preparó una composición de revestimiento de un solo componente semi-brillante mezclando 130,29 g de la solución de polímero (80 g de polímero sólido en peso) del ejemplo 5 con 11,65 g de dióxido de titanio, 2,9 g de Shepherd Black 30C940, 1,95 g Shepherd Green 410, 1,0 g Shepherd Yellow 30C119, 30 g de microesferas cerámicas, 20 g de un dimetilpolisiloxano metoxi- funcional (comercialmente disponible como Silres SY231 en Wacker Chemical), 5 g de Oxsol 100 y 1,0 g de dilaurato de dibutil estaño.

El revestimiento se aplicó a un espesor de película húmeda de 3 mils (76,2 micras) a paneles de hojalata y a una tarjeta laneta, y

se dejó curar (reticular) en condiciones ambientales (77 °F y 50% de humedad relativa). El revestimiento mostró un tiempo libre de pegajosidad de 3 horas y un tiempo de endurecimiento por secado de 6 horas. Después de 14 días de curado en condiciones ambientales, el revestimiento mostró un brillo a 60° de 48 GU, una resistencia de más de 100 frotamientos dobles con solvente de metil etil cetona (MEK), y una dureza de péndulo de 82 oscilaciones. El revestimiento también mostró una gran flexibilidad y pasó una prueba de plegado de 180 grados y una prueba de curvado de Mandrel de $\frac{1}{4}$ " sin grietas. La prueba de Xenon Arc Weatherometer (WOM) del revestimiento mostró un cambio de color (Delta E) de <0,80 después de 2000 horas de exposición.

Ejemplo 7: Se preparó una composición de revestimiento de un solo componente de bajo brillo mezclando 130,29 g de la solución de polímero (80 g de polímero sólido en peso) del Ejemplo 5 con 15 g de dióxido de titanio, 0,2 g de negro de carbón, 25 g de sílice amorfa, 20 g de un dimetilpolisiloxano metoxi-funcional (disponible comercialmente como Silres SY231 en Wacker Chemical), 30 g de xilenos y 1,0 g de dilaurato de dibutil estaño.

El revestimiento fue aplicado a un espesor de película húmeda de 3 mils (76,2 micras) a paneles de hojalata y a una tarjeta laneta, y se dejó curar (reticular) en condiciones ambientales (77 °F y 50% de humedad relativa). El revestimiento mostró un tiempo libre de pegajosidad de 3 horas y un tiempo de endurecimiento por secado de 6 horas. Después de 14 días de curado en condiciones ambientales, el revestimiento mostró un brillo a 60° de 0.9 GU, un brillo a 85° de 2.3 GU, una resistencia de más de 100 frotamientos dobles en disolvente de metil etil cetona (MEK) y una dureza de péndulo de 56 oscilaciones El revestimiento también mostró una gran flexibilidad y pasó una prueba de curvado de Mandrel de 1 "sin agrietarse.

Las descripciones anteriores son las de las realizaciones preferidas de la invención. Son posibles diversas modificaciones y variaciones en vista de las enseñanzas anteriores sin apartarse del espíritu ni de los aspectos más amplios de la invención. Por lo tanto, debe entenderse que la invención reivindicada puede ser puesta en práctica de una manera distinta de la que se ha descrito específicamente. Cualquier referencia a los elementos de las reivindicaciones en singular, por ejemplo el uso de los artículos "un", "una", "el" o "dicho", no debe ser entendido como limitativo del elemento al singular.

REIVINDICACIONES

1.- Una composición de revestimiento de un solo componente, que comprende:

5 un polímero de urea N-sustituido con cadenas extendidas y alcoxisilanos terminales, en donde dicho polímero es un producto de reacción de (a) un poliisocianato alifático, (b) un alcoxisilano amino-funcional N-sustituido, y (c) un extensor de cadena de diamina secundaria, en donde no queda nada de isocianato que no haya reaccionado en dicho polímero.

