



Industria y Comercio
SUPERINTENDENCIA

PCT

SOLICITUD
PATENTE DE INVENCION

21. EXPEDIENTE N°

03-48026

54. TÍTULO

*COMPOSICIONES DE POLIURETANO DE UN SOLO COMPONENTE ALTAMENTE RESISTENTES
A LA INTEMPERIE Y CURABLES EN PRESENCIA DE HUMEDAD.*

51. CLASIFICACIÓN INTERNACIONAL

C 08 C08G 18/00

71. SOLICITANTE

SIKA SCHWEIZ AG

DOMICILIO

ZÜRICH, SUIZA

74. APODERADO

JIMENA ESCOBAR URIBE

22. BOGOTÁ, D. C.

JUNIO 6, 2003



FORMULARIO ÚNICO DE SOLICITUD DE PATENTE
PCT
ENTRADA EN FASE NACIONAL

SOLICITUD DE:



Patente de Invención



Patente de Modelo de Utilidad



Capítulo I



Capítulo II

2

SOLICITANTE
(71)

Nombre: Sika Schweiz AG.

Dirección: Tüffenwies 16-22,

Nacionalidad o Domicilio: CH-8064 Zürich,

Suiza

Lugar de Constitución: Suiza

Teléfono:

Fax:

E-mail:

IDENTIFICACIÓN

C.C. ☐

NIT ☐

C.E. ☐

Otro ☐

Número

3

REPRESENTANTE
O APODERADO
(74)

Nombre: JIMENA ESCOBAR URIBE

Dirección: Cra. 11A No. 94-76 (Of. 305)

Teléfono: 6 162051/61 Fax: 6 161889

E-mail: tm-patent@escobaruribe.com

IDENTIFICACIÓN

C.C. ☒

NIT ☐

C.E. ☐

Otro ☐

Número 39.779.452 T.P.68.228

4

INVENTOR (ES)
(72)

Nombre: VER ANEXO

Dirección:

Nacionalidad o domicilio:

5

PCT (86)

Solicitud Internacional No. PCT/EP01/14390 Fecha Diciembre 7, 2001

Publicación Internacional No. WO 02/48228 A2 Fecha Junio 20, 2002

6 TÍTULO (54) COMPOSICIONES DE POLIURETANO DE UN SOLO COMPONENTE ALTAMENTE RESISTENTES A LA INTEMPERIE Y CURABLES EN PRESENCIA DE HUMEDAD.

