

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 747 965**

51 Int. Cl.:

| | | | |
|--------------------|-----------|--------------------|-----------|
| C09D 175/04 | (2006.01) | C09D 175/02 | (2006.01) |
| C08G 18/79 | (2006.01) | C09D 183/14 | (2006.01) |
| C08G 18/61 | (2006.01) | C09D 5/30 | (2006.01) |
| C08G 18/80 | (2006.01) | | |
| C08G 18/83 | (2006.01) | | |
| C08G 18/28 | (2006.01) | | |
| C08G 18/32 | (2006.01) | | |
| C08G 18/42 | (2006.01) | | |
| C08G 77/26 | (2006.01) | | |
| C08G 18/38 | (2006.01) | | |

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **04.09.2015 PCT/US2015/048478**
- 87 Fecha y número de publicación internacional: **28.04.2016 WO16064481**
- 96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **04.09.2015 E 15852973 (5)**
- 97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **19.06.2019 EP 3209739**

54 Título: **Recubrimientos a base de siloxano de dos componentes que contienen polímeros con enlaces de urea y alcoxisilanos terminales**

30 Prioridad:
22.10.2014 US 201462067052 P

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
12.03.2020

73 Titular/es:
**THE GOVERNMENT OF THE UNITED STATES OF AMERICA AS REPRESENTED BY THE SECRETARY OF THE NAVY (100.0%)
Office of Naval Research, 875 North Randolph Street, Suite 1425
Arlington, Virginia 22203 , US**

72 Inventor/es:
IEZZI, ERICK B.

74 Agente/Representante:
GARCÍA GONZÁLEZ, Sergio

ES 2 747 965 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

Recubrimientos a base de siloxano de dos componentes que contienen polímeros con enlaces de urea y alcoxisilanos terminales

5

Campo técnico

En general, la presente divulgación está relacionada con recubrimientos a base de siloxano de dos componentes.

10

Descripción de la técnica relacionada

Los recubrimientos finales de poliuretano son la tecnología actual utilizada para proporcionar camuflaje protector, estabilidad del color exterior a los rayos UV/luz solar, resistencia a agentes químicos, resistencia a hidrocarburos y químicos, flexibilidad, resistencia a la corrosión de primera línea y una serie de otras propiedades para una variedad de objetos de naturaleza militar. La mayoría de los recubrimientos finales de poliuretano utilizados por los militares están calificados para MIL-DTL-53039E (Recubrimiento, Poliuretano Alifático, Componente Único, Resistente a Agentes Químicos), MIL-DTL-64159B (Recubrimiento de Camuflaje, Poliuretano Alifático Dispersable en Agua, Resistente a Agentes Químicos), o MIL-PRF-85285E (Recubrimiento, Poliuretano, Equipo para Aeronaves y de Soporte). Desafortunadamente, estos recubrimientos de poliuretano contienen materiales tóxicos a base de isocianato que pueden causar serios problemas de salud tanto para los aplicadores de recubrimiento como para el medio ambiente, y el desarrollo de tecnologías de recubrimiento que no son tóxicas y proporcionan un rendimiento equivalente o mayor (es decir, propiedades funcionales y durabilidad en exteriores) que los recubrimientos de poliuretano son muy deseados por todas las ramas de la milicia.

15

Un isocianato es un grupo funcional altamente reactivo que reacciona con una molécula hidroxilo-funcional para formar un enlace carbamato (también conocido como "uretano"). Cuando se forman varios enlaces de uretano, como en el caso de un recubrimiento, el material resultante se denomina poliuretano. Los isocianatos pueden reaccionar fácilmente para formar poliuretanos a temperatura ambiente, aunque el uso de un catalizador o calor se puede utilizar para aumentar la velocidad de reacción. Los isocianatos pueden formar poliuretanos utilizando un sistema de dos componentes (2K), que requiere mezclar el componente isocianato- e hidroxilo-funcional antes de la aplicación, o un sistema de un solo componente (1K), en el que los polímeros basados en isocianato reaccionan con la humedad para formar ácidos carbámicos, que luego se descarboxilan en aminas primarias y posteriormente reaccionan con los isocianatos restantes en el recubrimiento para formar una red auto-reticulada.

25

Los recubrimientos de poliuretano se basan en isocianatos aromáticos o alifáticos. Los poliuretanos aromáticos contienen isocianatos aromáticos, que incluyen diisocianato de difenil metileno (MDI), diisocianato de tolueno (TDI) y diisocianato de difenil carbodiamida (CD). Los poliuretanos aromáticos poseen una excelente dureza y resistencia química, aunque en general exhiben una flexibilidad y un comportamiento a la intemperie pobres. Como resultado, los poliuretanos aromáticos se emplean usualmente como imprimadores y para forros interiores químicamente resistentes que no están expuestos a la radiación UV de la luz solar. Los poliuretanos alifáticos (y cicloalifáticos) se basan en variaciones de diisocianatos aromáticos hidrogenados o diisocianatos lineales, como el diisocianato de isoforona (IPDI), el diisocianato de metilen-diciclohexilo (HMDI) y el 1,6-diisocianato de hexametileno (HDI). Los poliuretanos alifáticos a base de isocianato poseen un buen comportamiento a la intemperie (es decir, estabilidad de color y brillo) y flexibilidad, lo que los convierte en una excelente opción para recubrimientos finales militares y aeroespaciales, recubrimientos transparentes de acabado automotriz y recubrimientos arquitectónicos de alto rendimiento. Aunque los materiales antes mencionados son ejemplos de moléculas de diisocianato (dos grupos reactivos por molécula), no es raro que los recubrimientos contengan isocianatos poliméricos, como los homopolímeros de hexametildiisocianato. Sin embargo, estos aductos menos volátiles y de mayor peso molecular todavía se consideran tóxicos.

30

35

40

45

50

La mayoría de los isocianatos son moléculas altamente reactivas con una alta presión de vapor, y la exposición al aire de los individuos a menudo puede provocar irritación severa en los ojos, la nariz, la garganta y la piel. La pulverización (partículas en aerosol), el cepillado o el laminado de materiales que contienen isocianatos pueden inducir síntomas de asma, como tos, falta de aliento, sibilancias, hinchazón de brazos y piernas y opresión en el pecho, además de neumonitis por hipersensibilidad, que es una enfermedad pulmonar cuyos síntomas incluyen fiebre, dolores corporales y tos con flema o esputo. El Departamento de Servicios de Salud de California estima que aproximadamente una de cada veinte personas que trabajan con isocianatos se "sensibilizan", lo que significa que un individuo puede experimentar una variedad de condiciones de salud adversas por exposiciones posteriores, incluso si la exposición está en niveles extremadamente bajos. Para reducir la exposición, las personas deben usar equipo de protección personal (PPE) especial, como suites Tyvek®, guantes de nitrilo y respiradores de aire forzado cuando se aplican materiales que contienen isocianato, como los recubrimientos finales de poliuretano actuales utilizados por los militares.

55

60

65

Los avances en la química de organosilicio han llevado a la producción a gran escala de materiales "híbridos" que contienen segmentos orgánicos (por ejemplo, carbono, hidrógeno) e inorgánicos (silicio). Los recubrimientos que contienen enlaces silicio-oxígeno poseen una ventaja de durabilidad inherente sobre los materiales orgánicos tradicionales. El enlace Si-O, que tiene una entalpía de enlace de 110 kcal/mol, es más fuerte que los enlaces carbono-hidrógeno (99 kcal/mol) y carbono-carbono (83 kcal/mol) que se encuentran en recubrimientos orgánicos, como los poliuretanos, lo que lleva a un aumento de la estabilidad térmica y la resistencia a la degradación oxidativa por los rayos UV/luz solar. Los materiales a base de organosilicio, como los polisiloxanos, también son relativamente no tóxicos para los seres humanos.

Varios recubrimientos de polisiloxano de dos componentes (2K), también denominados "siloxanos", están disponibles comercialmente por varios fabricantes para su uso en los mercados de recubrimientos protectores y marinos. Estos recubrimientos se basan en materiales de curado híbridos que contienen grupos orgánicos reactivos y grupos alcoxisilano curables por humedad, en los que una porción del recubrimiento se reticula a través de la reacción ambiental entre grupos orgánicos, como aminas y epoxis, mientras que la otra porción forma una red tridimensional de polisiloxano a través de la hidrólisis de humedad de los alcoxisilanos y la condensación de los silanoles resultantes. Estos recubrimientos ofrecen buena durabilidad en exteriores, dureza y resistencia química. Sin embargo, estos recubrimientos adolecen de una baja flexibilidad debido a su alta densidad de reticulación, lo que les impide su uso como recubrimientos finales para aplicaciones aeroespaciales y de vehículos militares.

El documento US 2011/065957 se refiere a una composición y procedimiento para preparar un isocianatoalcoxisilano, en el que la composición de poliisocianato contiene al menos dos compuestos oligoméricos diferentes que comprenden al menos tres unidades y como máximo cinco unidades seleccionadas de unidades de aminoalquilsilancia y unidades de diamina y al menos una función seleccionada de las funciones del isocianato y de aquellas derivadas de las mismas.

El documento US 2011/0319555 se refiere a recubrimientos preparados sintetizando resinas de urea N-sustituidas terminadas en alcoxisilano, y luego formulándolas en recubrimientos finales de un solo componente (1K) curables por humedad. Estos recubrimientos proporcionan una mayor estabilidad externa (a los rayos UV y a la radiación visible), facilidad de limpieza, flexibilidad, tiempos de curado y un contenido de VOC más bajo que los recubrimientos superiores de alquilo y silicona actualmente calificados que se pueden encontrar en los barcos de la Armada. El recubrimiento de un solo componente puede incluir al menos una resina de urea N-sustituida terminada en alcoxisilano, un diluyente reactivo, un pigmento, una carga y un catalizador.

Breve resumen

En la presente memoria se describe una composición que comprende: un compuesto aminofuncional y una poliurea terminada en alcoxisilano. La poliurea se prepara haciendo reaccionar un aducto de alcoxisilano-poliisocianato aminofuncional con un compuesto amino o hidroxilo difuncional. La composición no contiene grupos isocianato sin reaccionar.

También se describe en la presente memoria una composición de recubrimiento que comprende: un compuesto aminofuncional, una poliurea terminada en alcoxisilano y un compuesto epoxi- o acrilato-funcional. La composición de recubrimiento es un sistema de dos componentes.

Breve descripción de los dibujos

Una apreciación más completa se podrá obtener fácilmente haciendo referencia a la siguiente Descripción de las Realizaciones a modo de Ejemplo y los dibujos adjuntos.

La Figura 1 muestra una poliurea que tiene una estructura principal que contiene éster aspártico.

La Figura 2 muestra una poliurea que tiene una estructura principal de poliéster.

La Figura 3 muestra una poliurea que tiene una estructura principal de polisiloxano y grupos N-sustituidos que contienen éster.

La Figura 4 muestra los resultados de las pruebas de flexión de los recubrimientos anteriores (izquierda) y actuales (derecha).

La Figura 5 muestra una poliurea que tiene una estructura principal cicloalifática.

La Figura 6 muestra una poliurea que tiene una estructura principal alifática y grupos N-sustituidos que contienen éster.

La Figura 7 muestra una poliurea que tiene una estructura asimétrica y grupos N-sustituidos que contienen éster.

La Figura 8 muestra una poliurea basada en una diamina aromática.

