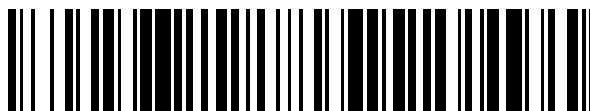


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 711 370**

51 Int. Cl.:

C09D 133/06 (2006.01)

C09D 133/14 (2006.01)

C09D 4/00 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **10.07.2014** **PCT/EP2014/064860**

87 Fecha y número de publicación internacional: **15.01.2015** **WO15004258**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **10.07.2014** **E 14739781 (4)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **21.11.2018** **EP 3019561**

54 Título: **Composición de revestimiento libre de radicales con propiedades de curado superficial mejoradas**

30 Prioridad:

11.07.2013 US 201361844900 P

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
03.05.2019

73 Titular/es:

ARKEMA FRANCE (100.0%)
420, rue d'Estienne d'Orves
92700 Colombes, FR

72 Inventor/es:

HORGAN, JAMES, P.;
BAILEY, MICHAEL, A. y
WLODYGA, RONALD, R.

74 Agente/Representante:

ELZABURU, S.L.P

ES 2 711 370 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín Europeo de Patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre Concesión de Patentes Europeas).

DESCRIPCIÓN

Composición de revestimiento libre de radicales con propiedades de curado superficial mejoradas

La presente invención se refiere a composiciones de revestimiento o sellantes a base de (met)acrilato curables con peróxido que comprenden dos partes, concretamente, parte (A) y parte (B). La Parte A comprende al menos un monómero de reticulación de doble funcionalidad que tiene al menos 2 grupos alilo y al menos 1 grupo (met)acrilato y la Parte B comprende un iniciador de peróxido orgánico. Las composiciones, que pueden estar libres de cera o de disolventes, son útiles como revestimientos protectores y/o sellantes para hormigón y otros sustratos.

Las composiciones de revestimiento de resina de (met)acrilato curadas con peróxido tienen una gran variedad de usos en la industria y se utilizan comúnmente como revestimientos y sellantes. Las composiciones de revestimiento se proporcionan convencionalmente como composiciones de dos componentes que se mezclan justo antes de su uso. En formulaciones típicas, la Parte A comprende los monómeros de (met)acrilato y la Parte B comprende un iniciador de peróxido. Los complejos metálicos secantes, como nftenato de cobalto u octoato de cobalto, a menudo se añaden a las composiciones como aceleradores de curado en estos sistemas. Los secantes de cobalto experimentan reacciones oxidativas que reducen la temperatura de descomposición del peróxido pero por sí solos no son suficientes para curar eficazmente el revestimiento en la superficie.

Las composiciones de revestimiento curadas con peróxido que contienen monómeros y oligómeros funcionales de (met)acrilato se conocen en la industria por no curar eficazmente al aire debido a la inhibición del oxígeno.

Numerosos intentos de desarrollar aditivos para permitir un curado eficaz al aire han dado como resultado materiales inestables al aire, inestables cuando se mezclan con un secante metálico, que tienen propiedades superficiales deficientes o que tienen viscosidades poco prácticas para su uso en un sistema de revestimiento libre de disolventes.

Las ceras de parafina y otras a menudo se añaden a estas composiciones de revestimientos para proporcionar una barrera de oxígeno formada por de la migración y la cristalización de las ceras en la superficie del revestimiento. Por ejemplo, los documentos JP 2007197598 y JP 08231655 describen sistemas de revestimiento de curado con peróxido que comprenden cera de parafina. La presencia de la cera, sin embargo, resta valor a las propiedades superficiales de la composición curada y disminuye la adhesión entre capas.

Los monómeros de reticulación tales como los derivados de éster alquílico de dicitopentenilo y dicitopenteniloxi son conocidos en la industria por ser buenos diluyentes reactivos y resinas aglutinantes que también promueven eficazmente el curado de la superficie en revestimientos a base de (met)acrilato curados con peróxido en presencia de secantes metálicos debido a su sensibilidad ante reacciones oxidativas. Sin embargo, estos monómeros también se conocen en la industria por ser volátiles y olorosos, lo que presenta problemas de seguridad y manejo.

También se sabe que otras resinas reticulables, como los derivados de alil éter, incluidos los derivados de polialilglicidil éter (PAGE), los derivados de éster alílico y los derivados de alil uretano promueven eficazmente el curado de la superficie en revestimientos a base de (met)acrilato curados con peróxido. Las resinas de menor peso molecular son buenos diluyentes reactivos, pero las resinas de mayor peso molecular, como los derivados PAGE y los polialil uretanos tienen una viscosidad demasiado alta para algunas aplicaciones de revestimiento como los sellantes de hormigón. Estos materiales también son sensibles al oxígeno y experimentan reacciones oxidativas en presencia de secantes metálicos para generar hidroperóxidos en la superficie del revestimiento. Por lo tanto, estos derivados de alil éter y PAGE presentan problemas de estabilidad del envasado si se envasan con el secante metálico en el componente de resina de una composición de revestimiento a base de (met)acrilato curada con peróxido de dos componentes. Para evitar los problemas de estabilidad, los formuladores de revestimientos normalmente tienen que envasar el material que promueve el curado de la superficie como un tercer componente o envasar el secante metálico como un tercer componente, algo que es indeseable. Se pueden añadir materiales susceptibles no aeróbicos volátiles, como las oximas, para bloquear las reacciones oxidativas del secante metálico en el recipiente y ampliar la estabilidad del envasado. Posteriormente, cuando el revestimiento se aplica a un sustrato, las oximas se volatilizan, pero también disminuyen la velocidad de curado en la superficie del revestimiento, lo que puede provocar defectos en el revestimiento y aumentar los tiempos libres de pegajosidad.

