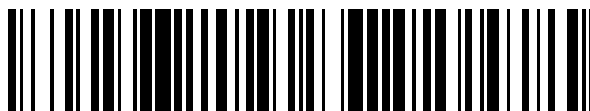


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 655 695**

51 Int. Cl.:

C08G 18/50 (2006.01)

C08G 18/32 (2006.01)

C09D 175/02 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **20.08.2009 E 11195074 (7)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **18.10.2017 EP 2447294**

54 Título: **Aminas policicloalifáticas mixtas (MPCA) y alquilatos de MPCA**

30 Prioridad:

22.08.2008 US 196606

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

21.02.2018

73 Titular/es:

**EVONIK DEGUSSA GMBH (100.0%)
Rellinghauser Strasse 1-11
45128 Essen, DE**

72 Inventor/es:

**CONNER, MARK DAVID;
VEDAGE, GAMINI ANANDA;
LUCAS, PETER ANDREW;
THURAU, COURTNEY THOMPSON y
CARR, RICHARD V.C.**

74 Agente/Representante:

LEHMANN NOVO, María Isabel

ES 2 655 695 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

Aminas policicloalifáticas mixtas (MPCA) y alquilatos de MPCA

ANTECEDENTES DE LA INVENCION

5 En el presente documento se desvelan aminas policicloalifáticas mixtas (MPCA) y alquilatos de las mismas (alquilatos de MPCA), métodos de preparación de aminas policicloalifáticas mixtas MPCA y alquilatos de MPCA de las mismas, además de composiciones poliméricas, tales como composiciones de recubrimiento de poliurea aplicadas por pulverización, que comprenden dichas MPCA mixtas y alquilatos de MPCA.

10 El término "composiciones poliméricas", como se usa en el presente documento, describe composiciones que comprenden 2 o más unidades de repetición. Ejemplos específicos de composiciones poliméricas incluyen, pero no se limitan a, poliureas, poliuretanos y elastómero híbrido de urea/uretano o composiciones de recubrimiento. Ciertas composiciones poliméricas tales como los elastómeros de poliurea son recubrimientos de curado rápido que tienen tiempos de gelificación que pueden ser tan cortos como 2-3 segundos. Debido a su rápida velocidad de curado, estos recubrimientos de poliurea pueden aplicarse a lo largo de un amplio intervalo de temperaturas, son relativamente insensibles a la humedad, y pueden usarse en una amplia variedad de sustratos. Además de sus
15 beneficios de aplicación, la rápida velocidad de curado puede permitir a los usuarios y propietarios de instalaciones devolver áreas a servicio mucho más rápido que con otros sistemas de recubrimiento, ahorrando tiempo y dinero para tanto los contratistas como los propietarios. Estos beneficios, entre otros, han conducido todos a un significativo crecimiento en la industria de la poliurea durante las dos últimas décadas.

20 Un problema en la industria ha sido una falta de normalización en la terminología; intentos recientes por normalizar la terminología incluyen definiciones más o menos arbitrarias de "poliurea pura", híbrido "poliurea-poliuretano" y recubrimientos de "poliuretano". El ímpetu hacia la normalización prevista es el efecto de la velocidad de curado y la reactividad en ambas propiedades finales del sistema curado, además de la sensibilidad del sistema a la humedad durante el proceso de aplicación por pulverización. Estas delineaciones se basan en la química del proceso de reacción (a diferencia de la química en la fabricación de los componentes), donde surgen problemas de la velocidad
25 de curado y la posible sensibilidad a la humedad.

Hay muchos ejemplos de composiciones de poliurea en tanto la bibliografía de patentes como científica, además de muchos sistemas comerciales que usan estos recubrimientos. Los recubrimientos de poliurea pueden formarse haciendo reaccionar un componente de isocianato con un componente reactivo con isocianato tal como, por ejemplo una mezcla de resina. El componente de isocianato puede estar generalmente comprendido de un monómero,
30 polímero, o cualquier reacción de variante de isocianatos, cuasi-prepolímero, prepolímero, o combinaciones de los mismos. El prepolímero o cuasi-prepolímero puede estar hecho de una resina de polímero terminada con amina, una resina de polímero terminada con hidroxilo, o combinaciones de las mismas. El componente reactivo con isocianato o mezcla de resina puede estar generalmente comprendido de resinas de polímero terminadas con amina, agentes de curado terminados con amina, resinas de polímero terminadas con hidroxilo, agentes de curado terminados con hidroxilo, y combinaciones de los mismos. El término "agente de curado", como se usa en el presente documento, describe un compuesto o mezcla de compuestos que se añade a una composición polimérica para promover o controlar la reacción de curado. En ciertos sistemas, el término "agente de curado" puede también describir
35 extensores de cadena, agentes de curado, o reticulantes. La mezcla de resina también puede incluir aditivos u otros componentes que pueden no reaccionar necesariamente con el isocianato contenido en su interior además de, en ciertos sistemas, catalizadores.

Aunque las composiciones de estos recubrimientos de poliurea varían, el componente de isocianato dentro de la composición puede dividirse generalmente en dos amplias clases: aromático y alifático. Los sistemas definidos como aromáticos pueden usar un poliisocianato aromático, tal como 4,4'-metilen-bis-isocianato-benceno (MDI), e isómeros y aductos del mismo. Los aductos de MDI citados tanto en la bibliografía de patentes como científica incluyen prepolímeros de MDI, cuasi-prepolímeros (que tienen una mezcla de prepolímero y alto nivel de monómero de MDI libre y puede prepararse *in situ*) y mezclas de prepolímeros de MDI y cuasi-prepolímeros con otras corrientes de monómero de MDI. Los aductos de MDI se preparan algunas veces usando un monómero de MDI con un alto nivel del isómero 2,4'-MDI para reducir la reactividad y aumentar el tiempo útil de empleo. Para aplicaciones aplicadas por pulverización, la propiedad posterior puede denominarse tiempo de gelificación y/o tiempo libre de adhesividad. La
45 composición también puede emplear uno o más componentes aromáticos adicionales tales como, por ejemplo, los siguientes agentes de curado, dietil-toluenodiamina (DETDA) o ditiometil-toluenodiamina (ETHACURE® E300).

50 Cuando el componente de isocianato en la composición es alifático, los agentes de curado que se usan como componente reactivo con isocianato también son generalmente de naturaleza alifática. Ejemplos de agentes de curado alifáticos incluyen, pero no se limitan a, dialquil-metileno-bis-ciclohexilamina (que se comercializa con la marca comercial CLEAR LINK®) o los productos de éster aspártico tales como Desmophen® de Bayer Material Science LLC. Los restantes componentes dentro de la composición polimérica, que pueden añadirse a cualquiera o ambos de los componentes de isocianato y de mezcla de resina y pueden ser de naturaleza aromática o alifática, pueden incluir cualquier número de componentes adicionales. Ejemplos de componentes adicionales en la composición polimérica pueden incluir, ejemplo, un poli(óxido de alquileno) (es decir, poli(óxido de propileno))

reaccionado en el componente de poliisocianato para proporcionar un cuasi-prepolímero y uno o más poli(óxidos de propileno) terminados con amina de funcionalidad 2,0 o superior, tal como por ejemplo, la marca JEFFAMINE® de agentes de curado.

5 Aplicaciones típicas para composiciones de poliurea pueden incluir, por ejemplo, cobertores para camionetas, recubrimientos y revestimientos de mangueras o tuberías, recubrimientos de puentes, relleno y sellador de juntas, recubrimientos de tanques y revestimientos para contener líquidos químicos e industriales, recubrimientos marinos, recubrimientos de tejados, revestimientos de tratamientos de agua residual, revestimientos de pozos y alcantarillas, además de varias aplicaciones adicionales que se encuentran en la categoría general de "recubrimiento protector" o revestimiento. La composición de poliurea puede aplicarse como hojas, fibras, espumas, adhesivos, recubrimientos, 10 elastómeros u otros métodos. Dependiendo de su uso final y aplicación, se desea que la composición de poliurea presente al menos una de las siguientes propiedades: resistencia a la corrosión, resistencia a la abrasión, facilidad de aplicación, durabilidad, tiempo de curado rápido, adherencia, alta resistencia a la tracción, alto alargamiento, insensibilidad a la humedad, flexibilidad, y combinaciones de los mismos. Dependiendo del uso final, también se desea que la composición polimérica presente estabilidad tras la exposición a una variedad de entornos agresivos 15 tales como, por ejemplo, ácidos, bases, hidrocarburos, combustibles, compuestos oxigenados, etc.

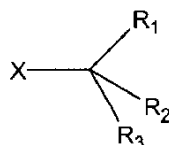
Una de las propiedades más deseadas para las composiciones de poliurea es la resistencia a productos químicos mejorada. Por ejemplo, la publicación de EE.UU. N.º 2006/0058491 describe un polímero de poliuretano-poliurea que tiene un componente de poliisocianato y un componente reactivo con isocianato que incluye al menos un compuesto orgánico que tiene un resto mercaptano funcional tal como un polisulfuro. La patente de EE.UU. N.º 20 6.797.789 describe copolímeros fenólicos/de poliurea que contienen resinas fenólicas para rendimiento de resistencia mejorada a los productos químicos. La patente de EE.UU. N.º 5.312.886 desvela que los bis(N-alquilaminociclohexil)metanos son extensores de cadena excelentes en la formación de polímeros de poliuretano y de poliurea, tanto elastómeros como recubrimientos, de tanto poliisocianatos monoméricos como prepolímeros terminados con isocianato. Los extensores de cadena pueden usarse solos o en combinación con otras poliaminas y con polioles. Puede formarse un amplio espectro de material polimérico del mismo con una gama de diversas 25 propiedades.

Hay una necesidad reconocida de una nueva familia de agentes de curado que proporcionen al usuario final una herramienta para adaptar específicamente una amplia variedad de perfiles de curado y que generalmente mejoren la libertad de formulación global del recubrimiento polimérico. Además, puede haber una necesidad en la materia de 30 proporcionar una familia de agentes de curado que pueda proporcionar resistencia química mejorada.