7 Clasificación Internacional (51)

C 08 G 18/00 ; C 09 D 175/04

8 Prioridad

(33) País de Origen

(32) Fecha

(31) Número de Solicitud

JAPON

Diciembre 13, 2000

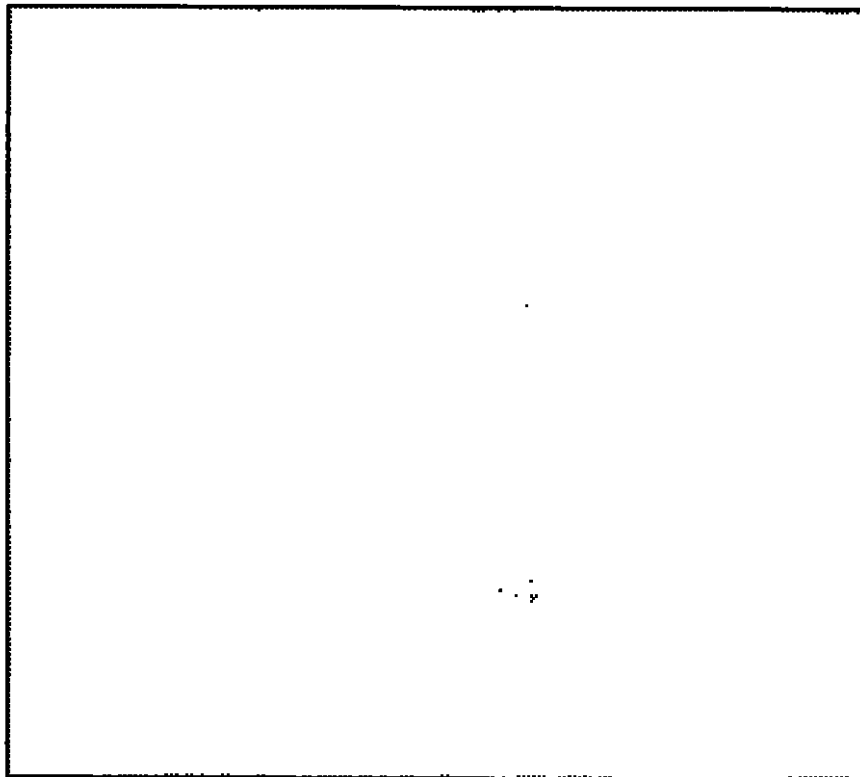
2000/379381

SI ☒ NO ☐

9 Comprobante de pago No. 03-30.117 Fecha Abril 30, 2003

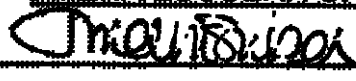
- ☐ Comprobante de pago de la tasa de presentación de la solicitud
- ☐ Documento que acredite la existencia y representación legal cuando el solicitante sea persona jurídica
- ☐ Poderes si fuere el caso
- ☐ Documento de cesión del inventor al solicitante o a su causante
- ☐ Declaraciones
- ☐ Copia de la solicitud internacional. (Resumen, descripción, reivindicaciones, dibujos)
- ☐ Traducción de la solicitud internacional al castellano. (Resumen, descripción, reivindicaciones, dibujos)
- ☐ Copia del examen preliminar internacional efectuado por la Autoridad Internacional de Examen Preliminar (IPEA).
- ☐ Traducción del examen preliminar internacional efectuado por la IPEA
- ☐ De ser el caso copia de contrato de acceso.
- ☐ De ser el caso, documento que acredite la licencia o autorización de uso de conocimientos tradicionales de las comunidades indígenas
- ☐ De ser el caso, certificado de depósito del material biológico
- ☐ Arte final 12 X 12 .
- ☐ De ser el caso, información sobre otras solicitudes de patente o títulos obtenidos en el extranjero por el mismo titular o su causante, relacionadas parcial o totalmente con la invención de esta solicitud.
- ☐ De ser el caso, modificaciones efectuadas a la solicitud internacional
- ☐ Otros

11 FIGURA CARACTERÍSTICA



12 Solicito la concesión de la patente

NOMBRE: JIMENA ESCOBAR URIBE

FIRMA: 

C.C. 39.779.452 de Usaquén T.P. 68.228

2551/PCT

ANEXOS**INVENTORES**

- 1.) **AKIRA SUGIYAMA**
(Hiratsuka City, Kanagawa 254-0017, Japón);
- 2.) **TAKUYA KUNITOMO**
(2-15-3 Rinkan, Yamamoto City, Kanagawa 242-003, Japón).

Solicito expresamente a nombre de la sociedad **SIKA SCHWEIZ AG.**, sociedad constituida de conformidad con las leyes de Japón, domiciliada en CH-8064 Zürich, Suiza, el otorgamiento de Patente para la invención titulada "**COMPOSICIONES DE POLIURETANO DE UN SOLO COMPONENTE ALTAMENTE RESISTENTES A LA INTEMPERIE Y CURABLES EN PRESENCIA DE HUMEDAD**".

Clase: C 08


JIMENA ESCOBAR URIBE
C.C. 39.779.452 de Usaquen
T.P. 68.228

2551

4

SUPERINDUSTRIA Y COMERCIO
Radicacion : 03040826 00000000 Folios: 56
Fecha (AMD): 2003-06-06 14:15:12
Tramite : 011 PCT-PATENT 379 FASE NACI 411 PRESENTAC
Dependencia: 2020 DIVISION DE NUEVAS CREACIONES

NIT : 000176089-2

RECIBO OFICIAL DE CAJA : 03 - 30,117
FECHA : ABRIL 30 DE 2003

***** CONSIGNACION *****

DEPOSITANTE	TIPO PAGO	BANCO	CUENTA	No. PAGO	FECHA PGO	Vr. PAGO
ESCOBAR URIBE ASOCIADOS	CONSIGNACION	BANCO POPULAR	050-00110-6	4885131	30/04/2003	2,000,000.

***** CONCEPTO *****

CANT. RENTISTICO	CONCEPTO	TOTAL CONCEPTO
1 50005-01-01 SOLICITUDES	1 TRAMITES DE SOL. DE PATENTE DE IN	400,000.00
	TOTAL :	\$ 400,000.00

SOM: CUATROCIENTOS MIL PESOS

RESPONSABLE : 

RECIBO DE CAJA APLICADO AL EXPEDIENTE No. _____

(12) INTERNATIONAL APPLICATION PUBLISHED UNDER THE PATENT COOPERATION TREATY (PCT)

(19) World Intellectual Property Organization
International Bureau(43) International Publication Date
20 June 2002 (20.06.2002)

PCT

(10) International Publication Number
WO 02/48228 A2

(51) International Patent Classification: C08G 18/00

(21) International Application Number: PCT/EP01/14390

(22) International Filing Date: 7 December 2001 (07.12.2001)

(25) Filing Language: English

(26) Publication Language: English

(30) Priority Data: 2000/379381 13 December 2000 (13.12.2000) JP

(71) Applicant (for all designated States except US): SIKA AG
[CH/CH]; Tüffenwies 16-22, CH-8048 Zurich (CH).

(72) Inventors; and

(75) Inventors/Applicants (for US only): SUGIYAMA, Akira
[JP/JP]; 19, Shindo, Hiratsuka City, Kanagawa 254-0017
[JP]. KUNITOMO, Takuya [JP/JP]; Verdastage-Mi-
namirinkan 309, 2-15-3 Rinkan, Yamato City, Kanagawa
242-003 (JP).(74) Common Representative: SIKA AG; DUX, Roland, R &
D. Tüffenwies 16-22, CH-8048 Zurich (CH).(51) Designated States (national): AE, AG, AL, AM, AT, AU,
AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU,
CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH,
GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KR, KG, KP, KZ, LC,
LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW,
MX, MZ, NO, NZ, PH, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI,
SK, SL, TJ, TM, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VN, YU,
ZA, ZW.(54) Designated States (regional): ARIPO patent (GH, GM,
KR, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZW), Eurasian
patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), European
patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE,
IT, LU, MC, NL, PT, SE, TR), OAPI patent (BF, BJ, CF,
CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD,
TG).

Published:

- without international search report and to be republished upon receipt of that report
- entirely in electronic form (except for this front page) and available upon request from the International Bureau

For two-letter codes and other abbreviations, refer to the "Guidance Notes on Codes and Abbreviations" appearing at the beginning of each regular issue of the PCT Gazette.