Las Patentes de EE.UU. N° 4.520.184 y 5.567.788 describen composiciones de revestimiento que contienen éteres y ésteres con funcionalidad alílica que incluyen derivados de PAGE que comprenden 20 grupos alilo por cadena, que contienen hidrógenos alílicos fácilmente extraídos que absorben oxígeno y generan radicales de hidroperóxido en la superficie de los revestimientos. Estos materiales se utilizan tanto como diluyentes reactivos como aditivos de curado de superficies en revestimientos a base de (met)acrilato curado con peróxido de dos componentes. Los éteres y ésteres con funcionalidad alilo causan problemas de formulación debido a su inestabilidad en presencia de aceleradores de curado por radicales libres, como secantes metálicos en el componente de resina, que requiere que el formulador o bien desarrolle un envase estabilizador complejo o bien que separe el acelerador. Cuando se añade al componente iniciador de peróxido de un sistema de dos componentes, la adición de los éteres y ésteres funcionales da como resultado una vida útil limitada.

La inhibición de oxígeno observada en revestimientos curados por radicales libres de peróxido a base de (met)acrilato de dos componentes que contienen éteres y ésteres con funcionalidad alilo presenta una diferencia en la cinética de

curado entre la insaturación alílica y la insaturación vinilo en las resinas de revestimiento a base de (met)acrilato. La velocidad de curado más lenta de la insaturación alilo en la superficie del revestimiento puede dar lugar a defectos de revestimiento como arrugas, cráteres y piel de naranja. Además, aunque los aditivos con funcionalidad alilo proporcionan un curado libre de pegajosidad, la superficie curada no presenta una buena resistencia al rayado/deterioro o al disolvente.

Se han intentado otros métodos para superar la inhibición de oxígeno, por ejemplo, la Patente de EE.UU. N° 5.164.127 describe el curado del revestimiento en una atmósfera inerte o la eliminación de oxígeno inyectando el revestimiento en un molde cerrado y el curado en el molde.

La Patente de EE.UU. N° 6.395.822 describe el uso de iniciadores de radicales libres a base de azonitrilo en lugar de iniciadores de peróxido, que no son sensibles a la inhibición de oxígeno. Los iniciadores de azonitrilo no pueden descomponerse a temperatura ambiente mediante aceleradores y deben curarse térmicamente.

La Patente de EE.UU. N° 6.835.759 describe el uso de un sistema doble de curado con peróxido fotoiniciador UV/térmico para eliminar las diferencias de velocidad de curado entre el curado de profundidad y el curado de superficie.

El documento GB 1474011 describe una composición de resina curable al aire que comprende una combinación de un oligómero que contiene un grupo acrililo o metacrililo y un doble enlace interno etilénico y un grupo acrililo y metacrililo que contiene oligómeros y un grupo alilo que no tiene enlace interno etilénico cuya composición se cura fácilmente al aire y se utiliza especialmente como una composición de revestimiento "sin disolvente".

El documento US 3.458.458 describe una nitrocelulosa modificada con vinilo para mejorar sus propiedades de formación de película, impregnando nitrocelulosa con un monómero de vinilo polimerizable sin afectar a la estructura de la nitrocelulosa. Más particularmente, el ejemplo 9 describe la polimerización de metacrilato de trimetilolpropano dialil éter en presencia de nitrocelulosa para obtener gránulos de nitrocelulosa con un contenido del 20 % de polimetacrilato de trimetilol propano éter, cuyo producto después de la disolución con dimetacrilato de trietilenglicol y de la polimerización, conduce a una película dura y brillante con resistencia al desgaste y al disolvente mejorada.

Otros métodos se han descrito en las Patentes de EE.UU. N° 4.263.372; 5.387.661; 5.721.326; 6.559.260, "Synthesis and Properties of Acrylate Functionalized Alkyds", N. Thanamongkolit, M. Soucek, Departamento de Ingeniería de Polímeros de la Universidad de Akron, Progress in Organic Coatings, Vol. 73, Número 4, abril de 2012, pp. 382-391; "Tung-based Reactive Diluents for Alkyd Systems: Film Properties", K. Wutticharoenwong, J. Dzickowski, M. Soucek, Departamento de Ingeniería de Polímeros de la Universidad de Akron, Progress in Organic Coatings, Vol. 73, Número, 4, abril de 2012, pp. 283-290 y "Synthesis of Tung Oil-based Reactive Diluents", K. Wutticharoenwong, M. Soucek, Departamento de Ingeniería de Polímeros de la Universidad de Akron, Progress in Organic Coatings, Vol. 295, 2010, pp. 1097-1106.