Descripción detallada de las realizaciones a modo de ejemplo

En la siguiente descripción, con fines explicativos y no limitativos, se exponen detalles específicos para proporcionar una comprensión completa de la presente divulgación. Sin embargo, será evidente para un experto en la técnica que la materia objeto presentada puede practicarse en otras realizaciones que se apartan de estos detalles específicos. En otros casos, se omiten descripciones detalladas de procedimientos y dispositivos bien conocidos para no oscurecer la presente divulgación con detalles innecesarios.

Se describen recubrimientos flexibles a base de siloxano de dos componentes (2K), duraderos en exteriores que usan polímeros de urea flexibles con alcoxisilanos terminales. Estos polímeros poseen enlaces de urea (N-sustituidos y no N-sustituidos), una estructura principal flexible y grupos alcoxisilano curables por humedad que se hidrolizan y condensan para formar enlaces de polisiloxano duraderos en exteriores. Estos polímeros son compatibles con los materiales utilizados en los sistemas a base de siloxano de dos componentes, lo que permite reducir la densidad de reticulación de los dos componentes para mejorar la flexibilidad y, al mismo tiempo, mantener suficiente dureza del recubrimiento, tiempos de curado, resistencia a los solventes y durabilidad en exteriores (por ejemplo, retención de color y brillo). Los recubrimientos basados en estos sistemas tienen aplicación como recubrimientos finales de acabado brillante, semibrillante y plano/mate para artículos militares y comerciales. Los recubrimientos también son de baja viscosidad y compuestos orgánicos volátiles (VOC), y se aplican fácilmente por pulverización a través de equipos de alto volumen y baja presión (HVLP). Estos recubrimientos no contienen isocianato y pueden proporcionar una alternativa más segura a los recubrimientos de poliuretano que se utilizan actualmente por los mercados militar, aeroespacial comercial y de acabado en automóviles.

Los recubrimientos de polisiloxano de dos componentes (2K) contienen polímeros flexibles con enlaces de urea y alcoxisilanos terminales. Los enlaces de urea en los polímeros pueden estar N-sustituidos o no N-sustituidos, aunque se pueden preferir los N-sustituidos. Los enlaces de urea se encuentran cerca de los alcoxisilanos terminales y la estructura principal flexible. La estructura principal flexible puede ser alifática, cicloalifática, aromática, poliéster, poliuretano, policarbonato, poliéter, polisulfuro, polisiloxano o una combinación de los mismos, y los grupos N-sustituidos pueden ser alquilo C₁-C₁₂, cicloalquilo, arilo, alifático que contiene éster, alifático fluorado que contiene éster, alifático que contiene amida, polisiloxano o cualquier combinación de los mismos. El polímero de urea flexible terminado en alcoxisilano, basado en sólidos aglutinantes totales, puede variar de 1 a 50% en peso de la formulación.

Además del polímero flexible, los dos componentes (dos partes que reaccionan una vez mezcladas) en el recubrimiento están basados en materiales amino- y epoxi-funcionales o amino- y acrilato-funcionales. Las aminas pueden ser un material híbrido orgánico-inorgánico, como un polidimetilsiloxano aminofuncional, 3-aminopropiltrióxido de silano o 3-aminopropilmetildietóxido de silano, o un material de base orgánica, como un poliéter aminofuncional. El epoxi puede ser un material híbrido, como un polidimetildifenilsiloxano epoxifuncional, o un material orgánico, como un epoxi cicloalifático o epoxi alifático. Los materiales acrílicos funcionales, como el 1,6-hexanodioldiacrilato, se pueden usar en lugar o en combinación con epoxis. Estos recubrimientos de dos componentes también pueden contener pigmentos, cargas, aditivos, solventes y catalizadores.

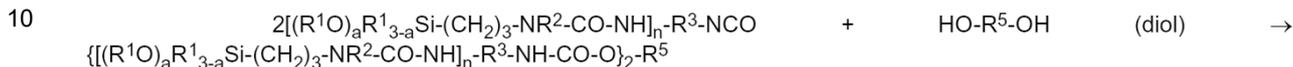
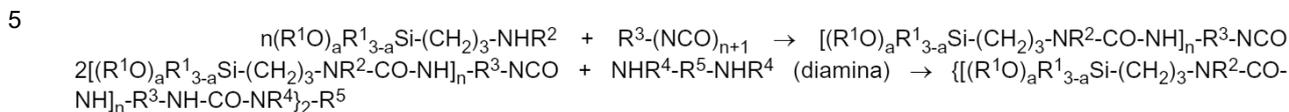
El recubrimiento se puede fabricar mezclando los dos componentes, aplicando la mezcla a una superficie y permitiendo que la mezcla se cure a un recubrimiento. Se puede usar cualquier aparato para mezclar y aplicar la mezcla, y dicho equipo es conocido en la técnica. La mezcla y la aplicación también se pueden realizar simultáneamente.

Cualquiera o ambos componentes pueden incluir opcionalmente uno o más de un catalizador, un diluyente reactivo, un pigmento, una carga, un solvente o un aditivo, aunque los pigmentos y cargas no son típicos en el componente de poliurea terminado en alcoxisilano y los catalizadores no están usualmente en el componente epoxi o acrilato. Dichos materiales son conocidos en la técnica de los recubrimientos 2K. La mezcla puede formularse con, por ejemplo, hasta 50% en peso, 1-50% en peso, o 5-50% en peso de la poliurea terminada en alcoxisilano.

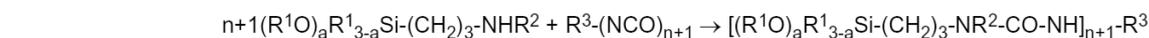
El primer componente (parte A) incluye un compuesto aminofuncional y una poliurea terminada en alcoxisilano. El compuesto aminofuncional puede ser una monoamina, diamina, triamina, amina primaria o amina secundaria. Los compuestos aminofuncional adecuados incluyen, pero no se limitan a, un polidimetilsiloxano aminofuncional, un polidimetildifenilsiloxano aminofuncional, 3-aminopropiltrióxido de silano, 3-aminopropiltrimetóxido de silano, 3-aminopropilmetildietóxido de silano, anhídrido, aminometano, 1-aminometiltrimetóxido de silano, una monoamina alifática, una diamina alifática, una diamina cicloalifática o un poliéter aminofuncional.

La poliurea tiene grupos alcoxisilano terminales formados haciendo reaccionar un alcoxisilano aminofuncional con un poliisocianato para formar un aducto, y no tiene grupos isocianato sin reaccionar. Como se usa en la presente memoria, la expresión "sin grupos isocianato sin reaccionar" significa que se usan suficientes grupos reactivos con isocianato para reaccionar con todos los grupos isocianato. Cuando hay un exceso de grupos isocianato en relación con los grupos amina, el aducto se puede hacer reaccionar con un compuesto amino o hidroxilo difuncional para consumir todos los grupos isocianato sin reaccionar. Un esquema de reacción típico se

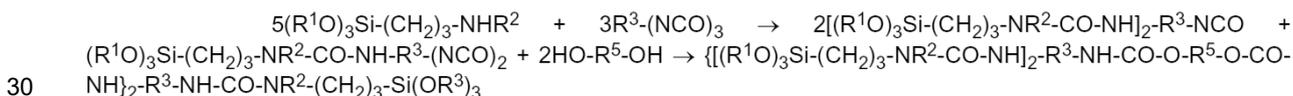
muestra a continuación. Obsérvese que el uso de un diol forma grupos uretano en la poliurea. Cada uno de los reactivos puede incluir más de uno de dichos compuestos de la estructura general. Otros reactivos pueden estar presentes o excluidos.



15 El valor a es 1, 2 o 3, ya que hay al menos un grupo alcoxi unido al átomo de silicio. El valor n es un número entero positivo, ya que el poliisocianato tiene $n+1$ grupos isocianato. La poliurea puede ser una mezcla de los compuestos anteriores con otras poliureas. La mezcla puede incluir una pequeña cantidad de poliureas en la que todos los grupos isocianato reaccionan con alcoxisilanos aminofuncionales como se muestra a continuación.



También se pueden formar moléculas más grandes, especialmente cuando se usa menos alcoxisilano aminofuncional, como se muestra a continuación usando un diol. Sin embargo, se usa usualmente una cantidad de alcoxisilano aminofuncional para que predominen los compuestos en el primer conjunto de reacciones anteriores. Por lo tanto, el primer componente puede incluir al menos uno de tales compuestos que tiene un peso molecular de menos de 3000, 2500 o 2000, y al menos el 50, 75 o 90% en peso de todas las poliureas en el primer componente pueden tener tales pesos moleculares.



Cada grupo R^1 del alcoxisilano aminofuncional puede ser un grupo alquilo seleccionado independientemente, de modo que todos los grupos R^1 son iguales o pueden ser de más de un tipo. Cada grupo R^2 del alcoxisilano aminofuncional puede ser un hidrógeno, arilo, alquilo, cicloalquilo, alifático que contiene éster, alifático fluorado que contiene éster, alifático que contiene amida o polisiloxano seleccionados independientemente. El alcoxisilano aminofuncional es un compuesto diferente de la poliurea misma y puede estar libre de grupos urea. Los alcoxisilanos aminofuncionales adecuados incluyen, pero no se limitan a, N-butil-3-aminopropiltrimetoxisilano, 3-aminopropiltriethoxisilano, 3-aminopropiltrimetoxisilano, 3-aminopropilmetildietoxisilano, N-metil-3-aminopropiltrimetoxisilano, o N-[3-(trimetoxisilil)propil]- β -alanina butil éster.

El grupo R^3 del poliisocianato puede ser alifático, cicloalifático o aromático. Los isocianatos alifáticos pueden proporcionar una mejor flexibilidad y resistencia a la intemperie en el recubrimiento. Los poliisocianatos adecuados incluyen, pero no se limitan a, diisocianato de hexametileno, un homopolímero de diisocianato de hexametileno, diisocianato de tolueno, diisocianato de difenil metileno y mezclas de los mismos. Los isocianatos poliméricos disponibles comercialmente pueden incluir mezclas, tales como dímeros y trímeros de diisocianato de hexametileno.

Cada grupo R^4 del compuesto amino difuncional puede ser un hidrógeno, arilo, alquilo, cicloalquilo, alifático que contiene éster, alifático fluorado que contiene éster, alifático que contiene amida o polisiloxano seleccionados independientemente. Cada grupo R^5 del compuesto amino o hidroxilo difuncional puede incluir un compuesto alifático, cicloalifático, aromático, poliéster, poliéter, polisulfuro, poliuretano, policarbonato, polisiloxano y cualquier combinación de los mismos seleccionados independientemente. Los compuestos amino o hidroxilo difuncionales adecuados incluyen, pero no se limitan a, ácido aspártico, éster N,N'-(2-metil-1,5-pentanodiol)bis-1,1',4,4'-tetraetílico, un poliéster insaturado, un poliéster a base de caprolactona o un polidimetilsiloxano terminado en hidroxipropilo.

La poliurea terminada en alcoxisilano también puede ser cualquiera de las descritas en la Publicación de Solicitud de Patente de EE.UU. No. 2014/0275405 o la Solicitud de Patente de EE.UU. No. de Serie 14/749,710 (Publicación de Solicitud de Patente de EE.UU. No. 2015/0291837). Las enseñanzas de estas solicitudes pueden aplicarse a las poliureas descritas actualmente.

En una realización a modo de ejemplo, el polímero mencionado anteriormente se forma haciendo reaccionar 30-95% de los grupos isocianato en el poliisocianato con un alcoxisilano aminofuncional no sustituido o N-sustituido, y 5-70% de los grupos isocianato en el poliisocianato alifático con una diamina, diamina secundaria o diol, de

modo que no quede isocianato sin reaccionar en el polímero. La adición de la diamina o el diol forma moléculas más grandes, lo que aumenta el peso molecular total del polímero.