BREVE SUMARIO DE LA INVENCION

Se describen en el presente documento aminas policicloalifáticas mixtas (MPCA) y alquilatos de las mismas (alquilatos de MPCA) que pueden usarse como agentes de curado y composiciones poliméricas que comprenden estas aminas de mixtas MPCA, alquilatos de MPCA, y combinaciones de los mismos que pueden usarse, por 35 ejemplo, en aplicaciones de recubrimiento de componentes plulares.

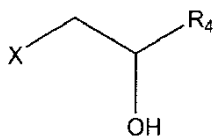
En otra realización más, se proporciona una composición polimérica que comprende: un componente de isocianato, y un componente de resina que comprende un compuesto orgánico que tiene la siguiente fórmula I:



Fórmula I

40 en la que R1, R2 y R3 están seleccionados cada uno independientemente de un átomo de hidrógeno, un grupo alquilo que comprende de 1 a 20 átomos de carbono, un grupo arilo que comprende de 3 a 12 átomos de carbono, un grupo aralquilo que comprende de 3 a 12 átomos de carbono y combinaciones de los mismos, a condición de que haya al menos un grupo alquilo dentro de la fórmula I, y X es una amina primaria policicloalifática, en la que el número de sustituyentes cicloalifáticos en la amina policicloalifática unida por metileno es mayor que 2 y en la que el grupo -CR₁R₂R₃- está conectado a un átomo de nitrógeno de la amina policicloalifática unida por metileno.

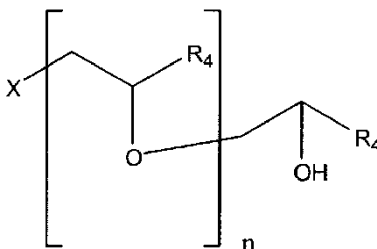
45 En una realización adicional, se proporciona una composición polimérica que comprende: un componente de isocianato, y un componente de resina que comprende un compuesto orgánico que tiene la siguiente fórmula II:



II

5 donde el sustituyente R_4 está seleccionado de un átomo de hidrógeno, un grupo alquilo que comprende de 1 a 20 átomos de carbono, un grupo arilo que comprende de 3 a 12 átomos de carbono, un grupo aralquilo que comprende de 3 a 12 átomos de carbono y combinaciones de los mismos, y X es una amina policicloalifática unida por metileno, en la que el grupo $-CH_2CHOHR_4-$ está conectado a un átomo de nitrógeno de la amina policicloalifática unida por metileno.

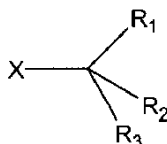
En otra realización más, se proporciona una composición polimérica que comprende: un componente de isocianato, y un componente de resina que comprende un compuesto orgánico que tiene la siguiente fórmula III:



III

10 donde el sustituyente R_4 está seleccionado de un átomo de hidrógeno, un grupo alquilo que comprende de 1 a 20 átomos de carbono, un grupo arilo que comprende de 3 a 12 átomos de carbono, un grupo aralquilo que comprende de 3 a 12 átomos de carbono y combinaciones de los mismos, y X es una amina policicloalifática unida por metileno, en la que el grupo $-[CH_2CHR_4O-]_n-CH_2CHOHR_4-$ está conectado a un átomo de nitrógeno de la amina policicloalifática unida por metileno.

15 En una realización todavía adicional, se proporciona un método de preparación de una composición polimérica, comprendiendo el método: proporcionar un componente de isocianato; proporcionar un componente de resina que comprende un compuesto orgánico que tiene la siguiente fórmula I:



Fórmula I

20 donde R_1 , R_2 y R_3 están seleccionados cada uno independientemente de un átomo de hidrógeno, un grupo alquilo que comprende de 1 a 20 átomos de carbono, un grupo arilo que comprende de 3 a 12 átomos de carbono, un grupo aralquilo que comprende de 3 a 12 átomos de carbono y combinaciones de los mismos, a condición de que haya al menos un grupo alquilo dentro de la fórmula I, y X es una amina primaria policicloalifática unida por metileno, en la que el número de sustituyentes cicloalifáticos en la amina policicloalifática unida por metileno es mayor que 2 y en la que el grupo $-CR_1R_2R_3-$ está conectado a un átomo de nitrógeno de la amina policicloalifática unida por metileno; y mezclar la al menos una porción del componente de isocianato con al menos una porción del componente de resina en la que la al menos una porción del componente de resina reacciona con la al menos una porción del componente de isocianato para proporcionar la composición polimérica en la que la relación en volumen del componente de isocianato con respecto al componente de resina en la composición polimérica es cualquier relación en el intervalo de 1,00:1,00 a 1,20:1,00.

30 DESCRIPCIÓN DETALLADA DE LA INVENCION

En el presente documento se desvelan aminas policicloalifáticas mixtas (MPCA) y alquilatos de las mismas (alquilatos de MPCA) que pueden, por ejemplo, proveer a las composiciones poliméricas de resistencia química mejorada, o alternativamente, permitir a los fabricantes y/o usuarios finales introducir cambios en las formulaciones conocidas para mejorar la resistencia química de un producto existente. En la realización posterior, los agentes de curado mixtos descritos en el presente documento permiten a un fabricante y/o usuario final mejorar las

formulaciones existentes para aplicaciones específicas con demandas de resistencia química que oscilan de modestos a agresivos, como se mide por técnicas analíticas convencionales. También en el presente documento se describen composiciones poliméricas que comprenden un componente de isocianato y un componente de resina en las que al menos una porción del componente de resina es reactivo con el componente de isocianato y en las que el componente de resina comprende una amina policicloalifática mixta y/o los derivados alquilados de las aminas policicloalifáticas mixtas como agente de curado.

Composiciones poliméricas con elevada densidad de reticulación generalmente demuestran resistencia química mejorada como se mide por, por ejemplo, hinchamiento reducido, mejor retención de propiedades físicas después de la exposición a productos químicos (tales como entornos ácidos, entornos básicos, ciertos entornos de disolvente, etc.), o ambos. Aunque no se pretende quedar ligado a teoría, la elevada densidad de reticulación puede ser afectada por el elevado contenido de segmentos duros, reticulación química con agentes de curado basados en amina con funcionalidad superior a 2, o combinaciones de los mismos. Se cree que la resistencia química de la composición polimérica puede mejorarse por el mayor grado de reticulación que resulta del uso de estos agentes de curado aromáticos y alifáticos mixtos, tales como aquellos descritos en el presente documento.

En ciertas realizaciones, la composición polimérica descrita en el presente documento comprende 2 o más componentes: un componente de isocianato y un componente de resina. El componente de resina también puede denominarse en el presente documento el componente reactivo con isocianato, en el que al menos una porción del componente reactivo con isocianato reacciona con al menos una porción del componente de isocianato. En estas realizaciones, las composiciones poliméricas, tales como polímeros de poliurea y poliuretano, comprenden un componente de isocianato y un componente de resina, que se designan en el presente documento como un lado A y un lado B, respectivamente. La relación en volumen del componente de isocianato y el componente de resina presentes dentro de la composición polimérica puede ser cualquier relación en el intervalo de 10,00:1,00 a 1,00:10,00. Ejemplos de tales relaciones incluyen, pero no se limitan a, una cualquiera de los siguientes: 10,00:1,00, 9,00:2,00, 8,00:3,00, 7,00:4,00, 6,00:5,00, 5,00:5,00, 4,00:10,00, 3,00:9,00, 2,00:8,00, 1,00:10,00. En ciertas realizaciones preferidas, tales como aquellas aplicaciones que se refieren a mezcla por impacto, la relación en volumen de componente de isocianato con respecto a componente de resina es cualquier relación en el intervalo de 1,00:1,00 a 1,20:1,00 de isocianato con respecto a resina. Por ejemplo, la relación en volumen del componente de isocianato con respecto al componente de resina puede ser 1,00:1,00, o 1,20:1,00, o 1,00:1,20. Ejemplos de composiciones poliméricas adecuadas que contienen componentes de isocianato y de resina son aquellas descritas en la patente de EE.UU. N.º 6.403.752. El componente de isocianato puede comprender un poliisocianato que puede ser un monómero, un cuasi-prepolímero, un prepolímero completo, una mezcla de poliisocianatos, o combinaciones de los mismos. En realizaciones en las que el componente de isocianato comprende un prepolímero completo, puede formarse un prepolímero completo cuando el poliisocianato se hace reaccionar previamente con una cierta cantidad de poliamina o un polioliol de forma que cada sitio reactivo de la poliamina o el polioliol se una covalentemente a un sitio reactivo de un poliisocianato. En estas realizaciones, los restantes sitios sin reaccionar del poliisocianato pueden estar libres para reaccionar adicionalmente con el componente de resina o lado B dentro de la composición polimérica. En realizaciones donde el componente de isocianato comprende un cuasi-prepolímero, se usa una cierta cantidad de poliamina o polioliol que puede estar presente en la resina o lado B que es inferior a la necesaria para formar un prepolímero completo. El resultado es una mezcla de prepolímero y una cantidad relativamente más alta de poliisocianato sin reaccionar en comparación con un prepolímero completo. En composiciones poliméricas en las que el componente de isocianato comprende un poliisocianato que es monomérico o usa un cuasi-prepolímero, los componentes reactivos con isocianato en el componente de resina pueden comprender una mezcla de componentes de peso molecular más alto (que añaden flexibilidad al polímero final) y componentes de peso molecular más bajo (que tienden a añadirse a las propiedades de resistencia del polímero final). El término "peso molecular más alto" está previsto para indicar compuestos que tienen un peso molecular superior a 400; el término "peso molecular más bajo" está previsto para indicar compuestos que tienen un peso molecular de 400 o menos. En ciertas realizaciones, el componente de isocianato puede estar comprendido de al menos 2 grupos isocianato. En estas u otras realizaciones, podría estar comprendido de un dímero o trímero tal como un trímero de hexametileno-diisocianato (HDI).