Existe una necesidad en la industria de aditivos que puedan evitar los problemas causados por la inhibición del oxígeno sin algunas o todas las deficiencias identificadas anteriormente. Es deseable el desarrollo de un reticulante de baja viscosidad y poco olor que permita que las composiciones de revestimiento de resina de (met)acrilato curadas con peróxido, sin disolventes, de dos componentes, curen eficazmente en presencia de oxígeno a temperaturas ambientales y elevadas y exhiban buenas propiedades superficiales.

La presente invención se refiere a una composición que comprende un monómero de reticulación y al menos un monómero de (met)acrilato, en donde dicho monómero de reticulación es un monómero de doble funcionalidad que comprende al menos 2 grupos alilo, preferiblemente de 2 a 10, más preferiblemente de 2 a 6, incluso más preferiblemente de 2 a 4 grupos alilo y al menos 1 grupo (met)acrilato, preferiblemente de 1 a 5, más preferiblemente de 1 a 3 grupos (met)acrilato en donde dicho monómero de reticulación tiene un peso molecular menos de aproximadamente 400 daltons y dicha composición no comprende un disolvente.

La presente invención está dirigida a composiciones de monómeros u oligómeros reticulables con funcionalidad doble alilo y (met)acrilato de baja viscosidad, bajo olor (es decir, mayor que o igual a dos grupos alilo y mayor que o igual a un grupo (met)acrilato) que se pueden añadir a las composiciones de revestimiento a base de (met)acrilato curadas con peróxido orgánico para favorecer y/o mejorar el curado de la superficie y las propiedades de superficie en presencia de aire. Los inventores han descubierto que la adición de monómero de dialil (met)acrilato a las composiciones curables de revestimiento y/o de sellante de ejemplo elimina la necesidad de añadir cera de parafina a la composición para superar el efecto de la inhibición de oxígeno. La adición de cera se considera indeseable porque reduce el brillo. Por lo tanto, de acuerdo con al menos una realización, la composición curable de dos componentes está esencialmente libre o libre de ceras, como, por ejemplo, cera de parafina. Además, las composiciones de la presente invención son menos volátiles y menos olorosas que las composiciones conocidas que contienen derivados de éster alquílico de dicitopentenilo.

Otro aspecto de la invención es que las composiciones de monómero u oligómero se pueden añadir a la Parte A de la composición curable de radicales libres (peróxido) de dos componentes, que puede ser una composición de revestimiento o sellante, en presencia de un secante metálico de cobalto, un acelerador de la descomposición del peróxido, y el envase mantendrá la estabilidad durante el almacenamiento, eliminando así el requisito o la necesidad

de un sistema de tres componentes.

Otro aspecto de la invención es que las composiciones de la invención están libres de disolventes, incluido el contenido orgánico volátil o el contenido de disolvente "COV".

La presente invención también se refiere a composiciones de curado con peróxido de dos componentes que son útiles para el revestimiento, sellado y reparación de hormigón, revestimiento de gel y resinas laminadoras para materiales compuestos fibrosos, revestimientos decorativos y protectores para hormigón, madera, plástico y metal, revestimientos de conformación y encapsulantes. Cuando se usan como revestimiento, las composiciones de la invención reducen o eliminan los defectos del revestimiento de la superficie y/o mejoran la dureza de la superficie del revestimiento y la resistencia al rayado/desgaste. Las composiciones de la técnica anterior proporcionan un curado rápido por debajo de la superficie y un curado lento de la superficie, lo cual da como resultado arrugas, piel de naranja y cráteres no deseados. Las composiciones de la presente invención, sin embargo, proporcionan una superficie uniforme y un curado por debajo de la superficie incluso sin la presencia de estabilizantes adicionales como las oximas.

Un aspecto de la presente descripción se refiere a un monómero de reticulación para uso en composiciones a base de (met)acrilato de curado con peróxido.

Como se usa en la presente memoria, "(met)acrilato" es un término colectivo para los acrilatos α , β -insaturados que incluyen ésteres del ácido acrílico (por ejemplo, resinas de alquil acrilato) y ésteres del ácido metacrílico (por ejemplo, resinas de metacrilato de alquilo).

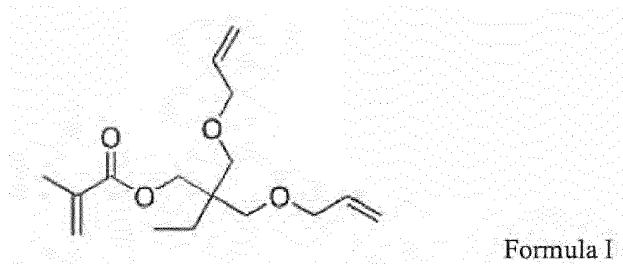
En al menos una realización, el monómero de reticulación es un monómero de doble funcionalidad que comprende ambos grupos funcionales alilo y (met)acrilato. El monómero de reticulación de doble funcionalidad de acuerdo con al menos una realización comprende al menos dos grupos funcionales alilo, preferiblemente de 2 a 10, más preferiblemente de 2 a 6, incluso más preferiblemente de 2 a 4 grupos alilo y al menos un grupo funcional (met)acrilato, preferiblemente de 1 a 5 y más preferiblemente de 1 a 3 grupos (met)acrilato.