(54) Title: HIGHLY WEATHERABLE MOISTURE-CURABLE ONE-COMPONENT POLYURETHANE COMPOSITIONS

(57) Abstract: Highly weatherable, moisture-curable, one-component polyurethane composition which is curable with moisture in the air is provided at lower costs. The composition contains a main component which will form a polyurethane resin upon curing, and additives. The additives are one or more photocurable materials selected from the group consisting of unsaturated acrylic compounds, polyvinyl cinnamate, and azide-containing compounds; and a hindered amine photostabilizer. The additives may preferably further contain a thixotropy endowing agent comprising a blocked amine compound forming primary or secondary amino group with moisture, or a polyurea compound.

WO 02/48228 A2

PCT REQUEST

2001/0002WO

Original (for SUBMISSION) - printed on 05.12.2001 09:38:28 AM

0	For receiving Office use only	
0-1	International Application No.	
0-2	International Filing Date	
0-3	Name of receiving Office and "PCT International Application"	
0-4	Form - PCT/RQ/101 PCT Request	
0-4-1	Prepared using	PCT-EASY Version 2.92 (updated 01.03.2001)
0-5	Petition The undersigned requests that the present international application be processed according to the Patent Cooperation Treaty	
0-6	Receiving Office (specified by the applicant)	European Patent Office (EPO) (RO/EP)
0-7	Applicant's or agent's file reference	2001/0002WO
I	Title of invention	HIGHLY WEATHERABLE MOISTURE-CURABLE ONE-COMPONENT POLYURETHANE COMPOSITIONS
II	Applicant	
II-1	This person is:	applicant only
II-2	Applicant for	all designated States except US
II-4	Name	SIKA AG, VORMALS KASPAR WINKLER & CO.
II-5	Address:	Tüffenwies 16-22 CH-8048 Zurich Switzerland
II-6	State of nationality	CH
II-7	State of residence	CH
III-1	Applicant and/or inventor	
III-1-1	This person is:	applicant and inventor
III-1-2	Applicant for	US only
III-1-4	Name (LAST, First)	SUGIYAMA, Akira
III-1-5	Address:	19, Shindo Hiratsuka City, Kanagawa 254-0017 Japan
III-1-6	State of nationality	JP
III-1-7	State of residence	JP

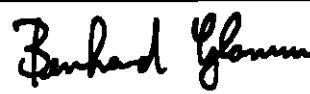
III-2	Applicant and/or inventor	
III-2-1	This person is:	applicant and inventor
III-2-2	Applicant for	US only
III-2-4	Name (LAST, First)	KUNITOMO, Takuya
III-2-5	Address:	Verdestage-Minamirinkan 309 2-15-3 Rinkan Yamato City, Kanagawa 242-003 Japan
III-2-6	State of nationality	JP
III-2-7	State of residence	JP
IV-1	Agent or common representative; or address for correspondence The person identified below is herebyhas been appointed to act on behalf of the applicant(s) before the competent International Authorities as:	agent
IV-1-1	Name (LAST, First)	GLOMM, Bernhard
IV-1-2	Address:	Intellectual Property Dept. R&D Tüffenwies 16-22 CH-8048 Zurich Switzerland
IV-1-3	Telephone No.	+41-1-436-4454
IV-1-4	Facsimile No.	+41-1-436-4660
IV-1-5	e-mail	glomm.bernhard@ch.sika.com
V	Designation of States	
V-1	Regional Patent (other kinds of protection or treatment, if any, are specified between parentheses after the designation(s) concerned)	AP: GH GM KE LS MW ME SD SL SZ TZ UG ZW and any other State which is a Contracting State of the Harare Protocol and of the PCT EA: AM AZ BY KG KZ MD RU TJ TM and any other State which is a Contracting State of the Eurasian Patent Convention and f the PCT EP: AT BE CH&LI CY DE DK ES FI FR GB GR IE IT LU MC NL PT SE TR and any other State which is a Contracting State of the European Patent Convention and of the PCT OA: BF BJ CF CG CI CM GA GN GQ GW ML MR NE SN TD TG and any other State which is a member State of OAPI and a Contracting State of the PCT

V-2	National Patent (other kinds of protection or treatment, if any, are specified between parentheses after the designation(s) concerned)	AE AG AL AM AT AU AE BA BB BG BR BY BE CA CH&LI CN CO CR CU CE DE DK DM DE EC EE ES FI GB GD GE GH GM HR HU ID IL IN IS JP KE KG KP KR KZ LC LK LR LS LT LU LV MA MD MG MK MN MW MX MZ NO NZ PH PL PT RO RU SD SE SG SI SK SL TJ TN TR TT TZ UA UG US UZ VN YU ZA ZW	
V-5	Precautionary Designation Statement In addition to the designations made under items V-1, V-2 and V-3, the applicant also makes under Rule 4.9(b) all designations which would be permitted under the PCT except any designation(s) of the State(s) indicated under item V-6 below. The applicant declares that those additional designations are subject to confirmation and that any designation which is not confirmed before the expiration of 15 months from the priority date is to be regarded as withdrawn by the applicant at the expiration of that time limit.		
V-6	Exclusion(s) from precautionary designations	NONE	
VI-1	Priority claim of earlier national application		
VI-1-1	Filing date	13 December 2000 (13.12.2000)	
VI-1-2	Number	2000-379381	
VI-1-3	Country	JP	
VII-1	International Searching Authority Chosen	European Patent Office (EPO) (ISA/EP)	
VIII	Declarations	Number of declarations	
VIII-1	Declaration as to the identity of the inventor	-	
VIII-2	Declaration as to the applicant's entitlement, as at the international filing date, to apply for and be granted a patent	-	
VIII-3	Declaration as to the applicant's entitlement, as at the international filing date, to claim the priority of the earlier application	-	
VIII-4	Declaration of inventorship (only for the purposes of the designation of the United States of America)	-	
VIII-5	Declaration as to non-prejudicial disclosures or exceptions to lack of novelty	-	
IX	Check list	number of sheets	electronic file(s) attached
IX-1	Request (including declaration sheets)	4	-
IX-2	Description	22	-
IX-3	Claims	2	-
IX-4	Abstract	1	EEABST00.TXT
IX-5	Drawings	0	-
IX-7	TOTAL	29	