5 El poliisocianato puede ser alifático, cicloalifático o aromático. Los poliisocianatos alifáticos son más resistentes a la intemperie (es decir, duraderos en exteriores) que los poliisocianatos aromáticos, por lo que proporcionan una mayor estabilidad del color cuando se utilizan para recubrimientos exteriores. Los poliisocianatos alifáticos pueden tener varios números de grupos isocianato reactivo (NCO) por molécula, dependiendo de su estructura. Por lo general, el número varía de 2,5 a 5,5. Para la presente composición de recubrimiento, el poliisocianato alifático puede tener más de 2 grupos NCO por molécula. Los poliisocianatos alifáticos adecuados incluyen, entre
10 otros, estructuras basadas en isocianuratos (por ejemplo, trímeros HDI e IPDI), biuretas, uretdionas, alofanatos, oxadiazinatriones, iminooxadiazinediona y prepolímeros que contienen uretanos. También se pueden usar mezclas de estos isocianatos. Hay muchos poliisocianatos aromáticos, alifáticos y cicloalifáticos disponibles comercialmente.

15 El alcoxisilano aminofuncional N-sustituido puede ser 3-aminopropiltrialcoxisilano N-sustituido, 3-aminopropilalquildialcoxisilano N-sustituido o dialquialcoxisilano N-sustituido, en el que el grupo alquilo unido al átomo de silicio puede ser metilo o etilo, y el grupo alcoxi unido al átomo de silicio puede ser metoxi, etoxi, n-propoxi o n-butoxi.

20 El grupo N-sustituido del alcoxisilano aminofuncional N-sustituido puede ser alquilo C₁-C₁₂, cicloalquilo o arilo. Los ejemplos incluyen, pero no se limitan a, N-metil-3-aminopropiltrimetoxisilano, N-etil-3-aminopropiltriethoxisilano, N-metil-3-aminopropiltributoxisilano, N-etil-3-aminopropiltripropoxisilano, N-iso-propil-3-aminopropiltrimetoxisilano, N-*terc*-butil-3-aminopropiltrimetoxisilano, N-butil-3-aminopropiltrimetoxisilano, N-butil-3-aminopropilmetildimetoxisilano, N-butil-3-aminopropildimetilmetoxisilano, N-butil-3-aminopropiltriethoxisilano, N-
25 butil-3-aminopropiltripropoxisilano, N-butil-3-aminopropiltributoxisilano, N-iso-butil-3-aminopropiltrimetoxisilano, N-ciclohexil-3-aminopropiltrimetoxisilano, N-hexil-3-aminopropiltrimetoxisilano, N-nonil-3-aminopropiltrimetoxisilano y N-dodecil-3-aminopropiltrimetoxisilano y N-fenil-3-aminopropiltrimetoxisilano. Muchos de estos están disponibles comercialmente.

30 El grupo N-sustituido del alcoxisilano aminofuncional N-sustituido también puede ser un alifático que contiene éster o alifático fluorado que contiene éster, que se forman por la reacción Michael Addition (adición de conjugados) entre una molécula con un reactivo grupo "eno", tal como un acrilato y 3-aminopropiltrialcoxisilano, 3-aminopropilalquildialcoxisilano o 3-aminopropildialquialcoxisilano. Las condiciones para formar aductos de Michael Addition con una amina son bien conocidas en la literatura. Los acrilatos adecuados incluyen, pero no se limitan a, acrilato de metilo, acrilato de etilo, acrilato de butilo, acrilato de ciclohexilo, acrilato de hexilo, acrilato de
35 2-etilhexilo, acrilato de octilo, acrilato de 4-*terc*-butilciclohexilo, maleato de dietilo, maleato de dimetilo, maleato de dibutilo, etileno acrilato de metil éter de glicol, acrilato de 1,1,1,3,3,3-hexafluoroisopropilo, acrilato de 2,2,2-trifluoroetileno y acrilato de 3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,8-tridecafluoroetileno. Los ejemplos incluyen, pero no se limitan a, metil 3-((3-(trimetoxisilil)propil)amino)propanoato, butil 3-((3-(trimetoxisilil)propil)amino)propanoato, 2-etilhexil 3-
40 ((3-(trimetoxisilil)propil)amino)propanoato, octil 3-((3-(trimetoxisilil)propil)amino)propanoato, 3,3,3-trifluoropropil 3-((3-(trimetoxisilil)propil)amino)propanoato, dimetil (3-(trimetoxisilil)propil)aspartato y dietil (3-(trimetoxisilil)propil)aspartato.

45 El grupo N-sustituido del alcoxisilano aminofuncional N-sustituido también puede ser un alifático que contiene amida, que se forma mediante la reacción de adición de Michael (adición conjugada) entre una molécula con un grupo "eno" reactivo, tal como una acrilamida, y 3-aminopropiltrialcoxisilano, 3-aminopropilalquildialcoxisilano o 3-aminopropildialquialcoxisilano. Las acrilamidas adecuadas incluyen, pero no se limitan a, N-etilacrilamida, N-propilacrilamida, N-*terc*-butilacrilamida, N-ciclohexilacrilamida, N-etil maleimida y N,N'-dietilmaleamida. Los ejemplos incluyen, pero no se limitan a, N-propil-3-(((3-(trimetoxisilil)propil)amino)propanamida, N-butil-3-(((3-(trimetoxisilil)propil)amino)propanamida, N-ciclohexil-3-(((3-(trimetoxisilil)propil)amino)propanamida y 1-etil-3-(((3-(trimetoxisilil)propil)amino)pirrolidina-2,5-diona.

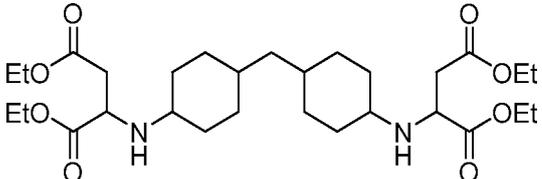
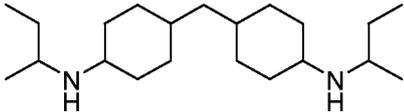
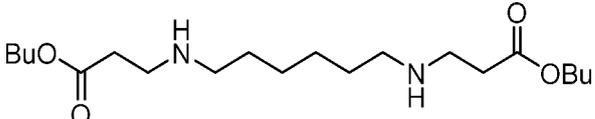
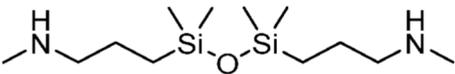
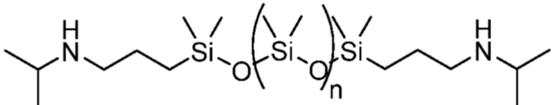
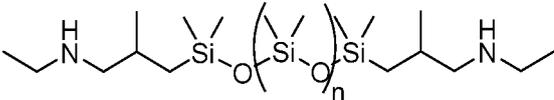
La diamina secundaria es una molécula que contiene dos grupos amino secundarios reactivos, o grupos N-sustituidos, con una cadena de átomos en el medio. Estas diaminas secundarias se usan para reaccionar con los
55 grupos isocianato, extender la longitud de la cadena entre los alcoxisilanos terminales y aumentar el peso molecular total del polímero de urea N-sustituido. Las diaminas secundarias forman enlaces de urea N-sustituidos una vez que reaccionan con los grupos isocianato. Las diaminas secundarias proporcionan una mayor flexibilidad, durabilidad en exteriores y tiempos más rápidos sin pegajosidad. Se puede usar una mezcla de diaminas secundarias para proporcionar flexibilidad y dureza a la medida. El extensor secundario de la cadena de diamina puede ser una cadena alifática, cicloalifática o aromática con diaminas secundarias, como una bis(diamina secundaria). El extensor secundario de la cadena de diamina también puede ser, pero no se limita a, una cadena de dimetilpolisiloxano con diaminas secundarias, una cadena de metilfenilpolisiloxano con diaminas secundarias, una cadena de poliéter con diaminas secundarias, una cadena de polisulfuro con diaminas secundarias, o una mezcla de las mismas.

65

Los grupos N-sustituidos de las diaminas secundarias N-sustituidas pueden ser alquilo C₁-C₁₂, cicloalquilo o alifático que contiene éster. Los grupos N-sustituidos se pueden producir por aminación reductora. Los grupos N-sustituidos también pueden producirse haciendo reaccionar una amina con una molécula que contiene un grupo "eno" reactivo, tal como un acrilato o maleato, mediante una reacción de adición de Michael (adición de conjugado). Las diaminas secundarias N-sustituidas adecuadas incluyen, pero no se limitan a, las siguientes:

5

| | Estructura | Nombre |
|----|------------|--|
| 10 | | N ¹ ,N ³ -dimetilpropano-1,3-diamina |
| | | N ¹ ,N ³ -diethylpropano-1,3-diamina |
| 15 | | N ¹ ,N ⁵ -diisopropil-2-metilpentano-1,5-diamina |
| 20 | | N ¹ ,N ⁶ -dimetilhexano-1,6-diamina |
| 25 | | N ¹ ,N ⁶ -bis(3,3-dimetilbutan-2-il)hexano-1,6-diamina |
| 30 | | 1,1'-(1,2-fenileno)bis(N-metilmetanamina) |
| 35 | | N,3,3,5-tetrametil-5-((metilamino)metil) ciclohexan-1-amina |
| 40 | | N-isopropil-3-((isopropilamino)metil)-3,5,5-trimetilciclohexan-1-amina |
| 45 | | tetraetil 2,2'-((2-metilpentano-1,5-diil)bis(azanediil))disuccinato |
| 50 | | 4,4'-metilenbis(N-isopropilciclohexan-1-amina) |
| 55 | | |
| 60 | | |
| 65 | | |

| Estructura | Nombre |
|---|---|
|  | tetraetil 2,2'-((metilenebis(ciclohexano-4,1-diil)) bis(azanedil))disuccinato |
|  | 4,4'-metilenebis(N-(sec-butil)ciclohexan-1-amina) |
|  | dibutil 3,3'-(hexano-1,6-diilbis(azanedil)) dipropionato |
|  | 3,3'-(1,1,3,3-tetrametildisiloxano-1,3-diil)bis(N-metilpropan-1-amina) |
|  | N,N'-isopropilaminopropil |
|  | polidimetilsiloxano terminado en N,N'-etilaminoisobutil |

35 Varias diaminas secundarias están disponibles comercialmente.

40 Una persona experta en la técnica entiende que las triaminas secundarias, las tetraminas secundarias, las pentaaminas secundarias o más grandes también podrían utilizarse para aumentar el peso molecular, aunque la viscosidad del polímero de poliurea N-sustituido resultante sería mayor que si se usara un diamina secundaria de tamaño similar.

45 Como se discutió, se pueden utilizar numerosos poliisocianatos alifáticos, cicloalifáticos o aromáticos, diaminas o dioles, y alcoxisilanos aminofuncionales N-sustituidos o no N-sustituidos para proporcionar poliureas terminadas en alcoxisilano, proporcionando así la capacidad de generar un gran variedad de polímeros que poseen diferencias en peso molecular, estructura y propiedades (p. ej., tiempos de curado, dureza, flexibilidad, resistencia a solventes y resistencia a la intemperie en exteriores).