Como se usa en la presente memoria, "grupo alilo" se refiere a un grupo $-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}_2$ o $-\text{CHR}-\text{CR}'=\text{CR}''\text{R}'''$, en donde R, R', R'' y R''', que pueden ser iguales o diferentes, se seleccionan entre un átomo de hidrógeno o un grupo alquilo sustituido o no sustituido que tiene de 1 a 4 átomos de carbono. El grupo alilo comprende al menos un hidrógeno alílico.

El monómero de reticulación puede comprender, por ejemplo, de 2 a 10 grupos alilo, como de 2 a 6 grupos alilo o de 2 a 4 grupos alilo. En al menos una realización, el monómero de reticulación comprende 2 grupos alilo.

El monómero de reticulación puede comprender uno o más grupos (met)acrilato, como, por ejemplo, de 1 a 5 grupos (met)acrilato, o de 1 a 3 grupos (met)acrilato. En al menos una realización, el monómero de reticulación contiene un solo grupo (met)acrilato. De acuerdo con una realización particular, el monómero de reticulación comprende al menos 2 grupos alilo y al menos 2 grupos (met)acrilato.

En al menos una realización, el monómero de reticulación comprende 2 grupos funcionales alilo y 1 grupo (met)acrilato. Un monómero de reticulación de ejemplo es (met)acrilato de dialil trimetilolpropano éter, como se muestra en la Fórmula I (por ejemplo, CAS n° 20241-99-0).



El monómero de reticulación de doble funcionalidad puede comprender al menos dos grupos alilo y al menos un grupo (met)acrilato conectados a través de un grupo de enlace elegido entre grupos alquilo ramificados y no ramificados, que pueden comprender opcionalmente al menos una sustitución de heteroátomo. En al menos una realización, el grupo de enlace comprende de 2 a 20 átomos de carbono, como, por ejemplo, de 2 a 10 átomos de carbono, o de 3 a 7 átomos de carbono. En otra realización, el monómero de reticulación usado en las composiciones a base de (met)acrilato de curado con peróxido de la invención, puede ser un polialil glicidil éter de un poliol seleccionado del grupo que consiste en trimetilolpropano (TMP), pentaeritritol (PET), ditrimetilolpropano (diTMP), dipentaeritritol (diPET), los polioles alcoxilados correspondientes, o mezclas de los mismos.

La composición que comprende dicho monómero de reticulación y dicho monómero de (met)acrilato puede comprender además un oligómero de (met)acrilato de uretano. Puede comprender además un éster vinílico.

En al menos una realización, el monómero de reticulación de doble funcionalidad que comprende al menos dos grupos

alilo y al menos un grupo (met)acrilato tiene un peso molecular menos de aproximadamente 350 daltons, más preferiblemente menos de aproximadamente 300 daltons. El peso molecular se puede calcular a partir de la fórmula química detallada y los pesos atómicos de los átomos involucrados de C, H, O u otros.

Otro aspecto de la presente descripción se refiere a una composición que comprende un monómero de reticulación y al menos un monómero de (met)acrilato.

En al menos una realización, la composición comprende un monómero de reticulación de doble funcionalidad, que comprende al menos 2 grupos alilo y al menos 1 grupo (met)acrilato, y al menos un monómero de (met)acrilato. En al menos una realización, el monómero de reticulación comprende (met)acrilato de dialil trimetilolpropano éter. El monómero de (met)acrilato se puede seleccionar de los conocidos en la técnica. Un experto habitual en la técnica reconocerá que el monómero de (met)acrilato puede elegirse basándose en las propiedades deseadas de la composición curada.

Los monómeros de (met)acrilato pueden incluir, pero no se limitan a, dimetacrilato de polietilenglicol (200), trimetacrilato de trimetilolpropano, dimetacrilato de bisfenol A etoxilado, dimetacrilato de triclododecanodiol, monometacrilatos de metoxipolietilenglicol, metacrilato de etoxitriglicol, metacrilato de isobornilo, metacrilato de isodecilo, metacrilato de laurilo, metacrilato de tridecilo, metacrilato de estearilo, metacrilato de tetrahidrafurfurilo, metacrilato de nonilfenol etoxilado, dimetacrilato de etilenglicol, dimetacrilato de dietilenglicol, dimetacrilato de trietilenglicol, dimetacrilato de tetraetilenglicol, dimetacrilato de polietilenglicol, dimetacrilato de polipropilenglicol, dimetacrilato de 1,3-butilenglicol, dimetacrilato de neopentilglicol, dimetacrilato de 1,6-hexanodiol, dimetacrilato de 1,12-dodecanodiol, dimetacrilato de bisfenol A etoxilado (todos disponibles en Sartomer USA, LLC) y mezclas de los mismos.

En al menos una realización, el monómero de (met)acrilato tiene una funcionalidad de (met)acrilato mayor que 2.