PCT REQUEST

2001/0002WO

Original (for SUBMISSION) - printed on 05.12.2001 09:38:26 AM

	Accompanying items	paper document(s) attached	electronic file(s) attached
IX-8	Fee calculation sheet	✓	-
IX-17	PCT-EASY diskette	-	Diskette
IX-19	Figure of the drawings which should accompany the abstract		
IX-20	Language of filing of the international application	English	
X-1	Signature of applicant, agent or common representative		
X-1-1	Name (LAST, First)	GLOMM, Bernhard	

FOR RECEIVING OFFICE USE ONLY

10-1	Date of actual receipt of the purported international application	
10-2	Drawings:	
10-2-1	Received	
10-2-2	Not received	
10-3	Corrected data of actual receipt due to later but timely received papers or drawings completing the purported international application	
10-4	Date of timely receipt of the required corrections under PCT Article 11(2)	
10-5	International Searching Authority	ISA/EP
10-6	Transmittal of search copy delayed until search fee is paid	

FOR INTERNATIONAL BUREAU USE ONLY

11-1	Date of receipt of the record copy by the International Bureau	
------	--	--

(19) World Intellectual Property Organization
International Bureau



(43) International Publication Date
20 June 2002 (20.06.2002)

PCT

(10) International Publication Number
WO 02/048228 A3

(51) International Patent Classification²: C09D 175/04, C08G 18/10, C08L 75/04

(21) International Application Number: PCT/EP01/14390

(22) International Filing Date: 7 December 2001 (07.12.2001)

(25) Filing Language: English

(26) Publication Language: English

(30) Priority Data: 2000/379381 13 December 2000 (13.12.2000) JP

(71) Applicant (for all designated States except US): SIKA AG [CH/CH]; Tüffenwies 16-22, CH-8048 Zurich (CH).

(72) Inventors; and

(75) Inventors/Applicants (for US only): SUGIYAMA, Akira [JP/JP]; 19, Shindo, Hiratsuka City, Kanagawa 254-0017 (JP). KUNITOMO, Takuya [JP/JP]; Vardestage-Minamirinkan 309, 2-15-3 Rinkan, Yamato City, Kanagawa 242-003 (JP).

(74) Common Representative: SIKA AG; DUX, Roland, R & D, Tüffenwies 16-22, CH-8048 Zurich (CH).

(81) Designated States (national): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NO, NZ, PH, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZA, ZW.

(84) Designated States (regional): ARIPO patent (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZW), Eurasian patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), European patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, TR), OAPI patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Published:

— with international search report

(88) Date of publication of the international search report: 12 December 2002

For two-letter codes and other abbreviations, refer to the "Guidance Notes on Codes and Abbreviations" appearing at the beginning of each regular issue of the PCT Gazette.

WO 02/048228 A3

(54) Title: HIGHLY WEATHERABLE MOISTURE-CURABLE ONE-COMPONENT POLYURETHANE COMPOSITIONS

(57) Abstract: Highly weatherable, moisture-curable, one-component polyurethane composition which is curable with moisture in the air is provided at lower costs. The composition contains a main component which will form a polyurethane resin upon curing, and additives. The additives are one or more photocurable materials selected from the group consisting of unsaturated acrylic compounds, polyvinyl cinnamate, and azide-containing compounds; and a hindered amine photostabilizer. The additives may preferably further contain a thixotropy endowing agent comprising a blocked amine compound forming primary or secondary amino group with moisture, or a polyurea compound.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No.
PCT/EP 01/14390A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
IPC 7 C09D175/04 C08G18/10 C08L75/04

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
IPC 7 C08G C08L

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

WPI Data, EPO-Internal, PAJ

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US 5 959 775 A (JOSEPH ET AL) 28 September 1999 (1999-09-28) column 2, line 44 -column 8, line 35; claims 1,3-12; examples 1,2	1
P,X	EP 1 152 019 A (SIKA) 7 November 2001 (2001-11-07) page 2, line 27 -page 4, line 7; claims 1-11,17; examples	1,3,5
A	EP 0 947 529 A (SIKA) 6 October 1999 (1999-10-06) page 2, line 44 -page 8, line 13; claim 1	1,2
A	US 5 744 543 A (HUYER ET AL) 28 April 1998 (1998-04-28) column 1, line 60 -column 3, line 13; claims 1-17; examples	1

☐ Further documents are listed in the continuation of box C.☒ Patent family members are filed in annex.