Como se menciona previamente, la composición polimérica comprende un componente de isocianato. El componente de isocianato de la composición puede comprender un isocianato alifático, un isocianato aromático, un prepolímero, un cuasi-prepolímero derivado de un isocianato, y combinaciones de los mismos. El isocianato puede estar comprendido de isocianatos aromáticos, isocianatos alifáticos, o combinaciones de los mismos. En realizaciones donde el componente de isocianato contiene uno o más isocianatos aromáticos, ejemplos de compuestos de isocianato aromático incluyen, pero no se limitan a, isómeros de metileno-bis-difenilisocianato (MDI), isómeros de toluenodiisocianato, isómeros de fenileno-diisocianato, isómeros de silileno-diisocianato e isómeros de naftileno-diisocianatos. En una realización particular, la composición comprende un isocianato MDI. En otras realizaciones, la composición comprende un isocianato alifático además de, o en lugar de, los isocianatos aromáticos. Ejemplos de los isocianatos alifáticos incluyen, pero no se limitan a, hexametileno-diisocianato (HDI), isoforon-diisocianato (IPDI), dicitlohexilmetano-diisocianato (una mezcla de isómeros es comercializada por Bayer con el nombre comercial DESMODUR® W, por ejemplo). Estos monómeros de isocianato pueden modificarse y/o unirse por adición para proporcionar diversas características deseables al lado A de la formulación. Se entiende que el componente de isocianato no pretende limitarse a los poliisocianatos a modo de ejemplo anteriores y pueden

usarse otros isocianatos. En otra realización, el componente de isocianato comprende un cuasi-prepolímero que comprende al menos uno seleccionado del grupo que consiste en: un isocianato alifático, un isocianato aromático y un material que contiene hidrógeno activo. Con respecto al material que contiene hidrógeno activo, el material que contiene hidrógeno activo puede comprender al menos uno elegido de un polioliol, un polioxiálquilenpolioliol terminado con amina de alto peso molecular, y una mezcla de los mismos.

En una realización particular, el monómero de isocianato se modifica preparando un prepolímero o cuasi-prepolímero del isocianato con un resto reactivo con isocianato con funcionalidad reactiva con isocianato ≥ 2 . Comúnmente se usan polioles y pueden incluir polipropilenglicol (PPG), politetrametilenglicoles (PTMEG), polietilenglicoles (PEG), poliésteres, policaprolactonas y mezclas y copolímeros de estos tipos de materiales reactivos con isocianato. Como se usa en el presente documento, el término "polioliol" se refiere a un único polioliol o una mezcla de polioles. También pueden usarse diaminas, tioéteres y otros materiales reactivos con isocianato tanto solos como en combinación.

El componente de isocianato o lado A también puede contener además diversos otros aditivos que pueden ser reactivos o no reactivos con el isocianato contenido en él y/o la resina. Los componentes reactivos adicionales pueden incluir componentes tales como, pero no se limitan a, diluyentes reactivos (por ejemplo, carbonato de propileno), plastificantes, cargas y pigmentos. Se usan especies reactivas no con isocianato como pigmentos, cargas, promotores de la adhesión y modificadores de la viscosidad, por ejemplo. Otros aditivos pueden incluir, pero no se limitan a, estabilizadores y plastificantes.

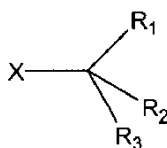
En ciertas realizaciones, la cantidad de componente de isocianato que se usa para producir la composición polimérica depende de la cantidad y el peso equivalente de la amina o porción de agente de curado de la formulación. En estas realizaciones, el intervalo de equivalentes de grupos isocianato con respecto a átomos de hidrógeno activos contenidos en las aminas policicloalifáticas mixtas descritas en el presente documento puede oscilar de 0,75 a 1,25, o de 0,90 a 1,1, o de 0,95 a 1,05.

En ciertas realizaciones, la funcionalidad del componente de isocianato puede oscilar de 2 a 3. Ejemplos de tales intervalos incluyen, pero no se limitan a, uno cualquiera de los siguientes o combinaciones de los siguientes: 2 a 2,1; 2 a 2,3; 2 a 2,5; 2 a 2,8; 2,1 a 3,0; 2,3 a 3,0; 2,5 a 3,0; 2,8 a 3,0; y combinaciones de los mismos.

Las composiciones poliméricas descritas en el presente documento pueden comprender además poliisocianatos oligoméricos (por ejemplo, dímeros, trímeros, poliméricos, etc.) y también pueden usarse poliisocianatos modificados (por ejemplo, carbodiimidas, uretona-iminas, etc.) con los agentes de curado descritos en el presente documento en el lado de resina. En estas realizaciones, los poliisocianatos pueden usarse "como tales" o previamente reaccionados.

Como se ha mencionado previamente, la composición polimérica también comprende un componente reactivo con isocianato o un componente de resina o componente de lado B. El componente de resina puede estar compuesto de componentes donde al menos una porción de la resina reacciona con al menos una porción del componente de isocianato contenido en él y diversos otros aditivos tales como, pero no se limitan a, pigmentos, promotores de la adhesión, cargas, estabilizadores de la luz, catalizador, y combinaciones de los mismos. El (Los) componente(s) de isocianato dentro de la mezcla polimérica tratada en el presente documento se hacen reaccionar o se curan con una mezcla de resina que comprende el agente de curado desvelado en el presente documento o los derivados alquilados de aminas policicloalifáticas mixtas como agente de curado. El curado puede producirse o bien con la diamina sola, o en combinación con otras poliaminas o polioles tales como aquellos descritos en el presente documento.

En una realización particular, el agente de curado es una mezcla alquilada de aminas poli(ciclohexil-aromáticas) unidas por metileno. Más específicamente, las aminas primarias policicloalifáticas pueden ser generalmente químicamente caracterizadas como aminas cicloalifáticas sustituidas poliamino(primario)cicloalifáticas, aminas aromáticas, aminas cicloalifáticas unidas por metileno, aminas aromáticas unidas por metileno, o aminas cicloalifáticas/aromáticas mixtas unidas por metileno, donde poli se refiere a al menos dos sustituyentes y un máximo limitado solo por las posibles posiciones químicas abiertas. Ejemplos de aminoalquilciclohexilaminas adecuadas incluyen 2,4-bis[(4-aminociclohexil)metil]-ciclohexilamina, 4-((4-aminociclohexil)metil-N-[4-[(4-aminociclohexil)metil]ciclohexil]-ciclohexilamina, y similares. Mezclas comerciales de aminoalquilciclohexilaminas y aminoalquilciclohexilaminas se comercializan con el nombre comercial "Aminas policicloalifáticas mixtas" (MPCA) por el cesionario de la presente solicitud. En una realización, las poli(aminas ciclohexil-aromáticas) unidas por metileno son el residuo obtenido de la destilación de una mezcla de aminas poli(ciclohexil-aromáticas) formadas por la hidrogenación de metileno-dianilina en bruto o di(4-amino-3-metilciclohexil)metano curado. Ejemplos adicionales de aminas policicloalifáticas mixtas adecuadas que se usan como agente de curado en una composición polimérica se describen, por ejemplo, en la patente de EE.UU. N.º 5.280.091. Alquilatos útiles de estas aminas policicloalifáticas mixtas (MPCA) incluyen compuestos orgánicos que tienen la siguiente fórmula general I:

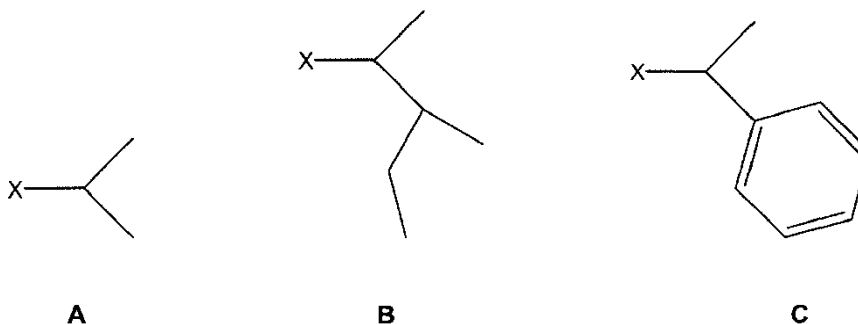


Fórmula I

donde R_1 , R_2 y R_3 están seleccionados cada uno independientemente de un átomo de hidrógeno, un grupo alquilo que comprende de 1 a 20 átomos de carbono, un grupo arilo que comprende de 3 a 12 átomos de carbono, un grupo aralquilo que comprende de 3 a 12 átomos de carbono y combinaciones de los mismos, a condición de que haya al menos un grupo alquilo dentro de la fórmula I, y X es una amina primaria poli(cicloalifática-aromática) unida por metileno (MPCA), en la que el número de sustituyentes cicloalifáticos en la amina policicloalifática unida por metileno es mayor que 2. Si R_1 , R_2 y/o R_3 son grupos alquilo, los grupos alquilo son o bien grupos alquilo lineales o ramificados que comprenden de 1 a 20, o de 2 a 12, o de 2 a 6 átomos de carbono. Grupos alquilo representativos incluyen metilo, etilo, propilo, isopropilo, butilo, isobutilo, butilo secundario, butilo terciario, y los diversos grupos pentilo, hexilo, heptilo, octilo, nonilo y decilo isoméricos. Uno cualquiera o todos del grupo alquilo, grupo aralquilo y/o grupo arilo pueden estar saturados o insaturados. Como se menciona previamente, la estructura en la fórmula I está unida a X, que es una amina policicloalifática tal como MPCA. En la fórmula I, los sustituyentes R_1 , R_2 y R_3 están unidos a X o MPAC en un átomo de nitrógeno que inicialmente tenía uno o dos átomos de hidrógeno unidos. El agente de curado es uno o más MPCA alquilados. En realizaciones todavía adicionales, el agente de curado es una mezcla de una o más MPCA no alquiladas y una o más MPCA alquiladas.