La composición puede comprender otros monómeros u oligómeros además del al menos un monómero de (met)acrilato. Por ejemplo, la composición puede comprender un éster vinílico como éster vinílico de bisfenol A, oligómeros de acrilato de glicidil éter preparados a partir de fenil glicidil éter, o-cresil éter, C₁₂-C₁₄ glicidil éter, oligómeros de epoxi acrilato de diglicidilo preparados a partir de bisfenol A diglicidil éter, bisfenol F diglicidil éter, 1,4 butanodiol diglicidil éter, trimetilolpropano triglicidil éter, oligómeros de epoxi acrilato preparados a partir de ácidos grasos epoxidizados, oligómeros aromáticos de acrilato de uretano, oligómeros alifáticos de acrilato de uretano, oligómeros de poliéster acrilato, oligómeros acrílicos de acrilato, (todos disponibles en Sartomer USA, LLC), y mezclas de los mismos. Otros monómeros incluyen, por ejemplo, oligómeros de alil uretano, tales como los descritos en la Patente de EE.UU. N° 6.559.260.

De acuerdo con al menos una realización, la composición puede comprender además un complejo metálico secante (o un secante metálico), como, por ejemplo, naftenato de cobalto u octoato de cobalto.

En al menos una realización, la composición no comprende un disolvente, lo que significa que está libre o sustancialmente libre de disolventes. La composición puede consistir en, o consistir esencialmente en, un monómero de reticulación y al menos un monómero de (met)acrilato. Como se usa en la presente memoria, el término "que consiste esencialmente en" excluye disolventes, que no forman parte de la composición curada. Dicha composición no comprende disolvente añadido y no hay disolvente en ninguno de los componentes.

En al menos una realización, dicha composición de la invención no comprende, y está libre de, o sustancialmente libre de estireno. El estireno es típicamente un ingrediente reactivo.

Dicha composición puede comprender adicionalmente además un complejo metálico secante como acelerador para la iniciación (descomposición) de peróxido y/o un estabilizador de radicales libres, como 1,4-pentanodiona. Dicho complejo metálico secante es una sal metálica de ácidos orgánicos y dichos secantes adecuados pueden seleccionarse del grupo que consiste en naftenato de cobalto, octoato de cobalto, naftenato de vanadio, octoato de vanadio, naftenato de manganeso u octoato de manganeso, preferiblemente naftenato de cobalto u octoato de cobalto.

De acuerdo con una realización particular, dicho monómero de (met)acrilato de dicha composición, tiene una funcionalidad de (met)acrilato mayor que 2. Dicha composición de la invención también puede comprender además un oligómero de tetraalil uretano.

De acuerdo con al menos una realización, la composición puede comprender además un pigmento, como, por ejemplo, dióxido de titanio. La composición puede comprender además otros aditivos, que incluyen, por ejemplo, adyuvantes de dispersión, cargas, agentes de nivelación y/o promotores de adhesión.

Un aspecto adicional de la presente descripción se refiere a una composición de curado con peróxido de dos componentes o curable con peróxido. La Parte A de la composición de dos componentes puede comprender al menos una composición como se definió anteriormente, lo que significa que comprende un monómero de reticulación y al menos un monómero de (met)acrilato como se definió anteriormente, y la Parte B puede comprender un iniciador de peróxido orgánico.

En al menos una realización, la Parte A comprende un monómero de reticulación de doble funcionalidad de acuerdo con diversas realizaciones de la presente descripción. De acuerdo con al menos una realización, el monómero de reticulación comprende al menos 2 grupos alilo y al menos 1 grupo (met)acrilato, como, por ejemplo, metacrilato de dialil trimetilolpropano éter.

5 La parte A puede comprender al menos un monómero de (met)acrilato y opcionalmente, al menos un monómero adicional. Por ejemplo, la Parte A puede comprender un monómero de (met)acrilato y un monómero de éster vinílico.

De acuerdo con al menos una realización, la Parte A puede comprender un secante metálico como acelerador para la iniciación de peróxido y/o un estabilizador de radicales libres, como 1,4 pentanodiona. Los secantes metálicos de ejemplo son sales metálicas de ácidos orgánicos que incluyen naftenato de cobalto y octoato de cobalto, naftenato de 10 vanadio y octoato de vanadio, naftenato de manganeso y octoato de manganeso.

La invención está dirigida a composiciones de revestimiento curables por radicales libres de dos componentes. En dicha composición, el término "radical libre" significa que la composición se cura mediante un mecanismo de radical libre iniciado por peróxido orgánico. En al menos una realización, la Parte B de la composición de dos componentes comprende un iniciador de peróxido. Los ejemplos no limitantes de iniciadores de peróxido incluyen hidroperóxidos de cumeno LUPEROX® CU80 (disponibles en Arkema, Inc.), peróxido de metiletilcetona, peroxibenzoato de butilo terciario, monoperoxicarbonato de 00-(t-amilo) 0-(2-etilhexilo), monoperoxicarbonato de 00-(t-butilo) 0-(2-etilhexilo), todos disponibles en Arkema Inc. y similares.

De acuerdo con al menos una realización, la Parte A o la Parte B pueden comprender componentes adicionales, tales como, por ejemplo, otros monómeros, como monómeros u oligómeros de alil uretano. En particular, la parte A y/o B 20 pueden comprender un oligómero de tetraalil uretano.

En al menos una realización, la composición de dos componentes está libre de disolventes. De acuerdo con al menos una realización, la Parte A y la Parte B de la composición de dos componentes no comprenden un disolvente o COV (Compuestos Orgánicos Volátiles). Como se usa en la presente memoria, los disolventes excluidos también incluyen, por ejemplo, disolventes que tienen compuestos orgánicos volátiles (COV). Por lo tanto, en al menos una realización, 25 la composición de la invención contiene sustancialmente cero, o en algunos casos 0 % COV.