* Special categories of cited documents:

- *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- *E* earlier document but published on or after the international filing date
- *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- *T* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- *X* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- *Y* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
- *G* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

5 July 2002

Date of mailing of the international search report

16/07/2002

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel: (+31-70) 340-2040, Tx: 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Bourgonje, A

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP 01/14390

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 5959775	A	28-09-1999	AU 7103698 A CA 2315059 A1 CN 1283275 T EP 1042693 A1 JP 2001527222 T WO 9932908 A1	12-07-1999 01-07-1999 07-02-2001 11-10-2000 25-12-2001 01-07-1999
EP 1152019	A	07-11-2001	EP 1152019 A1 JP 2002012850 A US 2002007003 A1	07-11-2001 15-01-2002 17-01-2002
EP 947529	A	06-10-1999	EP 0947529 A1 JP 11322893 A US 6136942 A	06-10-1999 26-11-1999 24-10-2000
US 5744543	A	28-04-1998	DE 4420151 A1 AT 169661 T DE 59503181 D1 DK 764192 T3 WO 9533800 A1 EP 0764192 A1 ES 2119449 T3 GR 3027761 T3 JP 10501012 T	14-12-1995 15-08-1998 17-09-1998 10-05-1999 14-12-1995 26-03-1997 01-10-1998 30-11-1998 27-01-1998

TRATADO DE COOPERACION EN MATERIA DE PATENTES
PCT
INFORME EXAMEN PRELIMINAR INTERNACIONAL
(PCT artículo 36 y regla 70)

Referencia del solicitante o agente 2001/0002WO	PARA PROSEGUIR Ver notificación de la transmisión del examen preliminar internacional (formato PCT/IPEA/416)	
Nº Solicitud Internacional PCT/EP01/14390	Fecha de presentación Internacional (día/mes/año) 07/12/2001	Fecha de prioridad (día/mes/año) 13/12/2000
Clasificación Internacional de Patentes (IPC) o clasificación nacional e IPC C09D175/04		
Solicitante SYKA AG, VORMALS KASPAR WINKLER & CO		

1	Este examen preliminar internacional ha sido preparado por esta Autoridad encargada del Examen Preliminar Internacional y es transmitida al solicitante de acuerdo con el artículo 36
2	Este INFORME consiste de un total de 5 páginas, incluyendo esta hoja ___ Este informe también está acompañado por ANEXOS esto es hojas de la descripción, reivindicaciones y/o dibujos los cuales han sido modificados y son la base para este informe y/o hojas que contienen rectificaciones presentadas ante esta Autoridad (ver Regla 70 16 y Sección 607 de las Instrucciones Administrativas bajo el PCT) Estos anexos consisten en un total de ___ hojas
3	Este informe contiene indicaciones que se relacionan con los siguientes puntos. I <u>X</u> Base del Informe II ___ Prioridad III ___ El no-establecimiento de opinión en relación con la novedad, nivel inventivo y aplicación industrial IV ___ Falta de unidad de invención V <u>X</u> Declaración motivada bajo el Art. 35(2) con relación a la novedad nivel inventivo o aplicación industrial, citaciones y explicaciones que soportan dicha declaración VI ___ Ciertos documentos citados VII ___ Ciertos defectos en la solicitud internacional VIII ___ Ciertas observaciones en la solicitud internacional

Fecha de presentación de la demanda 02/07/2002	Fecha en que se completó este informe 20 09 2002
Nombre y dirección de la autoridad encargada del examen preliminar internacional Oficina de Patentes Europea NL-2280 I IV Rijswijk-Pays Bas Tel +49 89 2399-0 Tx 523656 epmu d Fax +49 89 2399 - 4465	Oficial autorizado BUESTRICH R Teléfono +31 70 340 2857

I. BASE DEL INFORME

1. En relación con los elementos de la solicitud Internacional (las hojas de reemplazo que han sido suministradas a la oficina receptora como respuesta a la invitación bajo el artículo 14 serán referidas como "presentadas originalmente" y no están anexas a este Informe debido a que no contienen modificaciones (Regla 70.16 y 70.17)):

CAPITULO DESCRIPTIVO, PAGINAS:

1-22 Como fueron presentadas originalmente

REIVINDICACIONES, No.:

1-8 Como fueron presentadas originalmente

2. En relación con el idioma, todos los elementos marcados anteriormente fueron suministrados a esta Autoridad en el idioma en que la solicitud internacional fue presentada, a menos que se indique lo contrario bajo este punto.

Estos elementos fueron suministrados o estaban disponibles para esta autoridad en el siguiente idioma, el cual es:

- ☐ El idioma de la traducción aportada a efectos de la búsqueda internacional (bajo la Regla 23.1(b))
- ☐ El idioma de publicación de la solicitud internacional (bajo la Regla 48.3(b))
- ☐ El idioma de la traducción suministrada para efecto del examen preliminar internacional (bajo la Regla 55.2 y/o 55.3)
3. Respecto a cualquier secuencia nucleótido y/o aminoácido revelado en la solicitud internacional, el examen preliminar internacional fue llevado a cabo con base en la lista de secuencias:
- ☐ Contenidas en la solicitud internacional de forma escrita
- ☐ Presentadas junto con la solicitud internacional en forma legible por computador
- ☐ Aportada posteriormente a esta Autoridad en forma escrita
- ☐ Suministrada posteriormente a esta Autoridad en forma legible por computador
- ☐ La declaración de que la lista de secuencias aportada posteriormente en forma escrita no va más allá que lo revelado en la solicitud internacional como fue presentada.
- ☐ La declaración de que la información inscrita en forma legible por computador es idéntica a la lista de secuencias en forma escrita aportada.