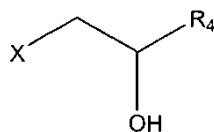
En ciertas realizaciones, el grupo alquilo, el grupo arilo o el grupo aralquilo pueden estar sustituidos con uno o más heteroátomos tales como, pero no se limitan a, O, N y S. En estas u otras realizaciones, el grupo alquilo, el grupo arilo o el grupo aralquilo pueden estar sustituidos con uno o más grupos aromáticos. En estas realizaciones, puede ser preferible que los sustituyentes dentro del compuesto orgánico que tiene la fórmula anterior I no sean perjudiciales para la reacción que proporciona la composición polimérica tal como, pero no se limitan a, alquilación reductora. Por ejemplo, pueden estar presentes éteres dentro del compuesto, a condición de que no reaccionen; sin embargo, los tioéteres pueden interferir con el catalizador requerido para realizar la alquilación reductora. Los grupos de sustituyentes que pueden estar presentes dentro del compuesto orgánico sin interferir con el catalizador serán conocidos para aquellos expertos en la materia.

En una realización particular, las aminas policicloalifáticas mixtas se preparan usando un método de alquilación reductora. El método de preparación por alquilación reductora puede usar, por ejemplo, aldehídos o cetonas para proporcionar los fragmentos de hidrocarburo en el producto de reacción. La identidad del aldehído o cetona determinará las identidades de cada sustituyente R o R_1 , R_2 y R_3 proporcionados en la fórmula I y en el producto de reacción resultante. Las estructuras a continuación, o A, B y C, son diversas realizaciones de las aminas policicloalifáticas mixtas descritas en el presente documento y no pretende limitarse a éstas. Estas realizaciones ilustran el fragmento de hidrocarburo que puede formarse usando acetona, metilisobutilcetona y benzaldehído en la preparación del producto de reacción de MPAC o las estructuras A, B y C, respectivamente.



En una realización, uno cualquiera de los sustituyentes R o R_1 , R_2 o R_3 en el producto de reacción puede contener independientemente restos de oxígeno en forma de éteres.

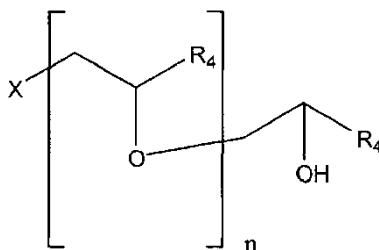
En otra realización, el grupo alquilato también puede estar compuesto de fragmentos de la reacción con un grupo epoxi, tal como, por ejemplo, óxido de etileno (OE) u óxido de propileno (OP) como componente del proceso de alquilación para formar un producto de reacción que tiene la siguiente fórmula II:



II

En la fórmula anterior II, el sustituyente R_4 está seleccionado de un átomo de hidrógeno, un grupo alquilo que comprende de 1 a 20 átomos de carbono, un grupo arilo que comprende de 3 a 12 átomos de carbono, un grupo aralquilo que comprende de 3 a 12 átomos de carbono y combinaciones de los mismos, y X es una amina policicloalifática unida por metileno (MPCA). En una realización, R_4 puede ser, por ejemplo H, si se usa un óxido de etileno en el proceso de alquilación. En otra realización, R_4 puede ser, por ejemplo, CH_3 si se usa un óxido de propileno en el proceso de alquilación.

En una realización adicional, R_4 puede ser, por ejemplo, un oligómero corto que se forma a partir de, por ejemplo, óxido de etileno (OE) u óxido de propileno (OP) en el proceso de alquilación para proporcionar un producto de reacción que tiene la siguiente fórmula III. En estas realizaciones, la reacción de la amina con el OE u OP no requiere necesariamente una reacción de alquilación reductora. El producto de reacción resultante o compuesto que tiene la fórmula III son reactivos con isocianato, pero son significativamente más lentos que la reacción de amina-isocianato. En la fórmula III, el sustituyente R_4 está seleccionado de un átomo de hidrógeno, un grupo alquilo que comprende de 1 a 20 átomos de carbono, un grupo arilo que comprende de 3 a 12 átomos de carbono, un grupo aralquilo que comprende de 3 a 12 átomos de carbono y combinaciones de los mismos, X es una amina policicloalifática unida por metileno (MPCA), y n es un número que oscila de 1 a 10:



III

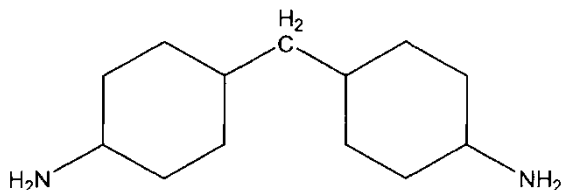
En la fórmula anterior III, la longitud del oligómero no está limitada a ésta. En ciertas realizaciones, el producto de reacción deseado tendrá un promedio no superior a aproximadamente una unidad unida a cada átomo de nitrógeno contenido dentro del producto de reacción. En esta u otras realizaciones, n indica un número que oscila de 1 a 3 que puede ser atribuible a la tasa de reacción relativamente más alta con N que con O. En esta realización particular, los hidroxilos no participan en la reacción de poliurea, ya que su velocidad de reacción será mucho más baja que las aminas, que retiene una designación de poliurea pura. El término "poliurea pura", como se usa en el presente documento, es un elastómero de poliurea cuyos componentes de partida son isocianato funcional en un lado y amina funcional en el otro. El lado de amina funcional del elastómero se define además por tener solo funcionalidad hidroxilo mínima intencionalmente añadida que es reactiva con el isocianato. La cantidad "mínima" puede oscilar del 0 al 20 % de hidroxilo añadido.

En una realización particular, los alquilatos mixtos de MPCA comprenden una mezcla de aminas que refleja la composición del residuo de destilado. En esta realización, los principales componentes del residuo son los siguientes, que también incluyen el intervalo en porcentaje en peso basado en la mezcla global de agente de curado:

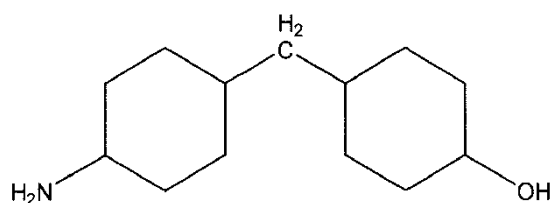
| Componente: | CAS No. | Intervalo (%) |
|-------------|---------|---------------|
|-------------|---------|---------------|

1. Di(4-aminociclohexil)metano ("PACM")

1761-71-3 0-10 %

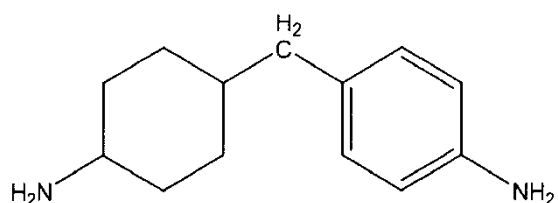


2. 4-[(4-aminociclohexil)metil]ciclohexanol ("PACM-OH")



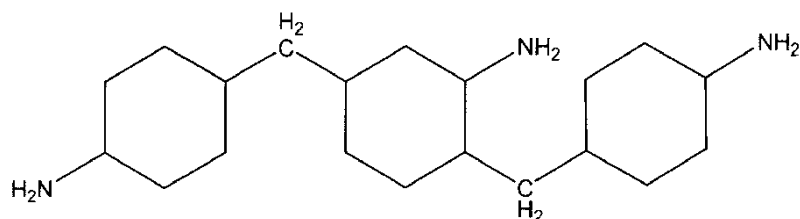
52314-58-6 0-25 %

3. ("1/2 - PACM")



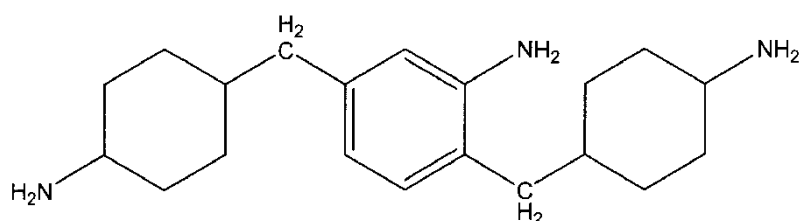
26480-77-5 0-30 %

4. ("Tres anillos")



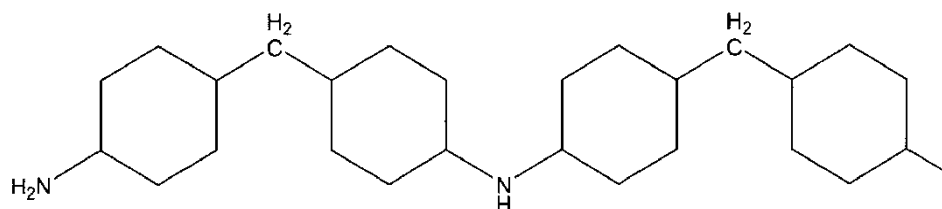
25131-42-4 0-50 %

5. ("Tres anillos")



N.A. 0-40 %

6. 4-[(4-aminociclohexil)metil]-N-[4-[(4-aminociclohexil)metil]ciclohexil]-ciclohexilamina



69868-18-4 0-35 %

En ciertas realizaciones, los alquilatos de MPCA comprenden al menos un de o todos de los principales componentes anteriores, 1, 2, 3, 4, 5, 6, y combinaciones de los mismos.

Los alquilatos de MPCA sustituyen hasta un promedio de un hidrógeno por nitrógeno con los fragmentos de alquilato tratados. La sustitución de más de un promedio de un átomo de hidrógeno por átomo de nitrógeno puede producir un nivel inaceptable de moléculas de terminación de cadena con respecto a la reacción con isocianato y puede también producir el escaso rendimiento del polímero resultante en términos de propiedades físicas y/o resistencia química.

Generalmente, una sustitución de más del 20 % puede producir una pérdida inaceptable en propiedades y/o rendimiento.