2.- La composición de la reivindicación 1, en donde el polímero de urea N-sustituido con cadenas extendidas y alcoxisilanos terminales es un producto de reacción de:

10 (a) un poliisocianato alifático con al menos 2 grupos reactivos de isocianato por molécula;

(b) un alcoxisilano amino-funcional N-sustituido, en donde el 30 a 95% de los grupos isocianato se hacen reaccionar con dicho alcoxisilano amino-funcional N-sustituido, y

15 (c) un extensor de cadena de diamina secundaria, en donde un 5 a 70% de los grupos isocianato se hacen reaccionar con dicho extensor de cadena de diamina secundaria, de tal modo que no queda nada de isocianato que no haya reaccionado en dicho polímero.

3.- La composición de la reivindicación 1, en donde el polímero de urea N-sustituido con cadenas extendidas y alcoxisilanos terminales es un producto de reacción de:

(a) un poliisocianato alifático con menos 2 grupos reactivos de isocianato por molécula;

20 (b) un alcoxisilano amino-funcional N-sustituido, en donde un 50 a 80%, y con preferencia un 60 a 70%, de los grupos isocianato se hacen reaccionar con dicho alcoxisilano amino-funcional N-sustituido, y

(c) un extensor de cadena de diamina secundaria, en donde un 20 a 50%, y con preferencia un 30 a 40%, de los grupos isocianato se hacen reaccionar con dicho extensor de cadena de diamina secundaria, en donde no queda nada de isocianato que no haya reaccionado en el polímero.

25 4.- La composición de la reivindicación 1, en donde el poliisocianato alifático es alifático o cicloalifático y comprende isocianuratos, biurets, uretdionas, alofanatos, oxadiazinatriones, iminoxadiazinaciones, o una combinación de los mismos.

30 5.- La composición de la reivindicación 1, en donde el alcoxisilano amino-funcional N-sustituido comprende N-metil-3-aminopropiltrimetoxisilano, N-butil-3-aminopropiltrimetoxisilano, N-butil-3-aminopropilmetildimetoxisilano, N-butil-3-aminopropiltriethoxisilano, N-ciclohexil-3-aminopropiltrimetoxisilano, butil 3-((3-(trimetoxisilil) propil) amino) propanoato, 2-etilhexil 3-((3-(trimetoxisilil) propil) amino) propanoato, 3,3,3-trifluoropropil 3-((3-(trimetoxisilil) propil) amino) propanoato, dimetil (3-(trimetoxisilil) propil) aspartato, dietil (3-(trimetoxisilil) propil) aspartato, N-propil-3-((3-(trimetoxisilil) propil) amino) propanamida, 1-metil-3-((3-(trimetoxisilil) propil) amino) pirrolidin-2,5-diona, o cualquier combinación de los mismos.

35 6.- La composición de la reivindicación 1, en donde el extensor de cadena de diamina secundaria comprende una cadena alifática o cicloalifática con diaminas secundarias.

40 7.- La composición de la reivindicación 1, en donde el extensor de cadena de diamina secundaria comprende N-isopropil-3-((isopropilamino) metil) -3,5,5-trimetilciclohexano-1-amina, N^1, N^6 -bis (3,3-dimetilbutan-2-il) hexano-1,6-diamina, tetraetil 2,2'-((2-metilpentano-1,5-diil) bis (azanodiil)) disuccinato, tetraetil 2,2'-((metilenbis (ciclohexano-4,1-diil)) bis (azanodiil)) disuccinato, N^1, N^2 -dietilpropano-1,3-diamina, N^1, N^6 -dimetilhexano-1,6-diamina, o cualquier combinación de los mismos.

45 8.- La composición de la reivindicación 1, en donde el polímero de urea N-sustituido se mezcla con un diluyente reactivo que comprende un polisiloxano con al menos 2 grupos alcoxisilano hidrolizables, un polisiloxano hidroxil-funcional, un alcoxisilano alquil-funcional, un polímero de polisiloxano-urea con grupos alcoxisilano hidrolizables, una urea alifática o cicloalifática N-sustituida con grupos alcoxisilano hidrolizables, un polímero de poliéster-uretano con grupos alcoxisilano hidrolizables, o una combinación de los mismos.