50 En un ejemplo de síntesis de un polímero de urea N-sustituido con alcoxisilanos terminales, el polímero es el producto de reacción de (i) un poliisocianato alifático, cicloalifático o aromático con al menos 2 grupos reactivos de isocianato (NCO) por molécula, en el que (ii) el 30-95% de los grupos isocianato se hacen reaccionar con un alcoxisilano aminofuncional N-sustituido, y (iii) el 5-70% de los grupos isocianato se hacen reaccionar con un extensor de cadena de diamina, diamina secundaria o diol, de modo que ningún isocianato sin reaccionar permanece en dicho polímero. Preferentemente, el polímero de urea N-sustituido con alcoxisilanos terminales es el producto de reacción de (i) un poliisocianato alifático, cicloalifático o aromático con al menos 2 grupos reactivos de isocianato (NCO) por molécula, en el que (ii) 50-80% de los grupos isocianato se hacen reaccionar con un alcoxisilano aminofuncional N-sustituido, y (iii) el 20-50% de los grupos isocianato se hacen reaccionar con un extensor de cadena de diamina, diamina secundaria o diol, de modo que ningún isocianato sin reaccionar permanece en dicho polímero. Más preferentemente, el polímero de urea N-sustituido con alcoxisilanos terminales es el producto de reacción de (i) un poliisocianato alifático, cicloalifático o aromático con al menos 2 grupos reactivos isocianato (NCO) por molécula, en el que (ii) 60-70% de los grupos isocianato se hacen reaccionar con un alcoxisilano aminofuncional N-sustituido, y (iii) el 30-40% de los grupos isocianato se hacen reaccionar con un extensor de cadena de diamina, diamina secundaria o diol, de modo que no quede ningún isocianato sin reaccionar en dicho polímero.

65

Una persona experta en la técnica entiende que una pequeña cantidad de grupos isocianato (p. ej., 1-5%) podría permanecer sin reaccionar en el polímero y, por lo tanto, podría usarse para ayudar con la adhesión a un sustrato, o podría usarse para reaccionar con un material reactivo con isocianato que no se discute en la presente memoria. Sin embargo, no se espera que la reacción de un pequeño porcentaje de los grupos isocianato en un polímero con un material no divulgado cambie las propiedades del polímero, y no debe considerarse un polímero separado. Con el fin de fabricar recubrimientos libres de isocianato, se recomienda que todos los grupos isocianato reaccionen durante la síntesis del polímero de urea N-sustituido.

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

La estructura en la Figura 6 es un ejemplo de un polímero de urea N-sustituido con alcoxisilanos terminales que se sintetiza usando un poliisocianato alifático basado en un trímero de isocianurato HDI, un alcoxisilano aminofuncional N-sustituido formado a partir de la reacción de Michael Addition de acrilato de butilo y 3-aminopropiltrimetoxisilano, y N¹,N³-dietilpropano-1,3-diamina (una diamina secundaria alifática).

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

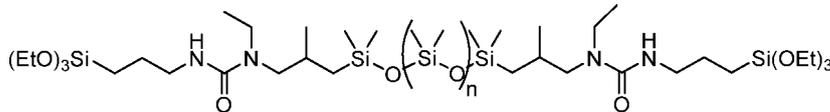
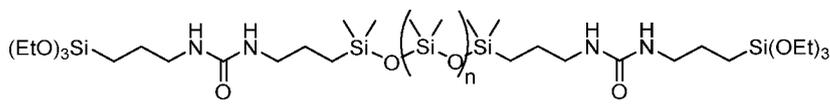
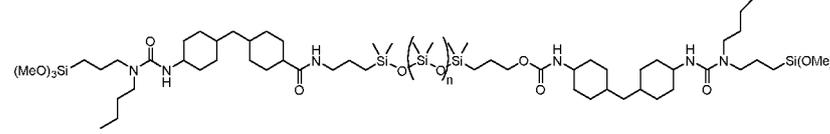
La estructura en la Figura 7 es un ejemplo de un polímero de urea N-sustituido con alcoxisilanos terminales que se sintetiza usando una mezcla 1:1 de un poliisocianato alifático basado en un trímero de isocianurato HDI y un poliisocianato alifático basado en una uretdiona. N-butil-3-aminopropiltrimetoxisilano (un alcoxisilano aminofuncional N-sustituido) y N¹,N⁶-dimetilhexano-1,6-diamina (una diamina secundaria alifática). El alcoxisilano aminofuncional N-sustituido se hace reaccionar con -60% de los grupos isocianato, mientras que la diamina secundaria se hace reaccionar con -40% de los grupos isocianato. La estructura es asimétrica debido al uso de dos poliisocianatos alifáticos diferentes.

La estructura en la Figura 8 es un ejemplo de un polímero de urea N-sustituido con alcoxisilanos terminales que se sintetiza usando un poliisocianato alifático basado en un trímero de isocianurato HDI, N-butil-3-aminopropiltrimetoxisilano (un alcoxisilano aminofuncional N-sustituido) y 1,3-fenilendimetanamina (una diamina aromática). El alcoxisilano aminofuncional N-sustituido se hace reaccionar con -66% de los grupos isocianato, mientras que la diamina se hace reaccionar con -33% de los grupos isocianato.

Un diluyente reactivo también puede usarse para modificar las propiedades del recubrimiento 2K, tales como aumentar la flexibilidad o dureza, reducir el contenido de solvente y la viscosidad, aumentar la capacidad de limpieza o aumentar la resistencia a la intemperie (es decir, resistencia a la degradación exterior por la luz solar). El diluyente reactivo puede ser un polisiloxano con al menos 2 grupos alcoxisilano hidrolizables, tales como, pero sin limitación, poli(dimetoxisiloxano), poli(dietoxisiloxano), dimetilpolisiloxano metoxifuncional, metilfenilpolisiloxano metoxifuncional, dimetilpolisiloxano etoxifuncional y estructuras basadas en ortosilicato de tetraetilo. El diluyente reactivo también puede ser versiones hidroxilofuncionales de estos polisiloxanos o polisiloxanos terminados en hidroxilo propilo. Muchos de estos están disponibles comercialmente.

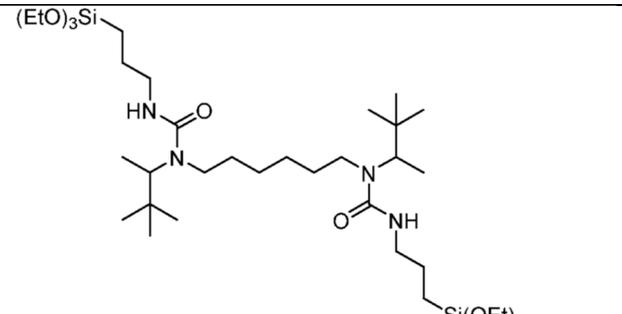
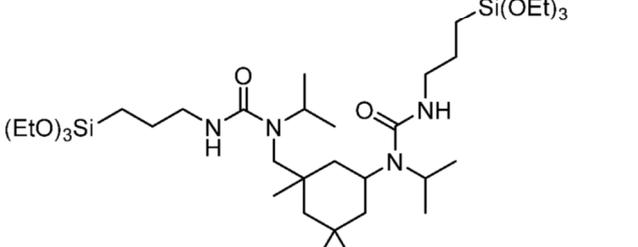
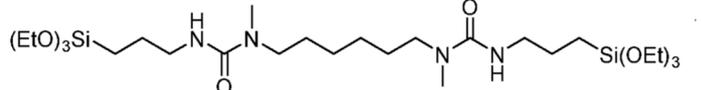
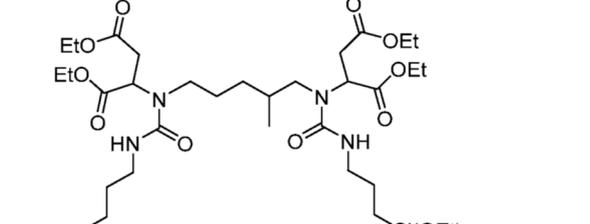
El diluyente reactivo también puede ser un alcoxisilano con funcionalidad alquilo, en el que el grupo alquilo es alquilo C₁-C₁₆, cicloalquilo o alquilo fluorado, y el grupo alcoxisilano es trimetoxisilano, trietoxisilano, metildimetoxisilano, metildietoxisilano, dimetilmtoxisilano y dimetilettoxisilano. Los ejemplos incluyen, pero no se limitan a, propiltrimetoxisilano, hexiltrimetoxisilano, octiltrimetoxisilano, octiltriethoxisilano, hexadeciltrimetoxisilano, ciclohexiltriethoxisilano, (3,3,3-trifluoropropilo)trimetoxisilano y 1H,1H,2H,2H-perfluorooctiltriethoxisilano.

El diluyente reactivo también puede ser un polímero de polisiloxano-urea con grupos alcoxisilano hidrolizables. Estos diluyentes reactivos se forman haciendo reaccionar un polisiloxano con diaminas primarias, o un polisiloxano con diaminas secundarias, y 3-isocianatopropiltrimetoxisilano o 3-isocianatotriethoxisilano. También se pueden formar haciendo reaccionar un polisiloxano con función diisocianato con un 3-aminopropilalcoxisilano N-sustituido. El polisiloxano puede ser un dimetilpolisiloxano o metilfenilpolisiloxano. Los grupos N-sustituidos de las diaminas secundarias (unidas al polisiloxano) y el 3-aminopropilalcoxisilano N-sustituido pueden ser alquilo C₁-C₁₂, cicloalquilo, arilo o alifático que contiene éster. El grupo alcoxisilano del 3-aminopropilalcoxisilano N-sustituido puede ser trimetoxisilano, trietoxisilano, metildimetoxisilano, metildietoxisilano, dimetilmtoxisilano y dimetilettoxisilano. Existen varias fuentes comerciales de las materias primas para sintetizar estos diluyentes reactivos. Las estructuras de ejemplo de estos diluyentes reactivos sintetizados incluyen, entre otros, los siguientes:

| | Estructura | Nombre |
|----|--|--|
| 5 |  | Aducto bis((3-trietoxisilil)propil) urea basado en polidimetilsiloxano terminado en N,N'-etilaminoisobutilo |
| 10 |  | Aducto bis((3-trietoxisilil)propil) urea basado en polidimetilsiloxano terminado en aminopropilo |
| 15 |  | Aducto de bis(3-aminopropilalcoxisilano N-substituido) urea basado en polidimetilsiloxano diisocianato-funcional |

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

25 El diluyente reactivo también puede ser una urea N-sustituída alifática o cicloalifática con grupos alcoxilano hidrolizables. Estos diluyentes reactivos se forman haciendo reaccionar una diamina secundaria alifática o cicloalifática con 3-isocianatopropiltrimetoxisilano o 3-isocianatotrietoxisilano. El 3-isocianatopropiltrimetoxisilano y el 3-isocianatotrietoxisilano están disponibles comercialmente. Las diaminas secundarias adecuadas son las mismas que las utilizadas para sintetizar el polímero de urea N-sustituído con alcoxilanos terminales. Las estructuras de ejemplo de estos diluyentes reactivos sintetizados incluyen, entre otros, los siguientes:

| | Estructura | Nombre |
|----|---|--|
| 35 |  | 1,1'-(hexano-1,6-diil)bis(1-(3,3-dimetilbutan-2-il)-3-(3-(triethoxysilil)propil)urea) |
| 45 |  | 1-isopropil-1-((5-(1-isopropil-3-(3-(triethoxysilil)propil)ureido)-1,3,3-trimetilciclohexil)metil)-3-(3-(triethoxysilil)propil)urea |
| 55 |  | 1,1'-(hexano-1,6-diil)bis(1-metil-3-(3-(triethoxysilil)propil)urea) |
| 60 |  | tetraetil 2,2'-(4,4,22,22-tetraetoxi-12-metil-9,17-dioxo-3,23-dioxa-8,10,16,18-tetraaza-4,22-disilapentacosano-10,16-diil) disuccinato |

El diluyente reactivo también puede ser un polímero de poliéster-uretano con grupos alcoxisilano hidrolizables. Estos diluyentes reactivos se forman haciendo reaccionar un poliéster poliálifático o cicloalifático con 3-isocianatopropiltrimetoxisilano, 3-isocianatopropiltrióxisilano o (isocianatometil) trimetoxisilano. El poliéster poliálifático debe ser lineal o ligeramente ramificado, y se puede utilizar para proporcionar una mayor flexibilidad. Los polioles de poliéster adecuados incluyen poliésteres insaturados, tales como ácido 1,3-bencenedicarboxílico, polímero con 2,2-dimetil-1,3-propanodiol, 1,2-etanodiol, ácido hexanodioico y 1,6-hexanodiol, y poliésteres saturados tales como aquellos basados en caprolactona. Muchos polioles de poliéster están disponibles comercialmente. El 3-isocianatopropiltrimetoxisilano, el 3-isocianatotrióxisilano y el (isocianatometil) trimetoxisilano también están disponibles comercialmente.