La parte A y la parte B de la composición de dos componentes se pueden mantener separadas una de otra hasta que la composición esté lista para ser utilizada.

La composición de dos componentes, cuando se mezcla, puede tener una viscosidad a 25 °C menos de aproximadamente 35 mPa.s (cP) usando un viscosímetro Brookfield DV-III RVT, como por ejemplo, menos de aproximadamente 30 mPa.s (cP), menos de aproximadamente 25 mPa.s (cP), o menos de aproximadamente 20 mPa.s (cP). La viscosidad se mide de acuerdo con la norma ASTM D1243.

En al menos una realización, la composición de dos componentes tiene un tiempo de gelificación menos de aproximadamente 1 hora a 25 ° C, medida en base a una muestra de 25 g que utiliza un Medidor de Gel Sunshine, como por ejemplo, menos de aproximadamente 45 minutos, menos de aproximadamente 30 minutos, menos de aproximadamente 25 minutos, menos de aproximadamente 20 minutos o menos de aproximadamente 15 minutos. En al menos una realización, la composición de dos componentes tiene un tiempo de gelificación que varía de aproximadamente 10 a 30 minutos, como, de aproximadamente 15 a 25 minutos. El tiempo de gelificación se mide de acuerdo con la norma ASTM D7029-09.

En al menos una realización, la composición de dos componentes cura sin pegajosidad en menos de aproximadamente 24 horas cuando se mide usando la punta del dedo enguantada, preferiblemente menos de 18, más preferiblemente menos de aproximadamente 16, incluso más preferiblemente menos de 12 horas, e incluso más preferiblemente menos de 10 horas.

En al menos una realización, un método para formar un revestimiento comprende mezclar la Parte A y la Parte B de la composición de dos componentes y curar la composición.

45 Otro objeto de la invención se refiere al uso de dichas composiciones para revestimientos de hormigón en particular para revestimientos decorativos o protectores, para sellado y reparación de hormigón, para revestimientos de gel y resinas de laminado en materiales compuestos fibrosos, o para revestimientos decorativos o protectores para madera, plástico, metal o para revestimientos de conformación y encapsulantes. Más particularmente, dicho uso es para uso en composiciones curables con peróxido.

50 Las composiciones de acuerdo con la presente descripción se pueden usar en revestimientos o sellantes o como revestimientos o sellantes, por ejemplo, como sellantes para hormigón, para reparación de hormigón y metales. El término "revestimiento" como se usa en la presente memoria incluye revestimientos de pinturas, barnices, tintas y/o de gel. Por ejemplo, las composiciones de acuerdo con la presente descripción también se pueden usar como revestimientos de gel para materiales compuestos fibrosos.

55 La presente invención también se refiere a una composición curable de revestimiento y a una composición curable

sellante que comprende dicha composición como se define anteriormente de acuerdo con la invención.

Finalmente, la invención cubre el producto final reticulado resultante del curado de dicha al menos una composición de la invención. En particular, dichos productos se seleccionan entre un revestimiento o un sellante.

Las realizaciones y ejemplos descritos en la presente memoria no pretenden limitar el alcance de la invención de ninguna manera.

Ejemplos

Los siguientes ejemplos muestran composiciones de revestimiento de curado con peróxido de dos componentes de acuerdo con diversas realizaciones de la descripción. Las viscosidades se midieron utilizando un viscosímetro Brookfield DV-III RVT de acuerdo con la norma ASTM D1243. Los tiempos de gelificación se midieron en muestras de 25 g utilizando un Medidor de Gel Sunshine de acuerdo con la norma ASTM D7029. Se vertieron las cantidades especificadas de formulación en bandejas de pesaje de aluminio para medir la dureza Shore D siguiendo la norma ASTM D2249 y el curado de la superficie sin pegajosidad con la punta de los dedos enguantada. Los paneles de prueba de revestimiento se prepararon utilizando una barra de arrastre enrollada con alambre diseñada para reducir el espesor de revestimiento especificado. El tiempo de curado libre de pegajosidad para estas muestras se midió usando un Registrador de Tiempo Seco Byk-Gardner de acuerdo con la norma ASTM D5895-13. La dureza de lápiz para estos revestimientos se midió siguiendo la norma ASTM D3363. Se midió el brillo a 60 grados utilizando un Brillómetro Byk-Gardner siguiendo la norma ASTM D523. La resistencia al disolvente se midió mediante el método de frotación doble MEK siguiendo la norma ASTM D4752.

Ejemplo 1 y Ejemplo Comparativo 2

Se prepararon composiciones de revestimiento de curado con peróxido de dos componentes a base de monómeros de metacrilato de acuerdo con la Tabla 1. Los componentes de la Parte A se mezclaron juntos en el orden en el que se enumeran usando cizallamiento ligero hasta homogeneidad. Se añadió el promotor de curado de superficie de metacrilato de dialil trimetilol propano éter de la presente invención al 17 % en peso a la Parte A de la composición en el Ejemplo 1. En el Ejemplo Comparativo 2, el metacrilato de dicitropentenilo como un promotor de curado de superficie. La Parte B se preparó calentando primero el oligómero de tetraalil uretano a 40 °C en un horno de aire forzado y después añadiéndolo lentamente al iniciador de hidroperóxido de cumeno y mezclando con cizallamiento ligero hasta que sea homogéneo. La parte A y la parte B se mezclaron después con cizallamiento ligero hasta homogeneidad.