9.- Un método para realizar una composición de revestimiento de un solo componente, que comprende:

sintetizar un polímero de urea N-sustituido con cadenas extendidas y alcoxisilanos terminales a partir de:

(a) un poliisocianato alifático con al menos 2 grupos reactivos de isocianato por molécula;

(b) un alcoxisilano amino-funcional N-sustituido, y

(c) un extensor de cadena de diamina secundaria, en donde no queda nada de isocianato sin reaccionar en el polímero, y

mezclar el polímero sintetizado con un catalizador, un diluyente reactivo, un pigmento, un relleno, un disolvente, un aditivo o cualquier combinación de los mismos.

5 10.- El método de la reivindicación 9, en donde el polímero de urea N-sustituido con cadenas extendidas y alcoxisilanos terminales es un producto de reacción de:

(a) un poliisocianato alifático con al menos 2 grupos reactivos de isocianato por molécula;

(b) un alcoxisilano amino-funcional N-sustituido, en donde un 30 a 95% de los grupos isocianato se hacen reaccionar con dicho alcoxisilano amino-funcional N-sustituido; y

10 (c) un extensor de cadena de diamina secundaria, en donde un 5 a 70% de los grupos isocianato se hacen reaccionar con dicho extensor de cadena de diamina secundaria, en donde no queda nada de isocianato sin reaccionar en dicho polímero.

11.- El método de la reivindicación 9, en donde el polímero de urea N-sustituido con cadenas extendidas y alcoxisilanos terminales es un producto de reacción de:

15 (a) un poliisocianato alifático con al menos 2 grupos reactivos de isocianato por molécula;

(b) un alcoxisilano amino-funcional N-sustituido, en el que un 50 a 80%, y preferiblemente un 60 a 70%, de los grupos isocianato se hacen reaccionar con dicho alcoxisilano amino-funcional N-sustituido; y

20 (c) un extensor de cadena de diamina secundaria, en donde un 20 a 50%, y preferiblemente un 30 a 40%, de los grupos isocianato se hacen reaccionar con dicho extensor de cadena de diamina secundaria, en donde no queda nada de isocianato sin reaccionar en dicho polímero.

12.- El método de la reivindicación 9, en donde el poliisocianato alifático es alifático o cicloalifático y comprende isocianuratos, biurets, uretdionas, alofanatos, oxadiazinotrienas, iminooxadiazindionas o cualquier combinación de los mismos.

25 13.- El método de la reivindicación 9, en donde el alcoxisilano amino-funcional N-sustituido comprende N-metil-3-aminopropiltrimetoxisilano, N-butil-3-aminopropiltrimetoxisilano, N-butil-3-aminopropilmetildimetoxisilano, N-butil-3-aminopropiltriethoxisilano, N-ciclohexil-3-aminopropiltrimetoxisilano, butil 3-((3-(trimetoxisilil) propil) amino) propanoato, 2-etilhexil 3-((3-(trimetoxisilil) propil) amino) propanoato, 3,3,3-trifluoropropilo 3-((3-(trimetoxisilil) propil) amino) propanoato, dimetil (3-(trimetoxisilil) propil) aspartato, dietil (3-(trimetoxisilil) propil) aspartato, N-propil-3-((3-(trimetoxisilil) propil) amino) propanamida, 1-metil-3-((3-(trimetoxisilil) propil) amino) pirrolidin-2,5-diona, o cualquier combinación de los mismos.

30 14.- El método de la reivindicación 9, en donde el extensor de cadena de diamina secundaria comprende N-isopropil-3-((isopropilamino) metil)-3,5,5-trimetilciclohexan-1-amina, N^1, N^6 -bis(3,3-dimetilbutan-2-il) hexano-1,6-diamina, tetraetil 2,2'-((2-metilpentano-1,5-diil) bis(azanodiil)) disuccinato, tetraetil 2,2'-((metilenobis (ciclohexano)-4,1-diil)) bis(azanodiil)) disuccinato, N^1, N^6 -dietilpropano-1,3-diamina, N^1, N^6 -dimetilhexano-1,6-diamina, o cualquier combinación de los mismos.