Los solventes adecuados para la síntesis de la poliurea son aquellos que no son reactivos con grupos isocianato. Estos solventes incluyen, entre otros, xilenos, nafta aromática ligera, alcoholes minerales, acetato de butilo, acetato de 1-metoxi-2-propilo, acetato de *terc*-butilo, propionato de butilo, propionato de pentilo, 3-etoxipropionato de etilo, 3-etoxipropionato de etilo, paraclorobenzotrifluoruro, tetrahidrofurano, 1,4-dioxano, dimetilacetamida y N-metil pirrolidona.

El segundo componente (parte B) incluye el compuesto epoxi- o acrilato-funcional, que puede ser cualquier compuesto que incluya un grupo epoxi o acrilato reactivo con amina, o cualquier mezcla de tales compuestos. Los compuestos adecuados epoxi- o acrilato-funcional incluyen, pero no se limitan a, un dimetilpolisiloxano epoxifuncional, un polidimetildifenilsiloxano epoxifuncional, un epoxi alifático, un epoxi cicloalifático, un dimetilpolisiloxano acrilatofuncional o 1,6-hexanodioldiacrilato.

Se puede usar un catalizador para acelerar la velocidad de hidrólisis de los grupos alcoxisilano y para facilitar la reticulación de los grupos de silanol resultantes para formar un recubrimiento curado. Los catalizadores adecuados incluyen, entre otros, compuestos orgánicos de estaño, tales como dilaurato de dibutil estaño, diacetato de dibutil estaño y bis (2-etilhexoato) de dibutil estaño, alcóxidos metálicos, tales como tetraisopropóxido de titanio, trióxido de aluminio y tetrabutóxido de circonio, quelatos de titanio, alcalinos, tales como hidróxido de potasio, ácidos orgánicos, ácidos inorgánicos, aminas terciarias o mezclas de los mismos.

Los pigmentos adecuados incluyen, pero no se limitan a, dióxido de titanio, negro de carbón, óxido de hierro rojo, óxido de hierro amarillo, azul de ftalocianina de cobre, sulfosilicato de aluminio y sodio, óxido de cromo, espinela verde de cromita de cobalto, hematita negro-verde de cromo, rutilo amarillo de titanio níquel y antimonio, y pigmentos a base de manganeso.

Los materiales de carga adecuados incluyen, pero no se limitan a sílice amorfa, sílice funcionalizada, talco, mica, wollastonita, carbonato de calcio, perlas de vidrio, grafito, ceras poliméricas, perlas acrílicas, perlas de poliuretano y microesferas cerámicas.

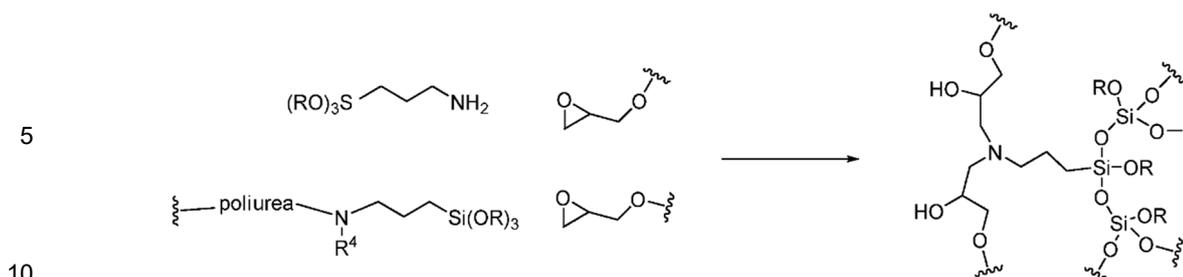
Los aditivos adecuados incluyen, pero no se limitan a, modificadores de la reología, agentes espesantes, promotores de adhesión, agentes de refuerzo, agentes humectantes y dispersantes, agentes anti-flotantes, retardantes de llama, absorbentes ultravioleta (UV), estabilizadores de luz de amina impedida (HALS) y agentes de flujo y nivelación.

Los dos componentes pueden proporcionarse como un kit que tiene cada uno de los componentes en su propio envase. El sistema de dos componentes también puede describirse como una composición de recubrimiento que comprende el compuesto aminofuncional, la poliurea terminada en alcoxisilano y el compuesto epoxi- o acrilato-funcional.

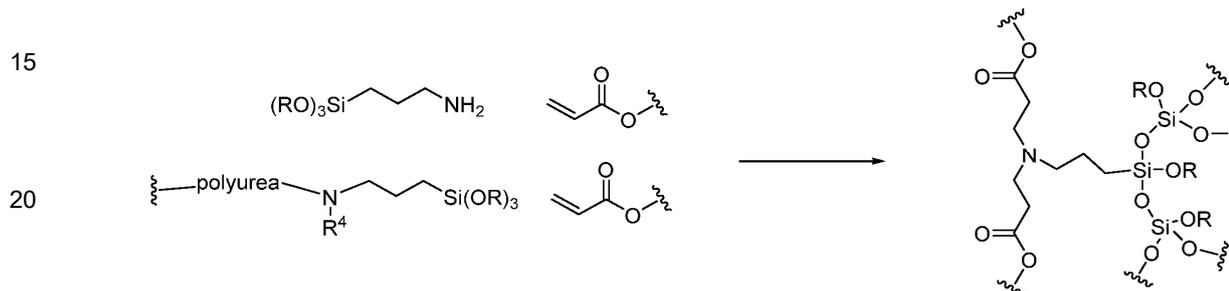
El recubrimiento 2K se puede aplicar a una variedad de sustratos. Los sustratos adecuados incluyen, pero no se limitan a, superficies imprimadas con epoxi, superficies imprimadas con poliuretano, pretratamientos, compuestos a base de epoxi, recubrimientos alquídicos de silicona degradados o desgastados, recubrimientos de polisiloxano degradados o desgastados, superficies de acero sin cubrir, superficies de aluminio sin cubrir, superficies de aleación de aluminio sin cubrir, hormigón, vidrio, cerámica y plásticos.

Cuando los dos componentes se mezclan y se aplican a una superficie, pueden curarse para formar un recubrimiento sólido. Como en otros sistemas 2K, los grupos amina del compuesto aminofuncional en el primer componente reaccionan con el compuesto epoxifuncional en el segundo componente. Cuando el compuesto aminofuncional incluye grupos alcoxisilano, estos grupos también pueden hidrolizarse y condensarse como se muestra a continuación. Los grupos alcoxisilano de la poliurea también pueden sufrir hidrólisis y condensación entre sí y con los del compuesto aminofuncional.

65



Cuando el segundo componente incluye el compuesto acrilatofuncional, los grupos amina del compuesto aminofuncional experimentan una adición de Michael con los grupos acrilato como se muestra a continuación.



25 Los siguientes ejemplos se proporcionan para ilustrar aplicaciones específicas. Estos ejemplos específicos no pretenden limitar el alcance de la divulgación en la presente solicitud. Para los ejemplos que muestran solo una síntesis de poliurea, la poliurea puede usarse en el sistema 2K.

30 **Ejemplo 1**

35 **Estructura principal que contiene éster aspártico:** se disolvieron 86 g (0,445 equiv.) de un homopolímero de diisocianato de hexametileno con una estructura de trímero de isocianurato principalmente en 74 g de propionato de pentilo en un matraz de fondo redondo de 3 bocas de 500 ml equipado con una entrada de argón y termómetro. Esto fue seguido por la adición de 5 g de viniltrimetoxisilano como agente de secado. Usando un embudo de adición, se añadieron 70,14 g (0,298 equiv.) de N-butil-3-aminopropiltrimetoxisilano gota a gota a la solución mientras se mantenía la temperatura a 40-50 °C. A continuación, se añadieron gota a gota 34,4 g (0,147 equiv.) de tetraetil 2,2'-((2-metilpentano-1,5-diil)bis(azanediil))disuccinato (también conocido como ácido aspártico, éster de N,N'-(2-metilo-1,5-pentanodiil)bis-1,1',4,4'-tetraetil) mientras se mantenía la temperatura a 40-50 °C. Una vez completada la adición, la solución se agitó durante 30 minutos adicionales hasta que el espectro infrarrojo (IR) indicó que no quedaba más isocianato libre (NCO) (2270 cm⁻¹) en la solución. Se calculó que la solución de polímero tenía un contenido de sólidos del 72,5% en peso. La estructura principal del polímero se muestra en la Figura 1.

45 Se obtuvo un recubrimiento gris mate/plano usando la siguiente formulación de dos componentes:

50

55

60

| Parte A | % en peso de la fórmula |
|---|-------------------------|
| Dilaurato de dibutilestaño | 0,25 |
| Polidimetilsiloxano aminofuncional | 17,61 |
| Solución de polímero flexible (Figura 1) | 8,76 |
| Parte B | |
| Epoxi cicloalifático | 14,04 |
| Polidimetildifenilsiloxano epoxifuncional | 11,09 |
| Dióxido de titanio | 6,41 |
| Negro de carbón | 0,085 |
| Agente de imitación de poliurea | 8,55 |
| Propionato de pentilo | 18,25 |
| Microesferas cerámicas | 14,96 |

65

Las dos partes se mezclaron en una proporción de 2:1 (B a A) en volumen y se aplicaron sobre paneles de aluminio y hojalata usando un medidor de película húmeda de 3 mil (-75 micrómetros). Luego se dejó curar el recubrimiento en condiciones ambientales durante 14 días. El recubrimiento demostró un tiempo sin pegajosidad de < 1 hora, un tiempo de secado en seco de < 2 horas, un brillo de 60° de 0,6 unidades de brillo, un brillo de 85° de 4,7 unidades de brillo, una dureza de péndulo König de 17 oscilaciones, una resistencia de más de 100 frotamientos dobles a un trapo empapado en metil etil cetona (MEK), una flexibilidad Mandrel Bend de sin agrietamiento de ¼" y una Flexibilidad de Impacto GE de 40% de alargamiento. El recubrimiento también ha demostrado una excelente retención de color cuando se somete a desgaste acelerado en una cámara de meteorómetro (WOM) Xenon-Arc.