Los componentes reactivos con isocianato que comprenden el lado B del sistema de poliurea de pulverización incluyen predominantemente extensores de cadena con funcionalidad amina y reticulantes, pero también pueden incluir una porción de polioles u otros extensores de cadena reactivos con isocianato y reticulantes. La distinción de los términos "extensor de cadena" y "reticulante" es la funcionalidad del resto reactivo con isocianato, por ejemplo, extensores de cadena tienen una funcionalidad de 2 mientras que los reticulantes tienen funcionalidad >2. Las aminas comúnmente usadas incluyen, pero no se limitan a, dietil-toluenodiamina (DETDA, también conocida como E100 de Albermarle), dimetil-toluenodiamina (también conocida como E300 de Albermarle), alquil-metilendianilina (alquil-MDA de Unilink products), y también se usan comúnmente uno cualquiera de una serie de diaminopoli(propilenglicoles) tales como D230, D400 y D2000, donde el código de designación numérico se refiere al peso molecular global. También se usan comúnmente productos de funcionalidad más alta con esqueletos similares, tales como, por ejemplo, JEFFAMINE T5000, una poli(propilenglicol)triamina trifuncional de peso molecular 5000. También pueden usarse muchas otras aminas aromáticas y alifáticas como componentes. Pueden emplearse componentes de poliol de funcionalidad de al menos 2, tales como poli(propilenglicol), polipropilenglicol terminado con óxido de etileno, otros poliéteres, poliésteres y policaprolactonas. En formulaciones de poliurea, los polioles se emplean a un nivel más bajo que la amina total, normalmente al 20 % o menos del lado B para mantener la capacidad para designar el sistema como una poliurea pura. Los híbridos de poliuretano-poliurea emplean polioles en el lado B de la formulación de pulverización de >20 %, y los poliuretanos puros emplean todos los polioles en el lado B del sistema. El lado B también puede contener varios otros componentes que incluyen plastificantes (reactivos con isocianato o no reactivos), cargas, pigmentos y/o catalizadores, por ejemplo.

El lado A y los lados B pueden formularse dependiendo de las necesidades del producto final. En ciertas realizaciones, los lados A y B se mezclan en un equipo de pulverización de componentes plurales. Debido a la rápida naturaleza del curado de poliurea, el equipo de pulverización de componentes plurales puede usarse para mezclar, pulverizar y aplicar los lados A y B de la composición polimérica en un sustrato para proporcionar un recubrimiento o un sustrato recubierto. En estas realizaciones, la composición polimérica se produce y aplica para proporcionar un recubrimiento sobre un sustrato usando equipo de pulverización de componentes plurales que incluye dos o más cámaras independientes para contener un componente de isocianato y un componente de resina. Las líneas de flujo conectan las cámaras a un dispensador que dosifica apropiadamente los dos componentes (lado A y lado B) a líneas de flujo calentadas, que pueden ser calentadas por un calentador a la temperatura líquida y presurizarse. En ciertas realizaciones, la operación de pulverización puede realizarse a una presión que oscila de 1.000 psi (6,894 MPa) a 3.500 psi (24,132 MPa). En esta u otras realizaciones, la operación de pulverización puede realizarse a temperaturas que oscilan de 120 °F (48,9 °C) a 190 °F (87,8 °C). En realizaciones todavía adicionales, la temperatura puede ser de tan solo temperatura ambiente. Una vez calentados y presurizados, los dos o más componentes se alimentan entonces a una cámara de mezcla localizada en la pistola de pulverización donde son mezclados por impacto antes de ser pulverizados a través de la boquilla y en el sustrato. La mayoría de los sistemas de recubrimiento que usan equipo de pulverización de componentes plurales para aplicación tienen tiempos de curado muy rápidos y empiezan a curar como una capa de polímero sobre el sustrato en el plazo de segundos. Equipo adecuado puede incluir unidades de dispensación de tipo GUSMER® H-2000, GUSMER® H-3500 y GUSMER® H-20/35 provistas de una pistola de mezcla por impacto tal como Grace FUSION, GUSMER® GX-7 o GUSMER® GX-8 (todo el equipo disponible de Graco-Gusmer de Lakewood, N.J.). Está disponible equipo funcionalmente similar de una amplia gama de fabricantes.

En una realización particular, la composición polimérica se prepara y aplica usando GUSMER® H20/35 que se diseña para una relación 1:1 de mezcla y pulverización en volumen. En el caso de una relación 1:1, el lado A y el lado B se formulan de forma que tras mezclar el agente de curado esté presente al 95 % de la estequiometría teórica, sin embargo, esta relación puede alterarse dentro de un +/- 10 % para lograr resultados deseados específicos en la poliurea final. Los componentes de pulverización de poliurea del lado A comúnmente disponibles están frecuentemente en el intervalo del 14-16 % de NCO. Sin embargo, la formulación del lado A o componente de isocianato no se limita a este intervalo de % de NCO particular. La libertad de formulación del lado A y B de la formulación de poliurea para pulverización está limitada solo por los materiales disponibles y la disponibilidad de equipo de pulverización adecuado para acomodar la relación resultante (es decir, 1:10 a 10:1, por ejemplo).

Aunque el equipo de pulverización de componentes plurales se describe en el presente documento como un método de aplicación de las composiciones poliméricas estables a la luz descritas en el presente documento, pueden usarse otros métodos en la preparación y formación de las composiciones poliméricas. Por ejemplo, la composición polimérica puede formarse usando procesos de moldeo por compresión o de moldeo por inyección, tales como procesos de moldeo por inyección-reacción (RIM). Además, si se formula en un sistema de bajo curado, la composición polimérica puede aplicarse mediante otras técnicas, tales como, pero no se limitan a, aplicación con bola, pulverización a baja presión, inmersión, o técnicas de aplicación con paleta.

Ejemplos ilustrativos, pero no limitantes, se exponen a continuación. En los siguientes ejemplos, a menos que se especifique de otro modo, se realizó el análisis del porcentaje de área de cromatografía de gases (CG) usando una columna HP-5 de 25 m de largo con un espesor de película de 0,17 micrómetros. Los resultados de las pruebas de las Tablas III y IV para las propiedades físicas de los recubrimientos poliméricos se obtuvieron usando la norma

ASTM D-412 usando una probeta de ensayo Die C a una tasa de tracción de 2 pulgadas/minuto ($8,47 \times 10^{-4}$ m/s). La resistencia al desgarro se obtuvo usando la norma ASTM D-624.

EJEMPLOS

Ejemplo 1A: Preparación de alquilato reductor de MPCA-acetona.

- 5 Se analizó material de partida de las aminas policicloalifáticas mixtas (MPCA) usando análisis de CG y se encontró que contenía lo siguiente que se proporciona en porcentaje en peso:

| | | |
|--------------------|--------------------|--------|
| PACM | (Componente 1) | 5,4 % |
| PaCM-OH | (Componente 2) | 4,9 % |
| ½ PACM | (Componente 3) | 11,0 % |
| 3 anillos | (Componente 4 y 5) | 56,5 % |
| Aminas secundarias | (Componente 6) | 21,7 % |

La mezcla anterior incluyó además un catalizador o 10 % de paladio sobre carbono (50 % húmedo) que llevó el porcentaje en peso total de la mezcla al 100 %.

- 10 Se combinó una cantidad de 2198 gramos (g) o 6,97 molar de la mezcla de MPCA anterior con 1424 gramos (24,55 moles) de acetona, y se rodó en un recipiente Nalgene de 2 galones ($7570,8 \text{ cm}^3$) hasta que la mezcla fue homogénea para proporcionar una pre-mezcla de MPCA y acetona. Se cargó una cantidad de 6,0 g de catalizador de paladio sobre carbono (Pd/C) a un reactor de 1,5 galones ($5678,1 \text{ cm}^3$), seguido de aproximadamente 3572 gramos de la pre-mezcla de MPCA y acetona. El reactor se purgó varias veces con nitrógeno (N_2) y se determinó que era hermético a la presión y entonces se purgó y se comprobaron las fugas con hidrógeno (H_2) a una presión de 15 435 libras por pulgada cuadrada (psi) (2,999 MPa). La velocidad de agitación se estableció a 100 revoluciones por minuto (rpm) y la temperatura se aumentó a una temperatura de 80 °C, momento en el que el reactor se estableció a una presión de H_2 constante de 800 psi (5,516 MPa). La reacción se dejó avanzar durante aproximadamente 21 horas mientras que se monitorizaba la presión de resistencia de H_2 . La velocidad de disminución de la presión de resistencia de H_2 indicó que la reacción estuvo sustancialmente completa en aproximadamente 8,4 horas. La mezcla de reacción en bruto se filtró para eliminar cualquier catalizador no consumido en la reacción y luego se evaporó a vacío para proporcionar la MPCA de isopropilo. Un análisis de agua de Karl-Fischer indica que hubo 350 partes por millón (ppm) de agua en el producto. Los resultados de la valoración de amina mostraron 6,77 meq/g (147,7 g/eqv) frente a MPCA no alquilada 112 g/eqv, que indica que se había producido alquilación satisfactoria. El aumento en el peso equivalente de 36 indica un nivel de alquilación de aproximadamente (36/42) 0,86 unidades por nitrógeno.

- 25 Ejemplo 1B: Preparación de un alquilato reductor de MPCA-acetona

- Se cargó un recipiente de acero inoxidable (SS) de 1 litro con 300 gramos (0,95m de MPCA) del Ejemplo 1A, 6,0 g de 2 % de catalizador de Pd/C y 30 gramos de alcohol isopropílico. La mezcla se calentó a una temperatura de aproximadamente 60 a 70 °C y una presión de 100 psi (0,689 MPa) de H_2 y luego se añadieron 190,8 gramos (3,3 moles) de acetona durante un periodo de 10 minutos. La mezcla se calentó entonces a una temperatura máxima de 130 °C y una presión máxima de 800 psi (5,516 MPa) de H_2 . La monitorización de la presión de H_2 mostró la significativa captación de H_2 . Este procedimiento se repitió usando 260 g (0,82 moles) de MPCA, 70 g de alcohol isopropílico y 165,4 g (2,85 moles) de acetona. Se añadió ½ carga adicional (3,0 g) de 2 % de catalizador de Pd/C. Las dos series se combinaron y se filtraron en THF a través de un filtro de 0,2 μm a aproximadamente 50 °C. El análisis de cromatografía de gases indicó que cada una de las dos series produjo una mezcla compleja de productos, pero hizo que casi desapareciera la mezcla inicial de eluyentes y apareciera una nueva banda de componentes que eluyeron después, como es característico de una especie alquilada. Después de separar el disolvente, se determinó por valoración que la AEW era 149 y la gravedad específica era 0,97. La AEW indica un nivel de alquilación de aproximadamente (37/42) 0,88 por nitrógeno.