35 15.- El método de la reivindicación 9, en donde el diluyente reactivo comprende un polisiloxano con al menos 2 grupos alcoxisilano hidrolizables, un polisiloxano hidroxil-funcional, un alcoxisilano alquil-funcional, un polímero de polisiloxano-urea con grupos alcoxisilano hidrolizables, una urea N-sustituida alifática o cicloalifática con grupos alcoxisilano hidrolizables, un polímero de poliéster-uretano con grupos alcoxisilano hidrolizables, o cualquier combinación de los mismos.

45

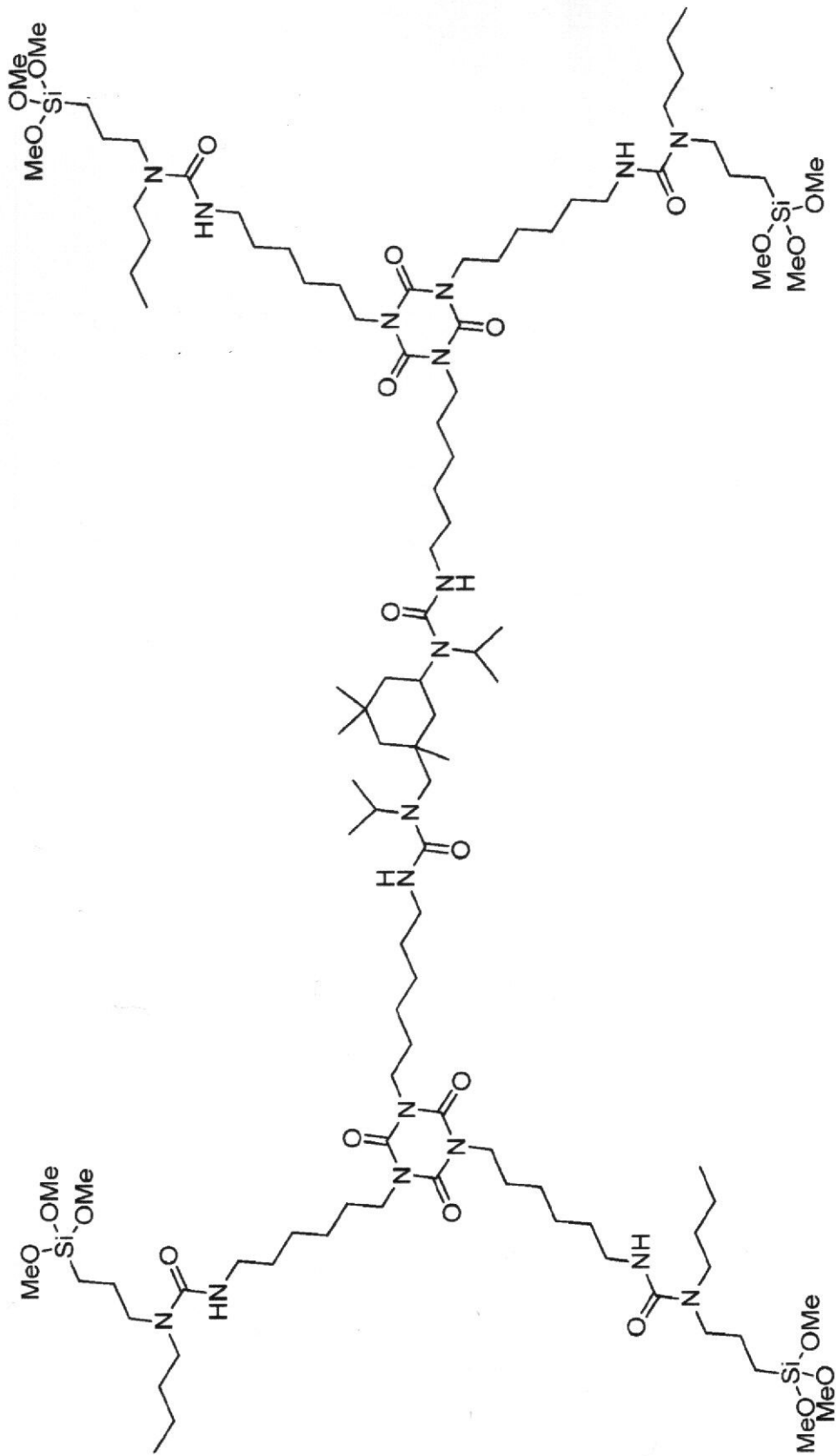