Se han formulado también capas de acabado blanco brillante de dos componentes. Un ejemplo de un recubrimiento con una relación de mezcla 1:1 (A a B) por volumen es el siguiente:

| Parte A | % en peso de la fórmula |
|---|-------------------------|
| Dilaurato de dibutilestano | 0,30 |
| Polidimetildifenilsiloxano aminofuncional | 26,1 |
| 3-aminopropiltrietoxisilano | 1,32 |
| Solución de polímero flexible | 10,83 |
| Propionato de butilo | 3,14 |
| Parte B | |
| Epoxi cicloalifático | 25,8 |
| Dióxido de titanio | 22,86 |
| Propionato de butilo | 9,65 |

Ejemplo 2

Otras estructuras principales: la estructura principal flexible de los polímeros de urea puede ser alifática, cicloalifática, aromática, poliéster, poliuretano, policarbonato, poliéter, polisulfuro, polisiloxano o una combinación de los mismos, y los grupos N-sustituidos pueden ser alquilo C₁-C₁₂, cicloalquilo, arilo, alifático que contiene éster, alifático fluorado que contiene éster, alifático que contiene amida, polisiloxano o cualquier combinación de los mismos. En la Figura 2 se muestra un ejemplo de un polímero con una estructura principal de poliéster y enlaces de urea sustituidos con N-butilo. En la Figura 3 se muestra un ejemplo de un polímero con una estructura principal de polidimetilsiloxano y grupos N-sustituidos que contienen éster.

Ejemplo 3

Prueba de flexión: se realizó un doblez cilíndrico en mandril de ¼" en las muestras. La Figura 4 es una fotografía que muestra los resultados de la prueba de flexión en un recubrimiento 2K anterior (izquierda) que no contiene el polímero de poliurea en comparación con el recubrimiento actualmente descrito (derecha) que sí contiene el polímero de poliurea. El recubrimiento anterior muestra grietas a lo largo de la curva mientras que el recubrimiento actual, no.

Ejemplo 4

La poliurea basada en un poliisocianato alifático, alcoxisilanos N-alquil aminofuncionales y una diamina secundaria cicloalifática con grupos N-alquilo: se disolvieron 81,6 g (0,446 equiv.) de un homopolímero de hexametildiisocianato con estructura de trímero de isocianurato en 115 g. de Aromatic 100 (disponible comercialmente de Exxon) en un matraz de fondo redondo de 3 bocas de 500 ml equipado con una entrada de argón y un termómetro. Esto fue seguido por la adición de 5 g de viniltrimetoxisilano como agente de secado. Usando un embudo de adición, se añadieron gota a gota 71,38 g (0,303 equiv.) de N-butyl-3-aminopropiltimetoxisilano a la solución mientras se mantenía la temperatura a 40-50 °C. A continuación, se añadieron gota a gota 18,78 g (0,147 equiv.) de N-isopropil-3-((isopropilamino) metil)-3,5,5-trimetilciclohexanamina mientras se mantenía la temperatura a 40-50 °C. Una vez completada la adición, la solución se agitó durante 15-30 minutos adicionales hasta que los espectros infrarrojos (IR) indicaron que no quedaba más isocianato libre (NCO) (2270 cm⁻¹) en la solución. Se calculó que la solución de polímero tenía un contenido de sólidos del 60,6% en peso. La estructura se muestra en la Figura 5.

Ejemplo 5

Poliurea basada en un poliisocianato alifático, alcoxisilanos aminofuncionales N-sustituidos con grupos que contienen éster butílico y una diamina secundaria alifática con grupos N-alquilo - 35,5 g (0,194 equivalentes) de un homopolímero de diisocianato de hexametileno con trímero de isocianurato la estructura se disolvió en 60 g de solvente Aromatic 100 (disponible comercialmente de Exxon) en un matraz de fondo redondo de 3 bocas de

500 ml equipado con una entrada de argón y un termómetro. Esto fue seguido por la adición de 2 g de viniltrimetoxisilano como agente de secado. Usando un embudo de adición, se añadieron gota a gota 40 g (0,130 equiv.) de butil 3-((3-(trimetoxisilil)propil)amino)propanoato (sintetizado por reacción de Michael Addition) a la solución mientras se mantenía la temperatura a 40-50 °C. A continuación, se añadieron gota a gota 4,17 g (0,064 equiv.) de N¹,N³-dietilpropano-1,3-diamina mientras se mantenía la temperatura a a 40-50 °C. Una vez completada la adición, la solución se agitó durante 15-30 minutos adicionales hasta que los espectros infrarrojos (IR) indicaron que no quedaba más isocianato libre (NCO) (2270 cm⁻¹) en la solución. Se calculó que la solución de polímero tenía un contenido de sólidos del 57,6% en peso. La estructura se muestra en la Figura 6.

Cualquier referencia a elementos de reivindicación en singular, por ejemplo, usando los artículos "un", "uno", "una", "el", "la" o "dicho", "dicha" no se debe interpretar como que limita el elemento al singular.

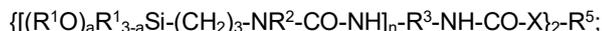
REIVINDICACIONES

- 5 1. Una composición que comprende:
- un compuesto aminofuncional; y
una poliurea terminada en alcoxisilano fabricada haciendo reaccionar:
- 10 un aducto de alcoxisilano-poliisocianato aminofuncional; con
un compuesto amino o hidroxilo difuncional,
- en la que la composición no contiene grupos isocianato sin reaccionar.
- 15 2. La composición según la reivindicación 1, en la que el compuesto aminofuncional es una monoamina, diamina o triamina, un polidimetildifenilsiloxano aminofuncional, 3-aminopropiltriétoxissilano, 3-aminopropiltrimetoxissilano, 3-aminopropilmetildietoxissilano, 1-aminometiltrimetoxissilano, una monoamina alifática, una diamina alifática, una diamina cicloalifática o un poliéter aminofuncional.
- 20 3. La composición según la reivindicación 1, en la que la poliurea terminada en alcoxisilano tiene un peso molecular de menos de 3000.
4. La composición según la reivindicación 1, en la que la poliurea terminada en alcoxisilano es un compuesto que tiene la estructura general:
- 25
- $$\{[(R^1O)_aR^1_{3-a}Si-(CH_2)_3-NR^2-CO-NH]_n-R^3-NH-CO-X\}_2-R^5;$$
- en la que a es 1, 2 o 3;
en la que n es un número entero positivo;
- 30 en la que X es -NR⁴- u -O-;
en la que cada grupo R¹ es un grupo alquilo seleccionado independientemente;
en la que cada R² y R⁴ se selecciona independientemente de hidrógeno, arilo, alquilo, cicloalquilo, alifático que contiene éster, alifático fluorado que contiene éster, alifático que contiene amida y polisiloxano;
- 35 en la que R³ es un residuo de un poliisocianato alifático, cicloalifático o aromático que tiene n+1 grupos isocianato; y
en la que R⁵ comprende un grupo seleccionado de alifático, cicloalifático, aromático, poliéster, poliéter, polisulfuro, poliuretano, policarbonato, polisiloxano y cualquier combinación de los mismos.
- 40 5. La composición según la reivindicación 1, en la que el alcoxisilano aminofuncional es N-butil-3-aminopropiltrimetoxissilano, 3-aminopropiltriétoxissilano, 3-aminopropiltrimetoxissilano, 3-aminopropilmetildietoxissilano, N-metil-3-aminopropiltrimetoxissilano, o N-[3-(trimetoxissilil)propil]-β-alanina butil éster.
- 45 6. La composición según la reivindicación 1, en la que el poliisocianato es diisocianato de hexametileno, un homopolímero de diisocianato de hexametileno, diisocianato de tolueno, diisocianato de difenil metileno, o una mezcla de los mismos.
7. La composición según la reivindicación 1, en la que el compuesto amino o hidroxilo difuncional es ácido aspártico, éster N,N'-(2-metil-1,5-pentanodiol)bis-1,1',4,4'-tetraetilico; un poliéster insaturado, un poliéster a base de caprolactona; o un polidimetilsiloxano terminado en hidroxipropilo.
- 50
8. Un procedimiento que comprende:
- 55 proporcionar una segunda composición que comprende un compuesto epoxi- o acrilato-funcional; en el que la segunda composición no contiene grupos isocianato sin reaccionar;
mezclar la composición según la reivindicación 1 con la segunda composición para formar una mezcla;
aplicar la mezcla a una superficie; y
permitir que la mezcla se cure hasta un recubrimiento.
- 60
9. El recubrimiento fabricado por el procedimiento según la reivindicación 8.
10. El recubrimiento según la reivindicación 9, en el que el compuesto de aminofuncional es un polidimetilsiloxano aminofuncional, un polidimetildifenilsiloxano, 3-aminopropiltriétoxissilano, 3-
- 65

aminopropiltrimetoxisilano, 3-aminopropilmetildietoxisilano aminofuncional, 1-aminometiltrimetoxisilano, una diamina alifática, una diamina cicloalifática, o un poliéter aminofuncional.

11. El recubrimiento según la reivindicación 9, en el que la poliurea terminada en alcoxisilano es un compuesto que tiene la estructura general:

5



en la que a es 1, 2 o 3;

en la que n es un número entero positivo;

10

en la que X es -NR⁴- u -O-;

en la que cada grupo R¹ es un grupo alquilo seleccionado independientemente;

en la que cada R² y R⁴ se selecciona independientemente de hidrógeno, arilo, alquilo, cicloalquilo, alifático que contiene éster, alifático fluorado que contiene éster, alifático que contiene amida y polisiloxano;

15

en la que R³ es un residuo de un poliisocianato alifático, cicloalifático o aromático que tiene n+1 grupos isocianato; y

en la que R⁵ comprende un grupo seleccionado de alifático, cicloalifático, aromático, poliéster, poliéter, polisulfuro, poliuretano, policarbonato, polisiloxano y cualquier combinación de los mismos.

20

12. El recubrimiento según la reivindicación 9, en el que el alcoxisilano aminofuncional es N-butil-3-aminopropiltrimetoxisilano, 3-aminopropiltriétoxosilano, 3-aminopropiltrimetoxisilano, 3-aminopropilmetildietoxisilano, N-metil-3-aminopropiltrimetoxisilano, o N-[3-(trimetoxisilil)propil]-β-alanina butil éster.

25

13. El recubrimiento según la reivindicación 9, en el que el poliisocianato es diisocianato de hexametileno, un homopolímero de diisocianato de hexametileno, diisocianato de tolueno, diisocianato de difenil metileno o una mezcla de los mismos.

30

14. El recubrimiento según la reivindicación 9, en el que el compuesto amino o hidroxilo difuncional es ácido aspártico, éster N,N-(2-metil-1,5-pentanodiol)bis-1,1', 4,4'-tetraetilico; un poliéster insaturado, un poliéster a base de caprolactona o un polidimetilsiloxano terminado en hidroxipropilo.

35

15. El recubrimiento según la reivindicación 9, en el que el compuesto epoxi- o acrilato-funcional es un dimetilpolisiloxano epoxifuncional, un polidimetildifenilsiloxano epoxifuncional, un epoxi alifático, un epoxi cicloalifático, un dimetilpolisiloxano acrilatofuncional o 1,6-hexanodiol diacrilato.