4. Las modificaciones han resultado en la cancelación de:

☐ El capitulo descriptivo

páginas:

☐ Las reivindicaciones

Nos.:

☐ Los dibujos

hojas:

5. ____ Este informe ha sido establecido como si (algunas de) las modificaciones no hubieran sido efectuadas debido a que se ha considerado que van más allá de lo reivindicado mediante la solicitud internacional (Regla 70.2(c)):

(A cualquier hoja de reemplazo que contenga dichas modificaciones debe hacerse referencia bajo el punto 1 y ser anexada a este informe)

6. Observaciones adicionales, si necesarias:

V. Declaración motivada, bajo el Art. 35(2) con relación a la novedad, nivel inventivo o aplicación Industrial; citasiones y explicaciones que sustentan dicha declaración

1. Declaración

Novedad	SI:	Reivindicaciones 1-6
	NO:	Reivindicaciones
Nivel Inventivo	SI:	Reivindicaciones 1-6
	NO:	Reivindicaciones
Aplicación Industrial	SI:	Reivindicaciones 1-6
	NO:	Reivindicaciones

2. Citaciones y explicaciones
Ver hoja anexa

Re ítem V

Declaración motivada con relación a la novedad, nivel inventivo o aplicación Industrial, Art. 33(1) a (4) PCT:

D1: US5744543

1.) La materia de las reivindicaciones 1 a 6 es novedosa en el sentido del Art.33(2) PCT. Ninguno de los documentos citados en el Informe de búsqueda Europeo revela composiciones de poliuretano de un solo componente altamente resistentes a la intemperie y curables en presencia de humedad, las cuales están caracterizadas por ser curables en presencia de humedad en el aire y contiene aditivos que comprenden:

- **uno o más materiales fotocurables seleccionados del grupo constituido por compuestos insaturados acrílicos, poli(cinamato de vinilo) y compuestos que contienen azida,**
- **un fotoestabilizador amínico con impedimento estérico**
- **adicionalmente, un compuesto amínico bloqueado que formará un grupo amino primario o secundario con la humedad**
- **adicionalmente, un agente aportador de tixotropía**
- **el agente comprende un compuesto de poliurea representado por la fórmula R1(NHCON-R2,-R3)**

2.) La presente solicitud también cumple con los requerimientos del Art.33(3) PCT porque la materia de las reivindicación 1 a 6 es inventiva.

D1 revela un adhesivo de un único componente que utiliza un mecanismo dual de curamiento y por lo tanto puede considerarse como el estado de la técnica más cercano.

Este consiste en un composición de poliuretano de un solo componente curable en presencia de humedad y compuestos acrílicos insaturados como aditivos (ej. 5) pero no revela un fotoestabilizador amínico con impedimento estérico. D1 adicionalmente difiere de la presente invención en cuanto a que utiliza un mecanismo de curación iniciado mediante aire para curar los compuestos insaturados vs. el fotocurado para la aplicación.

El problema de la presente solicitud es el proveer una composición de poliuretano curable en presencia de humedad por una parte la cual es altamente climatizada.

Este problema es resuelto al adicionar un fotoestabilizador amínico con impedimento estérico HAS al compuesto acrílico insaturado. Los resultados de la prueba de climatización mejora a 1500h (hasta que se presentan grietas) para el componente acrílico +HAS en el ejemplo 1, vs. 1200h para el componente únicamente acrílico en el ejemplo comparativo 2.

No se da indicación en el estado de la técnica que la adición de HAS a compuestos acrílicos insaturados mejoran la climatización de los sellantes PU de una parte. Por lo tanto, la presencia de nivel inventivo puede ser reconocida para la materia de las reivindicaciones 1-6 vis-a-vis los documentos del Informe de búsqueda.

3.) La materia de las reivindicaciones 1-6 es aplicable Industrialmente y por lo tanto la presente solicitud también cumple con los requerimientos del Art. 33(4) PCT.

PATENT COOPERATION TREATY

PCT

INTERNATIONAL PRELIMINARY EXAMINATION REPORT

(PCT Article 36 and Rule 70)

Applicant's or agent's file reference 2001/0002WO		FOR FURTHER ACTION See Notification of Transmittal of International Preliminary Examination Report (Form PCT/PEA416)
International application No. PCT/EP01/14380	International filing date (day/month/year) 07/12/2001	Priority date (day/month/year) 13/12/2000
International Patent Classification (IPC) or national classification and IPC C09D175/04		
Applicant SIKA AG, VORMALS KASPAR WINKLER & CO.		
1. This international preliminary examination report has been prepared by this International Preliminary Examining Authority and is transmitted to the applicant according to Article 36. 2. This REPORT consists of a total of 5 sheets, including this cover sheet. ☐ This report is also accompanied by ANNEXES, i.e. sheets of the description, claims and/or drawings which have been amended and are the basis for this report and/or sheets containing rectifications made before this Authority (see Rule 70.16 and Section 607 of the Administrative Instructions under the PCT). These annexes consist of a total of sheets.		
3. This report contains indications relating to the following items: - I ☒ Basis of the report - II ☐ Priority - III ☐ Non-establishment of opinion with regard to novelty, inventive step and industrial applicability - IV ☐ Lack of unity of invention - V ☒ Reasoned statement under Article 35(2) with regard to novelty, inventive step or industrial applicability; citations and explanations supporting such statement - VI ☐ Certain documents cited - VII ☐ Certain defects in the international application - VIII ☐ Certain observations on the international application		
Date of submission of the demand 02/07/2002		Date of completion of this report 20.08.2002
Name and mailing address of the international preliminary examining authority:  European Patent Office D-80288 Munich Tel. +49 89 2369 - 0 Tx: 523656 epmu d Fax: +49 89 2369 - 4465		Authorized officer Buestrich, R Telephone No. +49 89 2369 7473 