Ejemplo 1C: Preparación de alquilato reductor de MPCA-MIBK

- 40 Se cargó una cantidad de 20,5 gramos de 10 % de catalizador de Pd/C (50 % húmedo) (3 % en peso basado en MPCA+MIBK) a un reactor de SS de un litro, seguido de 149,8 gramos (0,48m) de MPCA disuelto en 165,75 gramos (1,66m) de metilisobutilcetona (MIBK). El reactor se purgó tres veces y se comprobó para fugas con N_2 , luego se purgó tres veces y se comprobó para fugas con H_2 . La mezcla de reacción se calentó a 90 °C y se cargó con 100 psi (0,689 MPa) de H_2 conectado a un tanque de resistencia de H_2 . La reacción se dejó avanzar 22 horas, luego se aumentó la presión de H_2 a 800 psi (5,516 MPa) y se dejó avanzar 5 horas adicionales. La mezcla de reacción en bruto se filtró entonces a través de un filtro de 0,5 μm usando un aparato de filtro de presión, seguido de eliminación del exceso de MIBK por evaporación a vacío. El análisis de CG mostrado a continuación en la Tabla I indicó que se había producido la alquilación, y la valoración de amina mostró 5,58 meq/g (AEW 179,2 g/eqv). La AEW indica un nivel de alquilación de (67/86) 0,78 por nitrógeno.

Tabla I: Análisis del % de área de CG

| Tiempo de retención | MPCA | MIBK-alquilato |
|--|-------|----------------|
| <26 minutos | 30,71 | 0 |
| 26-35 minutos | 0 | 89,01 |
| 35-40 minutos | 68,29 | 10,99 |
| 1) Datos para picos que eluyen a o antes de 40 minutos solo. | | |

Ejemplo 2. Preparación de un polímero de poliurea que contiene el alquilato reductor de MPCA-metilisobutilcetona (MIBK)

5 Se preparó un lado B de poliurea o componente de resina que estuvo comprendido de 28 % de alquilato reductor de MPCA-metilisobutilcetona (MIBK) que se preparó de un modo similar al Ejemplo 1C anterior, 8,4 % de E100 (proporcionado por Aldermarle Corp.), 2 % de JEFFAMINE® T-5000, 31,5 % de JEFFAMINE® D2000 y 30 % de JEFFAMINE® SD-2001 (que es un alquilato de Jeffamine D2000). El lado A o componente de isocianato estuvo comprendido de Rubinate 9480 (proporcionado por Huntsman Corp.). Tanto los componentes A como B se calentaron a aproximadamente 160 °F (71,1 °C) y se pulverizaron sobre un panel de metal encerado a una presión de aproximadamente 2500 psi (17,237 MPa), usando una pistola de pulverización de mezcla por impacto GUSMER® GX-7. Se prepararon dos hojas de tamaño aproximado 18" x 18" (45,72 cm x 45,72 cm), siendo una hoja curada durante la noche (aproximadamente 16 horas) a 70 °C y dejándose que la segunda hoja se curara en condiciones ambiente durante al menos 30 días antes de la prueba. Se observó que la placa tenía un tiempo de gelificación de 4 segundos y un tiempo libre de adhesividad de 7 segundos.

15 Ejemplo 3: Preparación de un polímero de poliurea que contenía el alquilato reductor de MPCA-acetona

Se preparó un lado B de poliurea o componente de resina que estuvo comprendido de 25 % de alquilato reductor de MPCA-acetona, 5,6 % de E100 (proporcionado por Aldermarle Corp.), 2 % de JEFFAMINE® T-5000, 38 % de JEFFAMINE® D2000 y 30 % de JEFFAMINE® SD-2001 (un alquilato de Jeffamine D2000). El lado A o componente de isocianato estuvo comprendido de Rubinate 9480 (Huntsman Corp.). Tanto los componentes A como B se calentaron a aproximadamente 160 °F (71,1 °C) y se pulverizaron sobre un panel de metal encerado a una presión de aproximadamente 2500 psi (17,237 MPa), usando una pistola de pulverización de mezcla por impacto GUSMER® GX-7. Se prepararon dos hojas de tamaño aproximado 18" x 18" (45,72 cm x 45,72 cm), siendo una hoja curada durante la noche (aproximadamente 16 horas) a 70 °C y dejándose que la segunda hoja se curara en condiciones ambiente durante al menos 30 días antes de la prueba. Se observó que la placa tenía un tiempo de gelificación de 4 segundos y un tiempo libre de adhesividad de 7 segundos.

Ejemplo 4. Preparación de un polímero de poliurea que contiene un alquilato reductor de MPCA-acetona.

Se preparó un lado B de poliurea o componente de resina que estuvo comprendido de 27 % de alquilato reductor de MPCA-acetona, 9 % de E300 (proporcionado por Aldermarle Corp.), 3 % de JEFFAMINE® T-5000, 36 % de JEFFAMINE® D2000 y 25 % de JEFFAMINE® SD-2001 (un alquilato de Jeffamine D2000). El lado A o componente de isocianato estuvo comprendido de Rubinate 9480 (Huntsman Corp.). Tanto los componentes A como B se calentaron a aproximadamente 160 °F (71,1 °C) y se pulverizaron sobre un panel de metal encerado a una presión de aproximadamente 2500 psi (17,237 MPa), usando una pistola de pulverización de mezcla por impacto GUSMER® GX-7. Se preparó una hoja de tamaño aproximado 18" x 18" (45,72 cm x 45,72 cm), siendo una hoja curada durante la noche (aproximadamente 16 horas) a 70 °C antes de la prueba. Se observó que la placa tenía un tiempo de gelificación de 18 segundos y un tiempo libre de adhesividad de 29 segundos. Se obtuvieron otras mediciones de la probeta de ensayo y son las siguientes: Dureza = 94 Shore A usando ASTM D-2240; resistencia a la tracción = 1936 psi (13,348 MPa); % de alargamiento = 143; y módulo al 100 % = 1616 psi (11,142 MPa) usando ASTM D-412; desgarro Die C = 352 pli (6,164x10⁴ N/m) usando ASTM D-624; y desgarro paralelo = 44 pli (7,705x10³ N/m) usando ASTM D-470.

40 Ejemplo 5. Preparación de un polímero de poliurea que contiene MPCA (no alquilada)

Se preparó un componente de mezcla de resina de amina de parte B de poliurea en una mezcla de 7 % de MPCA, 5,6 % de E100, 2 % de Jeffamine T-5000, 38 % de Jeffamine D2000 y 30 % de Jeffamine SD-2001 (un alquilato de Jeffamine D2000). El lado A o componente de isocianato estuvo comprendido de Rubinate 9480 (Huntsman Corp.). Tanto los componentes A como B se calentaron a aproximadamente 160 °F (71,1 °C) y se pulverizaron sobre un panel de metal encerado a una presión de aproximadamente 2500 psi (17,237 MPa), usando una pistola de pulverización de mezcla por impacto GUSMER® GX-7. Se prepararon dos hojas de tamaño aproximado 18" x 18" (45,72 cm x 45,72 cm) (tiempo de gelificación de 6 s, tiempo libre de adhesividad de 12 s), siendo una hoja curada durante la noche (aproximadamente 16 horas) a 70 °C y dejándose que la segunda hoja se curara en condiciones ambiente durante varias semanas antes de la prueba.

Ejemplo comparativo 6. Preparación de un polímero de poliurea que contiene MPCA (no alquilada).

5 Se preparó un componente de mezcla de resina de amina de parte B de poliurea en una mezcla de 5 % de MPCA, 23,9 % de E100, 71,1 % de Jeffamine D2000. El lado A o componente de isocianato estuvo comprendido de parte A de Polyshield (proporcionado por SPI corp.). Tanto los componentes A como B se calentaron a aproximadamente 160 °F (71,1 °C) y se pulverizaron sobre un panel de metal encerado a una presión de aproximadamente 2500 psi (17,237 MPa), usando una pistola de pulverización de mezcla por impacto GUSMER® GX-7. Se preparó una hoja de tamaño aproximado 18" x 18" (45,72 cm x 45,72 cm) y se curó aproximadamente una semana a condiciones ambiente, luego 16 horas a 70 °C antes de la prueba. Se observó que la placa tenía un tiempo de gelificación de 2 segundos y un tiempo libre de adhesividad de 4 segundos.

10 Ejemplo 7. Preparación de un polímero de poliurea que contiene MPCA alquilada (alquilato reductor de acetona).

15 Se preparó un componente de mezcla de resina de amina de parte B de poliurea en una mezcla de 15 % de alquilato reductor de MPCA-acetona, 19 % de E100, 66 % de Jeffamine D2000. Se usó la parte A de Polyshield (SPI corp.) como el componente A (o que contiene isocianato). Tanto los componentes A como B se calentaron a aproximadamente 160 °F (71,1 °C) y se pulverizaron sobre un panel de metal encerado a una presión de aproximadamente 2500 psi (17,237 MPa), usando una pistola de pulverización de mezcla por impacto GUSMER® GX-7. Se preparó una hoja de tamaño aproximado 18" x 18" (45,72 cm x 45,72 cm) y se curó aproximadamente una semana a condiciones ambiente, luego 16 horas a 70 °C antes de la prueba. Se observó que la placa tenía un tiempo de gelificación de 2 segundos y un tiempo libre de adhesividad de 4 segundos.

Ejemplo comparativo A.

20 Se preparó una placa de poliurea de un material comercialmente disponible, Polyshield HT, que se obtuvo de Specialty Products, Inc. de Lakewood, WA ("SPI HT"), en un modo similar al Ejemplo 2 para comparación.

Ejemplo comparativo B.

25 Se preparó una placa de poliurea de un material comercialmente disponible, EnviroLastic AR425, que se obtuvo de la división General Polymers de The Sherwin-Williams Company de Cincinnati, OH, en un modo similar al Ejemplo 2 para comparación.

Ejemplo comparativo C.