40

45

50

55

60

65

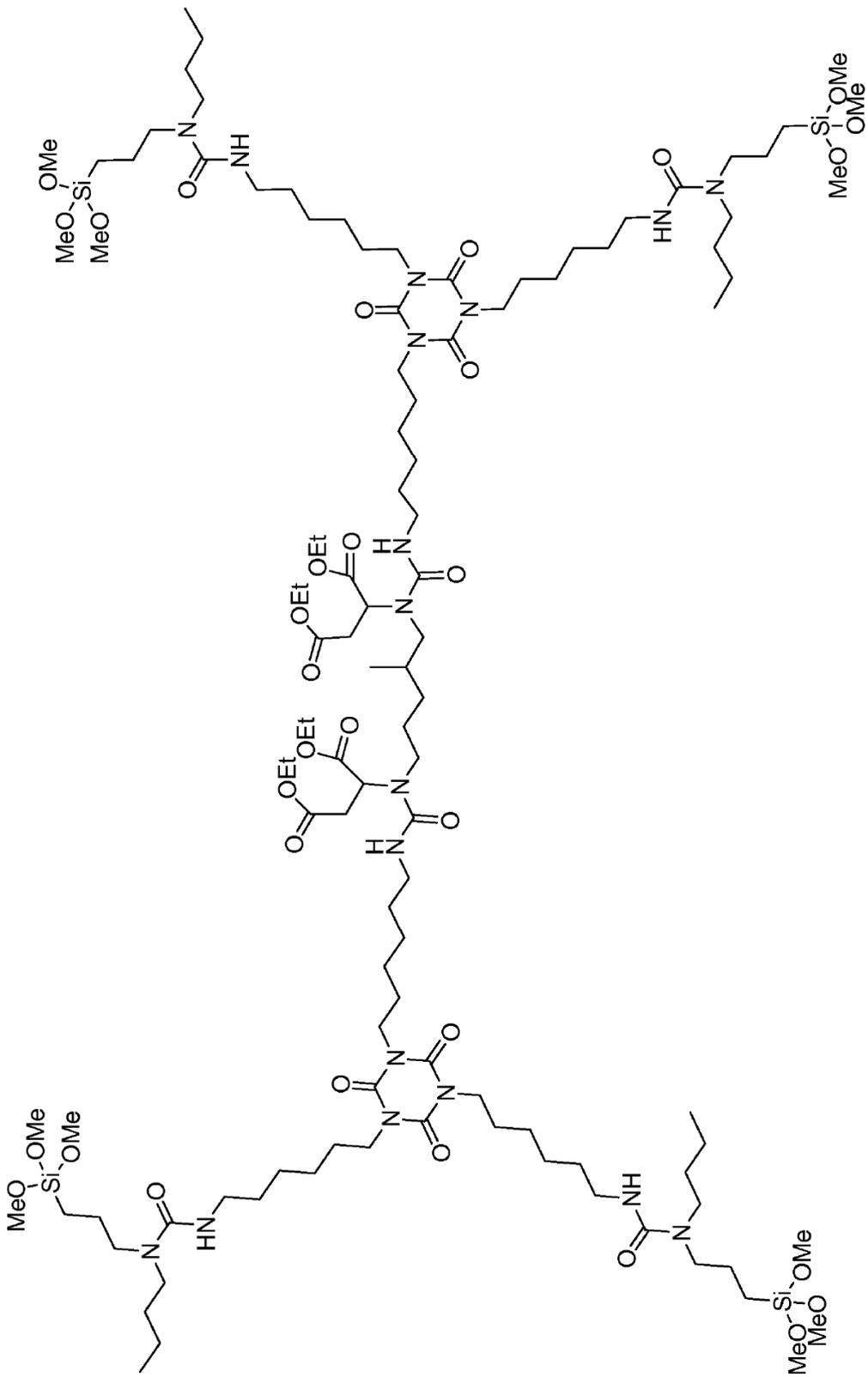


Fig. 1

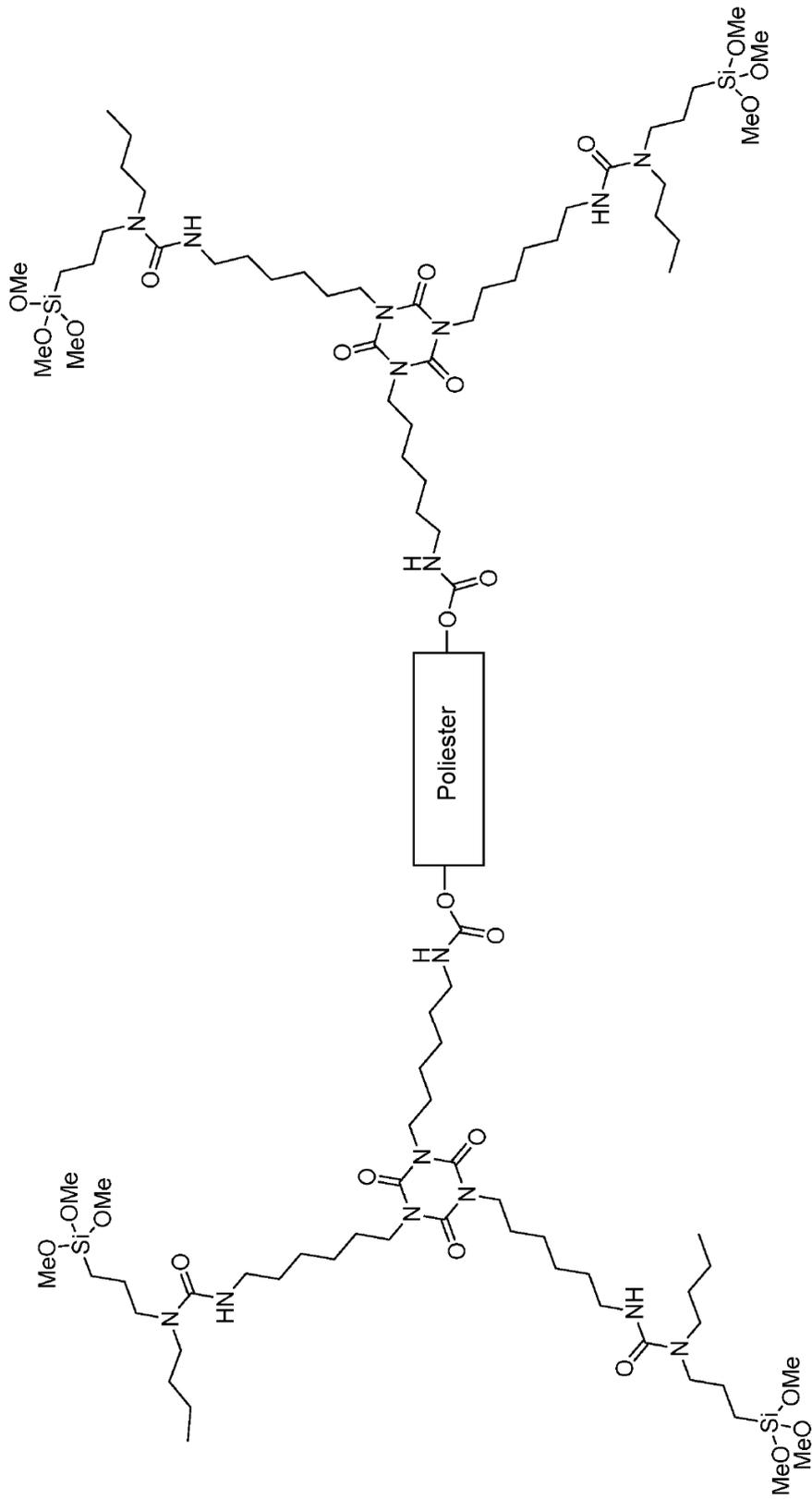


Fig. 2

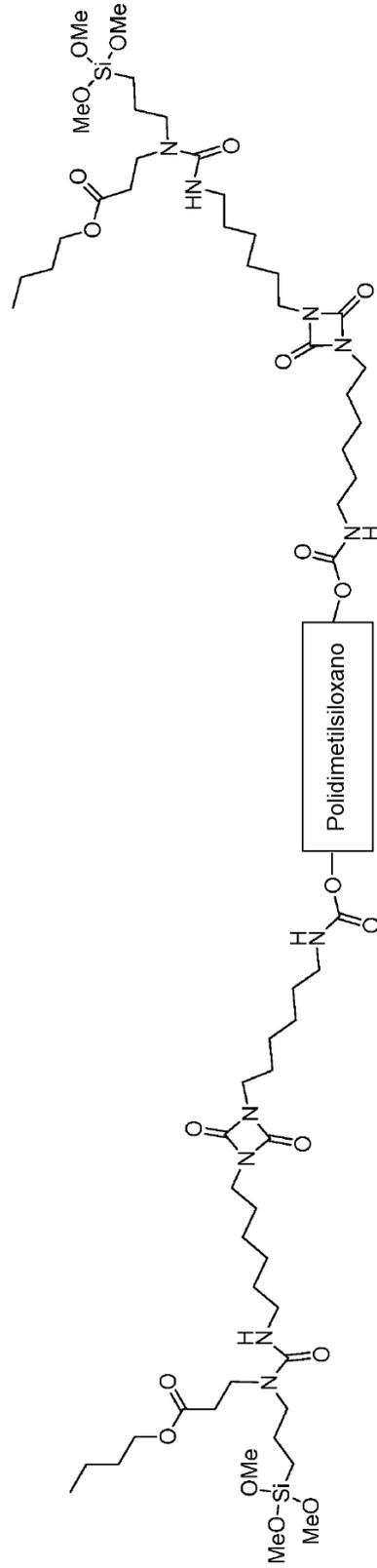


Fig. 3