Tabla 1

	Ejemplo 1	Ejemplo comparativo 2
<u>Parte A</u>		
SR210A Dimetacrilato de polietilenglicol (200)	40	40
SR350 Trimetacrilato de trimetilolpropano	25	25
SR535 Metacrilato de dicitropentenilo	--	17
Metacrilato de dialil trimetilolpropano éter	17	--
Octoato de cobalto al 6 %	1,0	1,0
<u>Parte B</u>		
LUPEROX® CU80 Hidroperóxido de cumeno	2,0	2,0
CN9101 Oligómero de tetraalil uretano	15,0	15,0
<u>Propiedades</u>		
Viscosidad a 25 °C en mPa.s (cP)	17,0	17,5
Tiempo de gelificación, 50 g a 25 °C (minutos)	18,0	21,0
Tiempo de curado libre de pegajosidad, 508 µm (20 mil) a 25 °C (h)	10,0	18,0

La composición del Ejemplo 1 que contiene el reticulante de metacrilato de dialilo muestra una viscosidad de aplicación aceptable (<25 mPa.s o cP), tiempo de gelificación aceptable (15-25 minutos) y alta dureza.

Ejemplo 3 y Ejemplo Comparativo 4

Se prepararon composiciones de revestimiento de curado con peróxido térmico de dos componentes a base de resina de éster vinílico que son útiles como revestimientos de gel para materiales compuestos fibrosos de acuerdo con la Tabla 2. La Parte A se preparó calentando primero la resina de éster vinílico PRO10364 a 50 °C en un horno de aire forzado. Después se añadió la resina de éster vinílico a 3 moles de dimetacrilato de óxido de etileno bisfenol A SR349 y después se añadieron el dimetacrilato de etilenglicol SR206 (Ejemplo comparativo 4) y el promotor de curado de superficie de metacrilato de dialilo (Ejemplo 3) de la presente invención, respectivamente. Después se añadieron 1,0 pbw de 2-etilhexanoato de cobalto al 6 % y 0,05 pbw de dimetil-p-toluidina (DMPT) a cada Parte A y se mezclaron con cizallamiento ligero hasta obtener una mezcla homogénea. La parte B se preparó mezclando hidroperóxido de cumeno y peroxicarbonato de t-amil etilhexilo agitando con una varilla de vidrio a mano hasta que sea homogénea.

La composición del Ejemplo 3 que contiene el reticulamiento de metacrilato de dialilo presenta una buena viscosidad de aplicación y un tiempo de gelificación aceptable (15 a 25 minutos). Sin embargo, también mostró un mejor tiempo de curado libre de pegajosidad sobre la formulación diluida con dimetacrilato.

Tabla 2

	Ejemplo 3	Ejemplo comparativo 4
<u>Parte A</u>		
Resina de éster vinílico de Bisfenol A	40,0	40,0
SR349 Dimetacrilato de bisfenol A 3EO	28,0	28,0
SR206 Dimetacrilato de etilenglicol	--	32,0
Metacrilato de dialil trimetilolpropano éter	32,0	--
Octoato de cobalto al 6 %	1,0	1,0
2,4-Pentanodiona	0,4	0,4
<u>Parte B</u>		
LUPEROX® CU80 Hidroperóxido de cumeno	3,2	3,2
LUPEROX® TAEC	0,8	0,8
<u>Propiedades</u>		
Viscosidad a 25 °C en mPa.s (cP)	350	270
Tiempo de gelificación, 50 g a 25 °C (minutos)	20	15
Tiempo de curado libre de pegajosidad, 508 µm (20 mil) a 25 °C (hrs)	15	>24

Ejemplo 5

Se preparó de acuerdo con la Tabla 3 una composición de revestimiento de curado con peróxido de dos componentes a base de un oligómero de metacrilato de uretano que es útil como un acabado blanco para hormigón o metal. La Parte A se preparó dispersando primero pigmento de TiO₂ en el oligómero de dimetacrilato de uretano usando AntiTerra U como un pigmento dispersante con un mezclador Dispermat de alta velocidad. La formulación se dejó después con el monómero de dimetacrilato SR834 y el monómero de metacrilato de dialilo. Después se añadieron 0,3 pbw de 2-etilhexanoato de cobalto al 6 % y 0,1 pbw de diMPT y se mezclaron con cizallamiento ligero hasta que la mezcla fue homogénea. La Parte B se preparó calentando primero el tetraalil uretano a 40 °C en un horno de aire forzado y añadiéndolo después lentamente al hidroperóxido de cumeno y los iniciadores de peroxicarbonato de terc-amil etilhexilo y se mezcló con cizallamiento ligero hasta que la mezcla fue homogénea. Después, la parte A y la parte

B se mezclaron conjuntamente con cizallamiento ligero hasta que la mezcla fue homogénea.