30 Se preparó una placa de poliurea de un material comercialmente disponible, Polyshield SS-100, que se obtuvo de Specialty Products, Inc. de Lakewood, WA, en un modo similar al Ejemplo 2 para comparación. El tiempo de gelificación fue 4 segundos y el tiempo libre de adhesividad fue 8 segundos.

30 Ejemplos comparativos D, E, F y G.

35 Se prepararon los Ejemplos comparativos D, E, F y G según el artículo de referencia Reddinger, Jerry L.; Hillman, Kenneth M., "Tuning the Properties of Polyurea Elastomer Systems using Raw Material Selection and Processing Parameter Modulation", PU Latin America 2001, International Polyurethanes Conference & Exhibition for Latin America, Conference Papers, Sao Paulo, Brasil, 28-30 de agosto de 2001 (2001), P32/1-P32/7. CODEN: 69COBM CAN 137:264227 AN 2002:357450 CAPLUS.

El lado A de formulación de los Ejemplos comparativos D a G se basó en MDI con un % de NCO del 15,4 %, tal como Rubinate® 9480, un cuasi-prepolímero descrito como que tenía alto contenido de 2,4-MDI. El Ejemplo G fue un cuasi-prepolímero de MDI con un % de NCO del 19,6 %.

40 El lado B de formulación de los ejemplos comparativos se explica a continuación en la Tabla II. En cada caso, se preparó el elastómero de poliurea usando una relación en volumen 1:1 del lado A con respecto al lado B con una relación de peso de aproximadamente 1,1 a 1,15/1.

Tabla II: Componente del lado B de los Ejemplos comparativos D a G

| Ej. comp. | Jeffamine® D2000 | Jeffamine® T5000 | Jeffamine® D400 | Unilink® 4200 | DETDA | Indice Iso |
|-----------|------------------|------------------|-----------------|---------------|-------|------------|
| D | 65,68 | 5,57 | | | 28,76 | 1,05 |
| E | 57,45 | 10,64 | | 10,64 | 21,28 | 1,10 |
| F | 33,54 | 10 | 20 | 15 | 21,5 | 1,10 |
| G | 52,02 | 5,33 | | 29,85 | 12,79 | 1,05 |

Comparación de las composiciones poliméricas

Se obtuvieron datos de hinchamiento químico en la Tabla V del siguiente modo. Se cortaron probetas de dimensión 1" x 3" (2,54 cm x 7,62 cm) de placas pulverizadas de ~ 1/16" (1,59 mm) de espesor. Se pesaron las probetas individuales (secas) y se sumergieron completamente en el líquido indicado en la Tabla V. Después del periodo de tiempo especificado, las probetas se sacaron del líquido, se secaron y se pesaron. La diferencia en el peso después de la inmersión menos el peso inicial dividido entre el peso inicial es el cambio en porcentaje en peso indicado.

Se obtuvieron tres formulaciones de poliurea para pulverización comerciales, Envirolastic AR425 de Sherwin-Williams Co., Polyshield SS-100 y Polyshield HT, ambos de SPI, de los fabricantes en formulaciones de dos partes y se pulverizaron siguiendo las recomendaciones del fabricante. Las placas se curaron durante la noche a 70 °C antes de la prueba, a menos que se indique lo contrario.

Los datos en las Tablas III a V muestran que los alquilatos de MPCA pueden ser fácilmente formulados para proporcionar propiedades físicas similares a aquellos de una amplia selección de sistemas de poliurea formulados. Además, los datos de hinchamiento químico muestran que ambos alquilatos de MPCA tienen mejor resistencia de hinchamiento químico a queroseno de aviación que todas las formulaciones de poliurea comerciales evaluadas. Ambos alquilatos también mostraron resistencia mucha mejor a H₂SO₄ que las formulaciones comerciales. También se indicaron mejoras adicionales, por ejemplo la formulación de MPCA-MIBK mostró excelente resistencia a HCl, mucho mejor que dos de las formulaciones comerciales y similar a la tercera. La comparación de la formulación de MPCA-MIBK con la formulación polimérica AR425 (que tiene resistencia a HCl similar) muestra que la formulación de MPCA-MIBK tiene mejor resistencia a todos los productos químicos restantes probados que muestra la capacidad única de igualar objetivos de resistencia química específica, mientras que se mejora la resistencia química de amplio espectro. También se mostró que la MPCA no alquilada era capaz de formularse en un sistema de poliurea de pulverización. Sin embargo, para ciertas realizaciones, la velocidad de reacción más alta puede limitar la cantidad de MPCA no alquilada que puede usarse en la formulación de poliurea total.

Tabla III: Comparación de propiedades físicas de composiciones poliméricas descritas en el presente documento

| Ej. | Descripción del agente de curado | Dureza Shore A | Tracción máxima (psi) / MPa | Alargamiento a la rotura (%) | Módulo al 100 % | Módulo al 200 % | Módulo al 300 % | Desgarro Die C (lbf/in) / kN/m | Desgarro paralelo |
|-------------|--------------------------------------|----------------|-----------------------------|------------------------------|-----------------|-----------------|-----------------|--------------------------------|-------------------|
| 5 | MPCA no alquilada | 93 | 2315 / 15,961 | 358 | 1045 | 1375 | 1894 | 420 / 73,553 | 91 |
| 7 | MPCA alquilada | | 2560 / 17,650 | 182 | 1597 | | | 501 / 87,738 | |
| 3 | MPCA-acetona (FC) ¹ | 93 | 2433 / 16,775 | 197 | 1669 | -- | -- | 514 / 90,015 | 74 |
| 3 | MPCA-acetona (ambiente) ² | 94 | 2393 / 16,499 | 194 | 1819 | -- | -- | 502 / 87,913 | 54 |
| 2 | MPCA-MIBK (FC) ¹ | 93 | 2549 / 17,575 | 260 | 1610 | 2051 | -- | 538 / 94,218 | 78 |
| 2 | MPCA-MIBK (ambiente) ² | 95 | 2670 / 18,409 | 234 | 1845 | 2379 | -- | 532 / 93,167 | 70 |
| Ej. comp. 6 | MPCA no alquilada | | 2426 / 16,727 | 145 | 1808 | | | 474 / 83,010 | |
| 4 | Alquilato de MPCA-acetona | 94 | 1936 / 13,348 | 143 | 1616 | | | 352 / 61,644 | 44 |

(FC)¹: La hoja se curó durante la noche (aproximadamente 16 horas) a 70 °C

(ambiente)²: La hoja se curó en condiciones ambiente durante al menos 30 días antes de la prueba

ES 2 655 695 T3

Tabla IV: Comparación de propiedades físicas de composiciones comparativas del estado de la técnica

| Ej. comp. | Tracción máxima (psi) / MPa | Alargamiento a la rotura (%) | Módulo al 100 % | Módulo al 200 % | Módulo al 300 % | Desgarro Die C (lbf/in) / kN/m | Desgarro paralelo | Tiempo de gelificación | Tiempo libre de adhesividad |
|-----------|-----------------------------|------------------------------|-----------------|-----------------|-----------------|--------------------------------|-------------------|------------------------|-----------------------------|
| D | 2488 / 17,154 | 467 | 1212 | -- | 1823 | 505 / 88,439 | -- | 4 | 7 |
| E | 2662 / 18,354 | 532 | 1173 | -- | 1753 | 482 / 84,411 | -- | 5,5 | 10 |
| F | 2772 / 19,112 | 268 | 1946 | -- | -- | 541 / 94,743 | -- | 3,5 | 6,5 |
| G | 2128 / 14,672 | 529 | 1027 | | 1471 | 456 / 79,857 | | 7 | 12,5 |
| A | 3757 / 25,904 | 513 | 1112 | 1458 | 1932 | 565 / 98,946 | --- | | |
| B | 2090 / 14,410 | 403 | 1063 | 1323 | 1688 | 421 / 73,728 | 89 | | |
| C | 2860 / 19,719 | 226 | 1397 | | | 467 / 81,784 | | | |

Tabla V: Datos de hinchamiento químico (medido en aumento de peso en porcentaje después de 24 horas, 72 horas y 7 días de exposición)

| Ej. | Gas | Avión | Xileno | Metanol | H ₂ SO ₄ | HCl |
|-------------|-------------|--------------|--------------|-------------|--------------------------------|--------------|
| 3 | 37 (24 h) | 4,8 (24 h) | 90 (24 h) | 80 (24 h) | 18 (24 h) | 3 (24 h) |
| | 43 (72 h) | 9 (72 h) | 109 (72 h) | 91(72 h) | 35 (72 h) | 6 (72 h) |
| | 46 (7 días) | 13 (7 días) | 118 (7 días) | 97 (7 días) | 57 (7 días) | 16 (7 días) |
| 2 | 36 (24 h) | 5 (24 h) | 92 (24 h) | 70 (24 h) | 20 (24 h) | 0,7 (24 h) |
| | 41 (72 h) | 10 (72 h) | 102 (72 h) | 75 (72 h) | 41 (72 h) | 1,2 (72 h) |
| | 43 (7 días) | 14(7 días) | 108 (7 días) | 78 (7 días) | 68 (7 días) | 2,6 (7 días) |
| Ej. comp. 6 | 21 (24 h) | 2,8 (24 h) | 60 (24 h) | 47 (24 h) | 19,5 (24 h) | 9,5 (24 h) |
| | 27 (72 h) | 5,3 (72 h) | 49 (72 h) | 39 (72 h) | 40 (72 h) | 22 (72 h) |
| | 22 (7 días) | 8,8 (7 días) | 43 (7 días) | 25 (7 días) | 64 (7 días) | 31 (7 días) |
| 7 | 20,5 (24 h) | 3,4(24 h) | 57 (24 h) | 41 (24 h) | 18,4 (24 h) | 9,1 (24 h) |
| | 27 (72 h) | 6,3(24 h) | 44 (72 h) | 32 (72 h) | 37 (72 h) | 21 (72 h) |
| | 20 (7 días) | 9,4 (24 h) | 38 (7 días) | 22 (7 días) | 56 (7 días) | 29 (7 días) |
| Ej. comp. B | 59 (24 h) | 12(24 h) | 135 (24 h) | 90 (24 h) | 28 (24 h) | 1,4 (24 h) |
| | 67 (72 h) | 19 (24 h) | 146 (72 h) | 94 (72 h) | 54 (72 h) | 1,7 (72 h) |
| | 71 (7 días) | 22 (24 h) | 152 (7 días) | 95 (7 días) | 84 (7 días) | 2,3 (7 días) |
| Ej. comp. A | 41 (24 h) | 13 (24 h) | 88 (24 h) | 70 (24 h) | 49 (24 h) | 6 (24 h) |
| | 44 (72 h) | 17 (72 h) | 95(72 h) | 71 (72 h) | 92 (72 h) | 10 (72 h) |