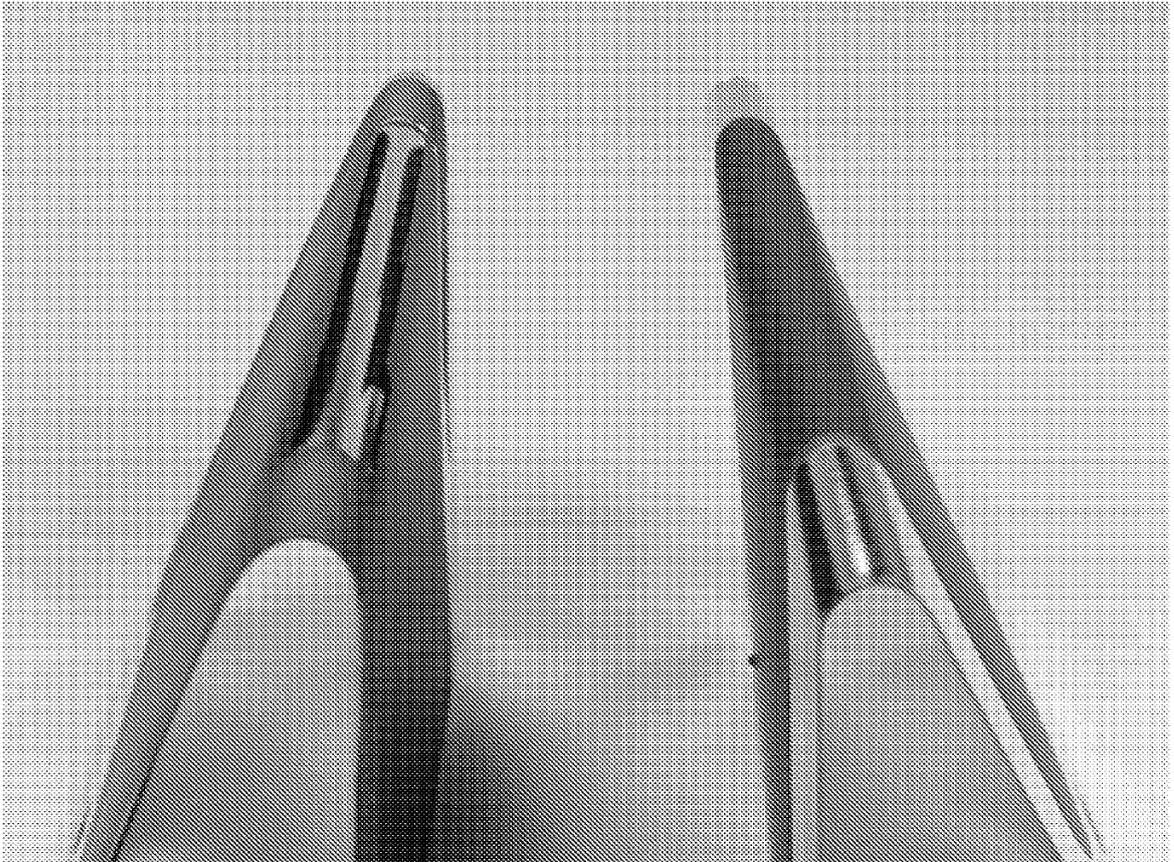


Fig. 4

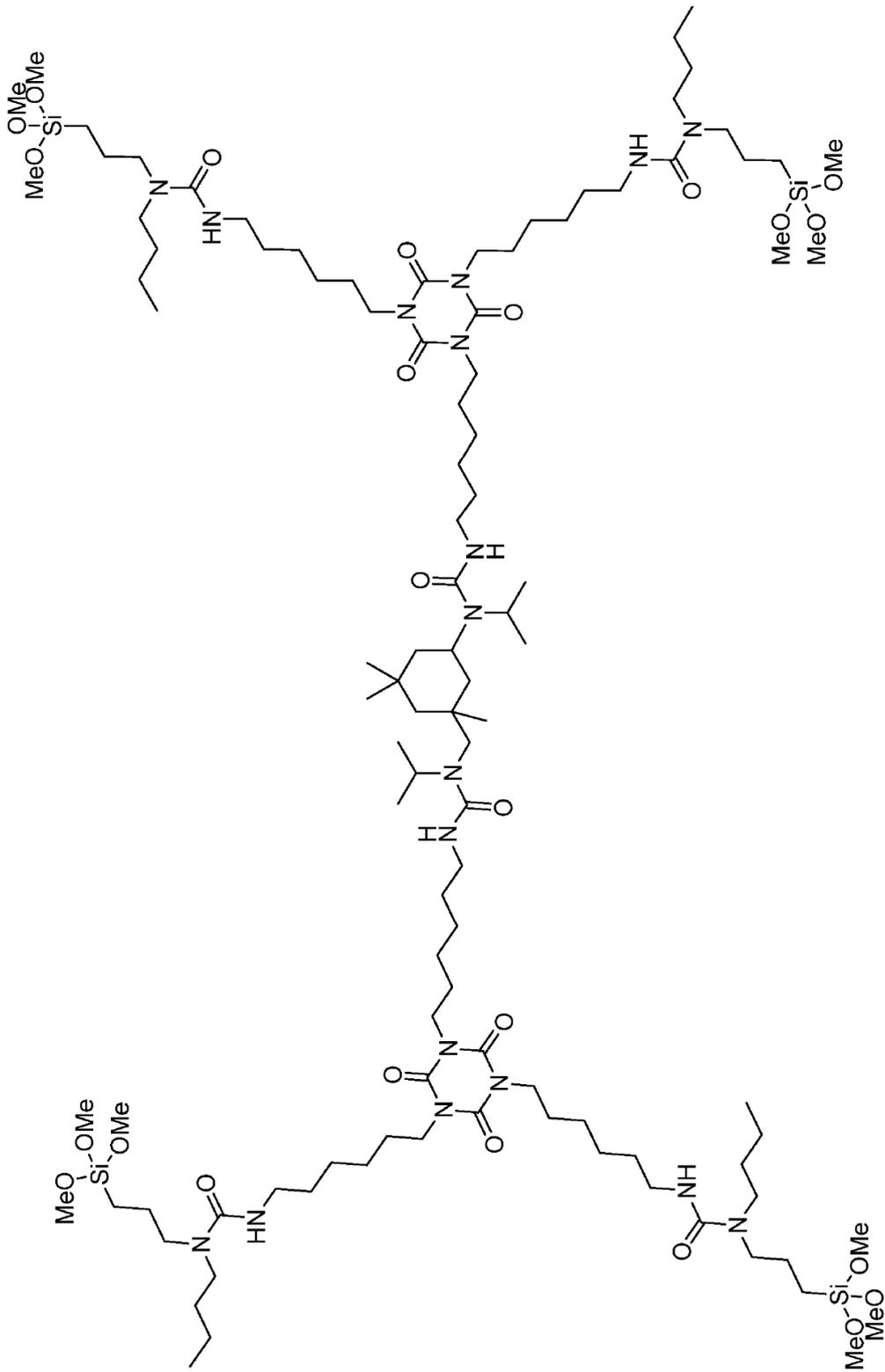


Fig. 5

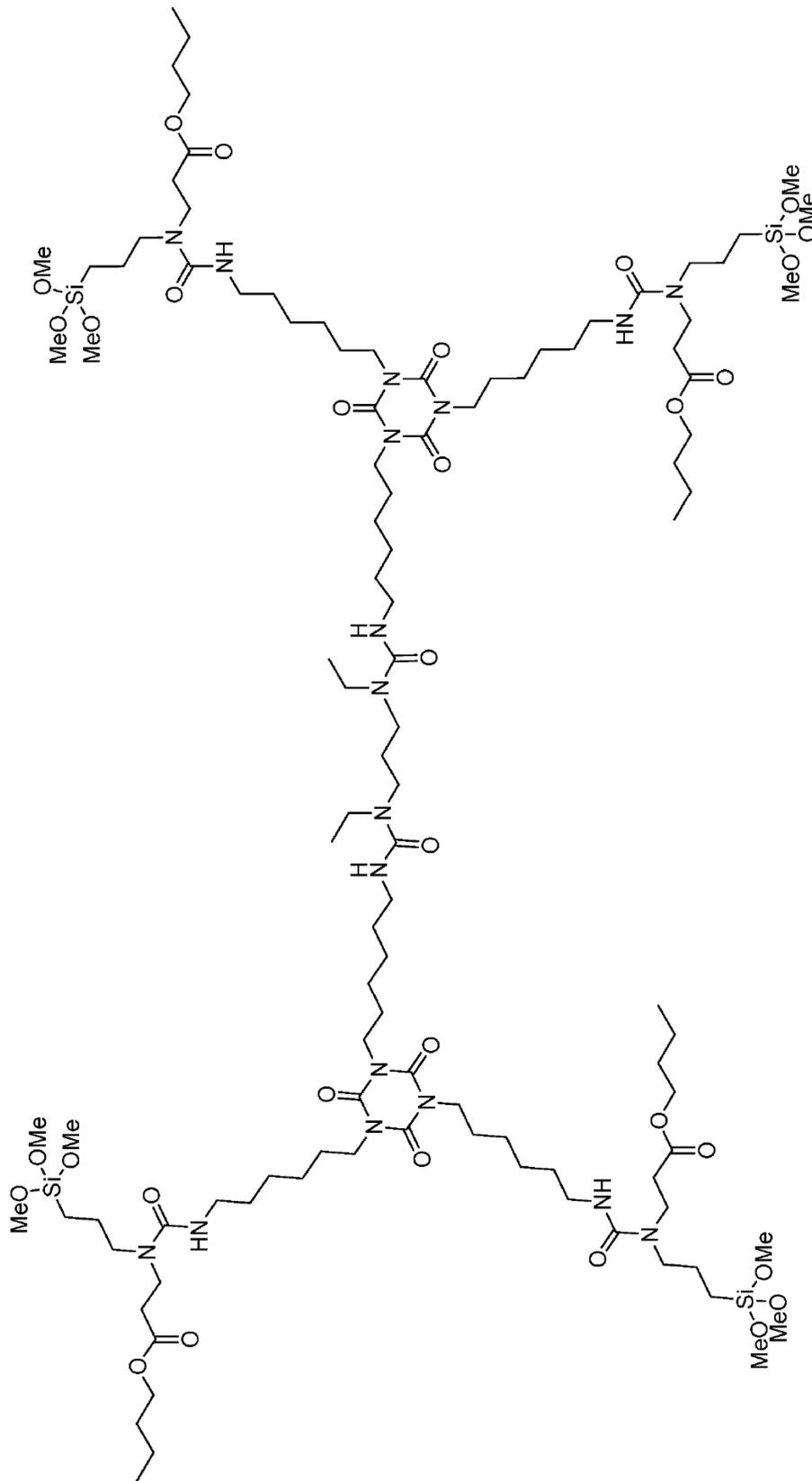


Fig. 6

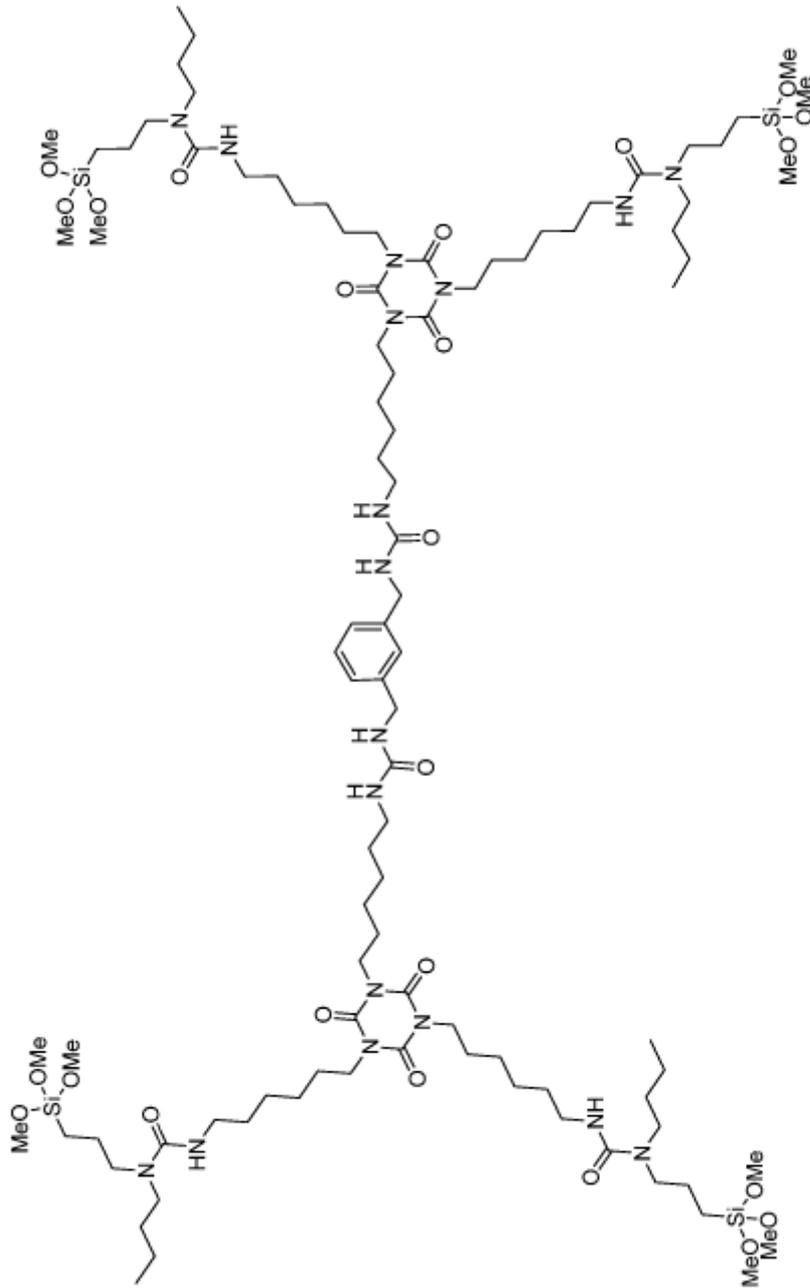


Fig. 8