La composición del Ejemplo 5 que contiene reticulante de monómero de metacrilato de dialilo muestra una buena viscosidad de aplicación, un tiempo de gelificación aceptable (25-30 minutos) y se cura sin pegajosidad en 24 horas.

Tabla 3

	Ejemplo 5
<u>Parte A</u>	
Parte molida	
CN1963 Dimetacrilato de uretano alifático	53,00
Dióxido de titanio Ti-Pure R960	13,00
Ayuda de dispersión de pigmento AntiTerra U	1,00
Porción de reposo	
SR834 Dimetacrilato de triciclododecanodiol	9,00
Metacrilato de dialil trimetilolpropano éter	15,00
Octoato De Cobalto al 6 %	0,30
Dimetil-p-toluidina	0,10
<u>Parte B</u>	
LUPEROX® CU80 Hidroperóxido de cumeno	1,25
LUPEROX® TAEC	0,50
Oligómero de tetraalil uretano CN9101	10,00
<u>Propiedades</u>	
Viscosidad a 25 °C en mPa.s (cP)	3930
Tiempo de gelificación, 50 g a 25 °C (minutos)	28
Tiempo de curado libre de pegajosidad, 508 µm (20 mil) a 25 °C (hrs)	24
brillo a 60°	90,0
Dureza del lápiz	3H

REIVINDICACIONES

1. Una composición que comprende un monómero de reticulación y al menos un monómero de (met)acrilato, en donde dicho monómero de reticulación es un monómero de doble funcionalidad que comprende al menos 2 grupos alilo, preferiblemente de 2 a 10, más preferiblemente de 2 a 6, incluso más preferiblemente de 2 a 4 grupos alilo y al menos 1 grupo (met)acrilato, preferiblemente de 1 a 5, más preferiblemente de 1 a 3 grupos (met)acrilato, en donde dicho monómero de reticulación tiene un peso molecular menos de 400 daltons y dicha composición no comprende un disolvente.
2. La composición de la reivindicación 1, en donde dicho monómero de reticulación comprende al menos 2 grupos alilo y al menos 2 grupos (met)acrilato.
3. La composición de la reivindicación 1 o 2, en donde dicho monómero de reticulación se prepara a partir de un polialil glicidil éter de un poliol seleccionado del grupo que consiste en trimetilolpropano, pentaeritritol (PET), ditrimetilolpropano (diTMP), dipentaeritritol (diPET), los polioles alcoxilados correspondientes o mezclas de los mismos.
4. La composición de una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, en donde el monómero de reticulación es (met)acrilato de dialil trimetilolpropano éter.
5. La composición de una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, en donde comprende además un oligómero de (met)acrilato de uretano.
6. La composición de una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, en donde comprende además un éster vinílico.
7. La composición de una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, en donde el monómero de reticulación tiene un peso molecular menos de 350 daltons, más preferiblemente menos de 300 daltons.
8. La composición de una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, en donde comprende además un complejo metálico secante.
9. La composición de la reivindicación 8, en donde dicho complejo metálico secante se selecciona del grupo que consiste en naftenato de cobalto, octoato de cobalto, naftenato de vanadio, octoato de vanadio, naftenato de manganeso u octoato de manganeso, preferiblemente naftenato de cobalto u octoato de cobalto.
10. La composición de una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9, en donde dicho al menos un monómero de (met)acrilato tiene una funcionalidad de (met)acrilato mayor que 2.
11. La composición de una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 10, en donde comprende además un oligómero de tetraalil uretano.
12. La composición de una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 11, en donde comprende además un pigmento.
13. La composición de una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 12, en donde no comprende estireno.
14. Una composición curable por radicales libres de dos componentes que comprende la Parte A y la Parte B, en donde la Parte A comprende al menos una composición como se define de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 13 y en donde la Parte B comprende un iniciador de peróxido orgánico.
15. Una composición curable por radicales libres de dos componentes de acuerdo con la reivindicación 14, en donde dicha parte A o/y dicha parte B comprende además un oligómero de tetraalil uretano.
16. Uso de una composición como se define en una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 13 o de una composición de dos componentes como se define de acuerdo con las reivindicaciones 14 y 15 para revestimiento de hormigón en particular para revestimientos decorativos o protectores, para sellado y reparación de hormigón, para revestimientos de gel y resinas de laminación en materiales compuestos fibrosos, o para revestimientos decorativos o protectores para madera, plástico, metal o para revestimientos de conformación y para encapsulantes.
17. Uso de acuerdo con la reivindicación 16, en donde es para composiciones curables con peróxido.
18. Una composición curable de revestimiento, en donde comprende al menos una composición como se define de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 13 o al menos una composición de dos componentes como se define de acuerdo con las reivindicaciones 14 o 15.
19. Una composición curable sellante, en donde comprende al menos una composición como se define de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 13 o al menos una composición de dos componentes como se define de acuerdo con las reivindicaciones 14 o 15.
20. Un producto reticulado (curado), en donde resulta del curado de al menos una composición como se define de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 13 o al menos una composición de dos componentes como se define de acuerdo con las reivindicaciones 14 o 15.

21. El producto reticulado de la reivindicación 20, en donde se selecciona de un revestimiento o un sellante.