ES 2 655 695 T3

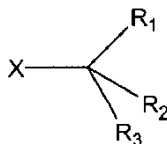
| Ej. | Gas | Avión | Xileno | Metanol | H ₂ SO ₄ | HCl |
|-------------|-------------|-------------|-------------|-------------|--------------------------------|-------------|
| | 45 (7 días) | 19 (7 días) | 99 (7 días) | 71 (7 días) | 98 (7 días) | 16 (7 días) |
| Ej. comp. C | 21,3 (24 h) | 4,7 (24 h) | 56 (24 h) | 42 (24 h) | 26 (24 h) | 14 (24 h) |
| | 28 (72 h) | 8,5 (72 h) | 41 (72 h) | 34 (72 h) | 54 (72 h) | 28 (72 h) |
| | 21 (7 días) | 11 (7 días) | 34 (7 días) | 23 (7 días) | 82 (7 días) | 34 (7 días) |

REIVINDICACIONES

1. Una composición polimérica que comprende:

un componente de isocianato, y

un componente de resina que comprende un compuesto orgánico que tiene la siguiente fórmula I:



Fórmula I

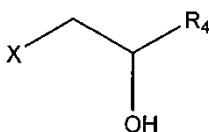
en la que R₁, R₂ y R₃ están seleccionados cada uno independientemente de un átomo de hidrógeno, un grupo alquilo que comprende de 1 a 20 átomos de carbono, un grupo arilo que comprende de 3 a 12 átomos de carbono, un grupo aralquilo que comprende de 3 a 12 átomos de carbono y combinaciones de los mismos, a condición de que haya al menos un grupo alquilo dentro de la fórmula I, y X es una amina policicloalifática unida por metileno, en la que el número de sustituyentes cicloalifáticos en la amina policicloalifática unida por metileno es mayor que 2 y

en la que el grupo -CR₁R₂R₃- está conectado a un átomo de nitrógeno de la amina primaria policicloalifática unida por metileno.

2. Una composición polimérica que comprende:

un componente de isocianato, y

un componente de resina que comprende un compuesto orgánico que tiene la siguiente fórmula II:



II

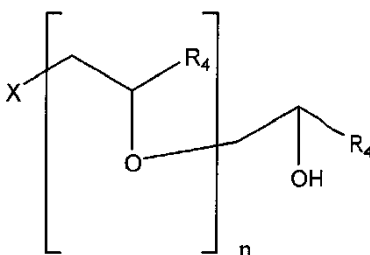
donde el sustituyente R₄ está seleccionado de un átomo de hidrógeno, un grupo alquilo que comprende de 1 a 20 átomos de carbono, un grupo arilo que comprende de 3 a 12 átomos de carbono, un grupo aralquilo que comprende de 3 a 12 átomos de carbono y combinaciones de los mismos, y X es una amina policicloalifática unida por metileno,

en la que el grupo -CH₂CHOHR₄- está conectado a un átomo de nitrógeno de la amina policicloalifática unida por metileno.

3. Una composición polimérica que comprende:

un componente de isocianato, y

un componente de resina que comprende un compuesto orgánico que tiene la siguiente fórmula III:



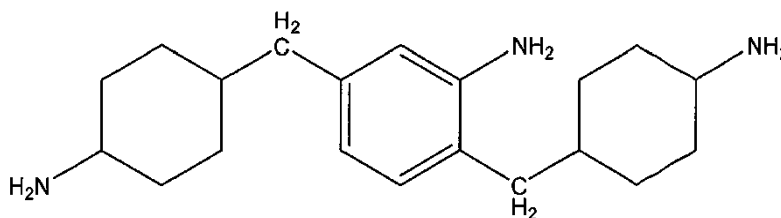
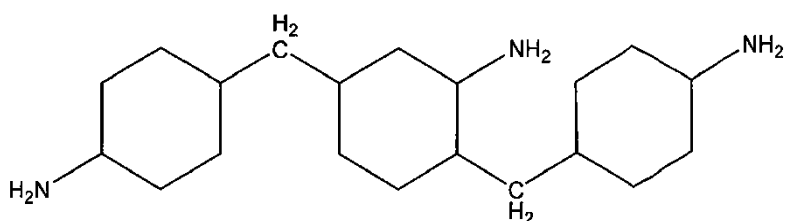
III

donde el sustituyente R₄ está seleccionado de un átomo de hidrógeno, un grupo alquilo que comprende de 1 a 20 átomos de carbono, un grupo arilo que comprende de 3 a 12 átomos de carbono, un grupo

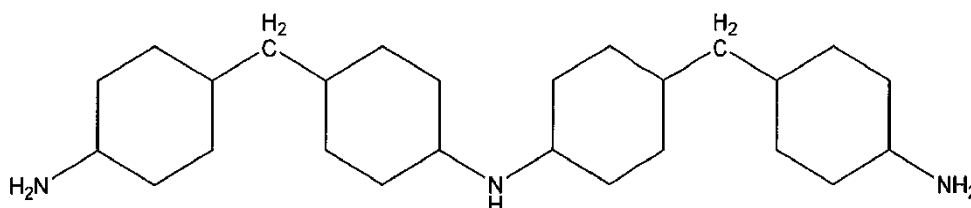
aralquilo que comprende de 3 a 12 átomos de carbono y combinaciones de los mismos, n indica un número que oscila de 1 a 3, y X es una amina policicloalifática unida por metileno

en la que el grupo $-\text{[CH}_2\text{CHR}_4\text{O]}_n\text{-CH}_2\text{CHOHR}_4\text{-}$ está conectado a un átomo de nitrógeno de la amina policicloalifática unida por metileno.

- 5 4. Una composición polimérica según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, en la que X es un resto derivado por deleción de al menos un hidrógeno de al menos un átomo de nitrógeno de al menos un compuesto seleccionado del grupo que consiste en:



10 y

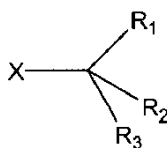


y combinaciones de los mismos.

5. Un método de preparación de una composición polimérica, comprendiendo el método:

proporcionar un componente de isocianato;

- 15 proporcionar un componente de resina que comprende un compuesto orgánico que tiene la siguiente fórmula I:



Fórmula I

20 donde R_1 , R_2 y R_3 están seleccionados cada uno independientemente de un átomo de hidrógeno, un grupo alquilo que comprende de 1 a 20 átomos de carbono, un grupo arilo que comprende de 3 a 12 átomos de carbono, un grupo aralquilo que comprende de 3 a 12 átomos de carbono y combinaciones de los mismos, a condición de que haya al menos un grupo alquilo dentro de la fórmula I, y X es una amina primaria policicloalifática unida por metileno, en la que el número de sustituyentes cicloalifáticos en la amina policicloalifática unida por metileno es mayor que 2 y

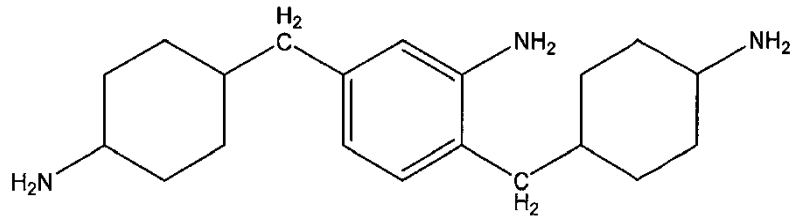
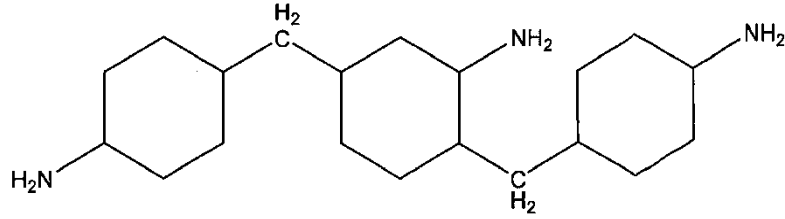
en la que el grupo $-\text{CR}_1\text{R}_2\text{R}_3\text{-}$ está conectado a un átomo de nitrógeno de la amina policicloalifática unida por metileno; y

- 25 mezclar la al menos una porción del componente de isocianato con al menos una porción del componente de resina en la que la al menos una porción del componente de resina reacciona con la al menos una porción del componente de isocianato para proporcionar la composición polimérica en la que la relación en volumen del

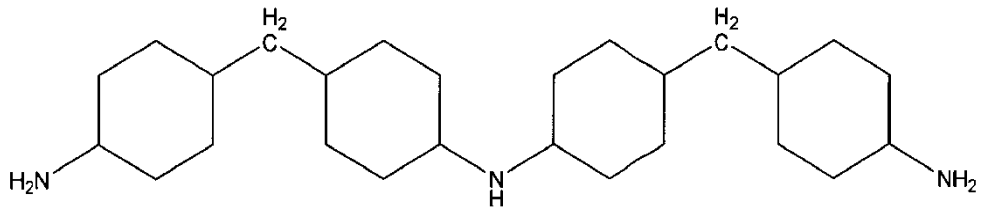
componente de isocianato con respecto al componente de resina en la composición polimérica es cualquier relación en el intervalo de 1,00:1,00 a 1,20:1,00.

6. Un método según la reivindicación 5, en el que X es un resto derivado por deleción de al menos un átomo de hidrógeno de al menos un átomo de nitrógeno de al menos un compuesto seleccionado del grupo que consiste en:

5



y



y combinaciones de los mismos.