INTERNATIONAL PRELIMINARY EXAMINATION REPORT

International application No. PCT/EP01/14390

I. Basis of the report

1. With regard to the elements of the international application (*Replacement sheets which have been furnished to the receiving Office in response to an invitation under Article 14 are referred to in this report as "originally filed" and are not annexed to this report since they do not contain amendments (Rules 70.16 and 70.17):*

Description, pages:

1-22 as originally filed

Claims, No.:

1-6 as originally filed

2. With regard to the language, all the elements marked above were available or furnished to this Authority in the language in which the international application was filed, unless otherwise indicated under this item.

These elements were available or furnished to this Authority in the following language: , which is:

- ☐ the language of a translation furnished for the purposes of the international search (under Rule 23.1(b)).
- ☐ the language of publication of the international application (under Rule 48.3(b)).
- ☐ the language of a translation furnished for the purposes of international preliminary examination (under Rule 55.2 and/or 55.3).

3. With regard to any nucleotide and/or amino acid sequence disclosed in the international application, the international preliminary examination was carried out on the basis of the sequence listing:

- ☐ contained in the international application in written form.
- ☐ filed together with the international application in computer readable form.
- ☐ furnished subsequently to this Authority in written form.
- ☐ furnished subsequently to this Authority in computer readable form.
- ☐ The statement that the subsequently furnished written sequence listing does not go beyond the disclosure in the international application as filed has been furnished.
- ☐ The statement that the information recorded in computer readable form is identical to the written sequence listing has been furnished.

4. The amendments have resulted in the cancellation of:

- ☐ the description, pages:
- ☐ the claims, Nos.:
- ☐ the drawings, sheets:

5. ☐ This report has been established as if (some of) the amendments had not been made, since they have been considered to go beyond the disclosure as filed (Rule 70.2(c)).

**INTERNATIONAL PRELIMINARY
EXAMINATION REPORT**

International application No. PCT/EP01/14390

(Any replacement sheet containing such amendments must be referred to under item 1 and annexed to this report.)

6. Additional observations, if necessary:

V. Reasoned statement under Article 35(2) with regard to novelty, inventive step or industrial applicability; citations and explanations supporting such statement

1. Statement

Novelty (N)	Yes:	Claims	1-6
	No:	Claims	
Inventive step (IS)	Yes:	Claims	1-6
	No:	Claims	
Industrial applicability (IA)	Yes:	Claims	1-6
	No:	Claims	

**2. Citations and explanations
see separate sheet**

Re item V:

Reasoned statement with regard to novelty and inventive step and industrial applicability, Article 33(1) to (4) PCT:

D1 US5744543

1.) The subject-matter of present claims 1 to 6 is novel in the sense of Art.33(2) PCT. None of the documents cited in the European search report discloses moisture-curable one component polyurethane compositions, which are characterized by being curable with moisture in the air and contain additives comprising:

- one or more photocurable materials selected from the group consisting of unsaturated acrylic compounds, polyvinyl cinnamate and azide-containing compounds,
- a hindered amine photostabilizer
- additionally a blocked amine compound which will form a primary or secondary amino group with moisture
- further a thixtropy endowing agent
- the agent comprising a polyurea compound represented by the formula R1(NHCON-R2,-R3)

2.) The present application also meets the requirements of Article 33(3) PCT because the subject-matter of claim 1 to 6 is inventive.

D1 discloses a single-component adhesive using a dual curing mechanism and may therefore be regarded as closest prior art.

It consists of a moisture-curable one component polyurethane composition and unsaturated acrylic compounds as additives (ex. 5) but does not disclose a hindered amine photostabilizer. D1 further differs in that it uses an air initiated cure mechanism to cure the unsaturated compounds vs. photocure for the application.

The problem of the present application is to provide a one part moisture curable polyurethane composition which is highly weatherable.

This problem is solved with the addition of a hindered amine photostabilizer HAS to the

INTERNATIONAL PRELIMINARY

International application No. PCT/EP01/14390

EXAMINATION REPORT - SEPARATE SHEET

unsaturated acrylic compound. The weatherability test result improves to 1500h (until cracks occur) for acrylic component+HAS in example 1, vs. 1200h for only acrylic component in comparative example 2.

No indication is given in the prior art that additions of HAS to unsaturated acrylic compounds do improve weatherability of one-part PU sealants. Therefore the presence of an inventive step can be acknowledged for the subject-matter of claims 1-6 vis-à-vis the documents of the search report.

3.) The subject-matter of claims 1-6 is industrial applicable and therefore the present application also meets the requirements of Article 33(4) PCT.