FIG. 1

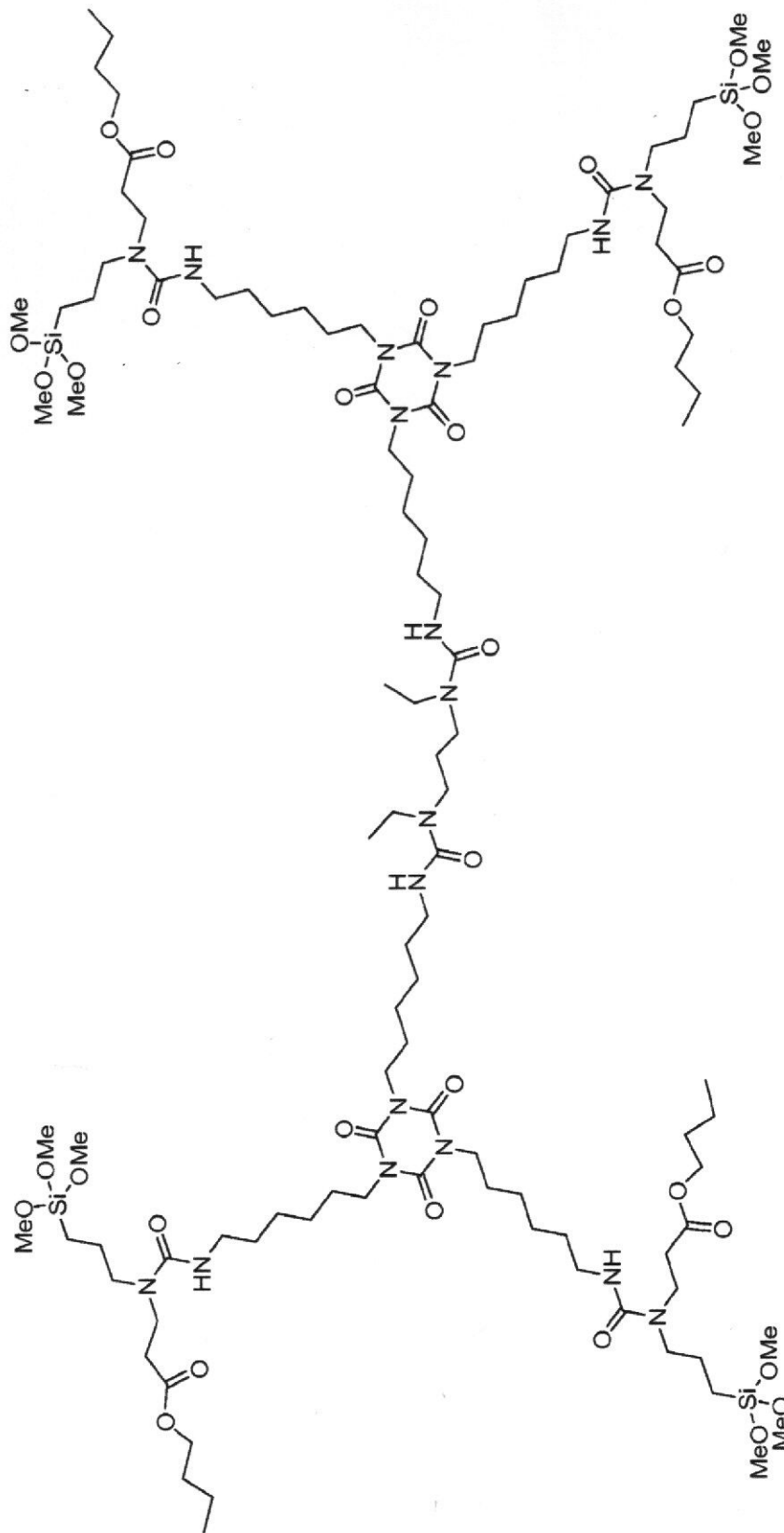


FIG. 2

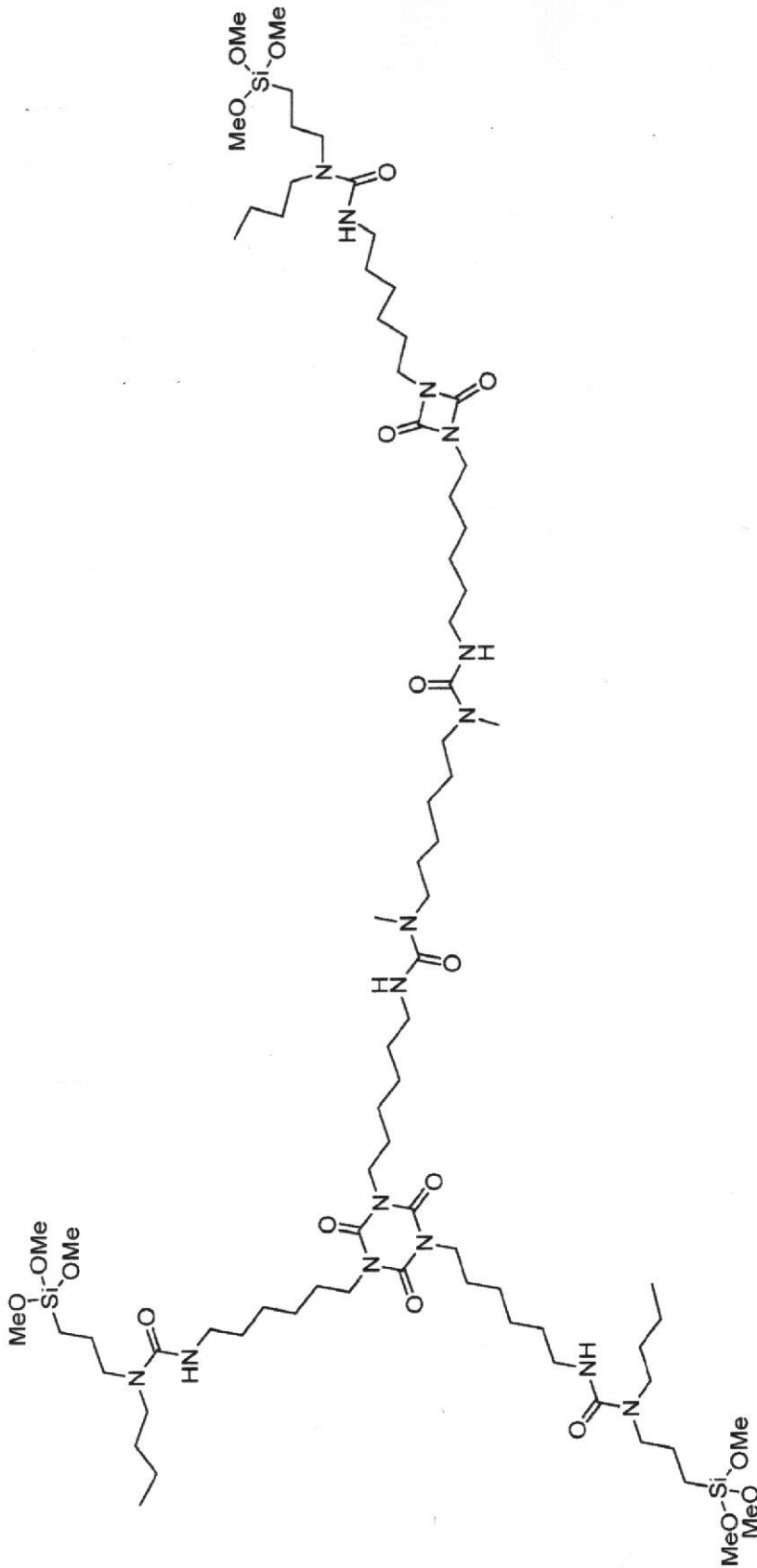


FIG. 3

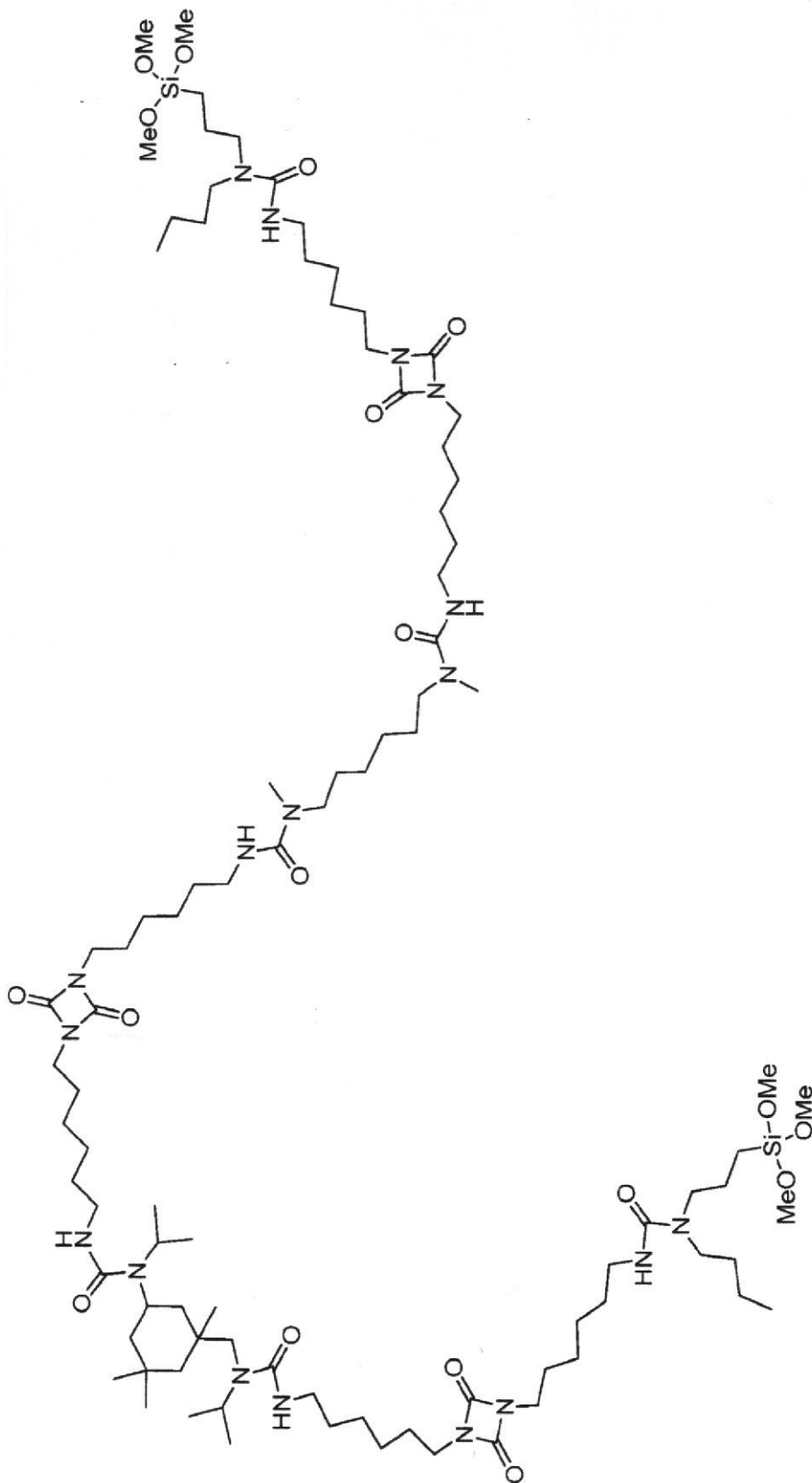


FIG. 4