COMPOSICIONES DE POLIURETANO DE UN SOLO COMPONENTE
ALTAMENTE RESISTENTES A LA INTemperIE Y CURABLES EN
PRESENCIA DE HUMEDAD

Antecedentes de la Invención

5 **1. Campo de la Invención**

La presente invención se refiere a composiciones de poliuretano de un solo componente altamente resistentes a la intemperie y curables en presencia de humedad, que se utilizan adecuadamente como agentes de
10 sellado, adhesivos para uso en interiores y exteriores, y materiales impermeabilizantes para tejados y superficies de muros.

2. Descripción de la Técnica Anterior

Convencionalmente, se han utilizado composiciones
15 de poliuretano de un solo componente curables en presencia de humedad, principalmente como agentes de sellado, adhesivos para uso en interiores y exteriores, y materiales impermeabilizantes para tejados y superficies de muros. Estas composiciones no han
20 estado, sin embargo, exentas de problemas tales como deterioro precoz de la superficie y formación de grietas en los productos curados, cuando se utilizan bajo exposición al ambiente exterior.

Con tales antecedentes, las composiciones de poli-
25 uretano convencionales de un solo componente curables en presencia de humedad se han preparado por adición de un antioxidante para retardar el deterioro superficial.

Adicionalmente, un poliéster que tiene una resistencia excelente a la intemperie se ha utilizado
30 como el prepolímero a mezclar en la composición de poliuretano de un solo componente curable en presencia de humedad, en lugar de los prepolímeros ordinarios.

Adicionalmente, en lugar de estas composiciones curables en presencia de humedad se han utilizado en

- 2 -

parte composiciones de un solo componente que causan menos deterioro de la superficie en la etapa precoz de exposición al exterior.

5 Sin embargo, la mera adición de un antioxidante a las composiciones de poliuretano de un solo componente curables en presencia de humedad como se ha mencionado anteriormente, no ha podido mejorar satisfactoriamente la resistencia a la intemperie, por lo que se desea una fórmula para mejora ulterior.

10 Aunque el uso de un poliéster como el prepolímero proporciona una mejora suficiente en la resistencia a la intemperie, son inevitables problemas económicos, debido a que los prepolímeros de poliéster son más caros que dichos prepolímeros convencionales.

15 Asimismo, las composiciones de un solo componente de silicona modificada curables en presencia de humedad presentan problemas tales como el hecho de que la fuerza de adhesión es inferior, en comparación con las composiciones de poliuretano de un solo componente curables en presencia de humedad, y que el grado de deterioro superficial llega a ser más importante que los alcanzados en las composiciones de poliuretano de un solo componente curables en presencia de humedad, cuando se exponen a condiciones exteriores durante un
20 periodo de tiempo suficientemente largo.
25

Sumario de la Invención

Teniendo presentes las situaciones anteriores, un objeto de la presente invención es proporcionar composiciones de poliuretano de un solo componente curables en presencia de humedad que tienen una
30 resistencia elevada a la intemperie, con un aumento de coste reducido.

Después de investigaciones exhaustivas para resolver los problemas mencionados anteriormente, los

- 3 -

inventores han completado la presente invención. Así,
las composiciones de poliuretano de un solo componente
curables en presencia de humedad de acuerdo con la
presente invención son composiciones de un solo
5 componente (es decir de un solo componente o líquido
simple) curables con la humedad del aire, y contienen
un componente principal que formará una resina de
poliuretano después del curado, y aditivos, en las
cuales dichos aditivos comprenden uno o más materiales
10 fotocurables seleccionados del grupo constituido por
compuestos insaturados acrílicos, poli(cinamato de
vinilo) y compuestos que contienen azida, y un
fotoestabilizador amínico con impedimento estérico.

Los aditivos mencionados anteriormente pueden
15 contener de manera preferible además un compuesto
amínico bloqueado que formará un grupo amino primario o
secundario con la humedad.

Adicionalmente, los aditivos mencionados
anteriormente pueden contener además de manera
20 preferible un agente aportador de tixotropía que
comprende una carga inorgánica tratada con un material
orgánico seleccionado del grupo constituido por ácidos
grasos, sales metálicas de ácidos grasos, ésteres de
ácidos grasos, ácidos resínicos, agentes tensioactivos
25 y poliacrilatos.

Adicionalmente, los aditivos anteriores pueden
comprender de manera preferible un agente aportador de
tixotropía que comprende un compuesto de poliurea
representado por la fórmula:

30
$$R^1(NHCON-R^2, -R^3)_n$$

en la cual R^1 es un residuo procedente de
poliisocianato; R^2 y R^3 son residuos procedentes cada
uno de una monoamina, y uno de estos residuos puede ser

- 4 -

un átomo de hidrógeno; y m es un número entero de 2 a 4.

Preferiblemente, el agente aportador de tixotropía que comprende un compuesto de poliurea puede añadirse a la presente composición en la forma de un compuesto o puede añadirse a la presente composición en la forma de una pasta formada por dispersión del agente en un compuesto éster de ftalato.

Las presentes composiciones de poliuretano de un solo componente curables en presencia de humedad son muy resistentes a la intemperie, y pueden proporcionarse con menores costes que aquéllas que utilizan un prepolímero de poliéster o composiciones de un solo componente de silicona modificada curables en presencia de humedad.

Además, la estabilidad al almacenamiento y la tixotropía de las presentes composiciones están muy mejoradas por la incorporación de un agente aportador de tixotropía que comprende un compuesto de poliurea mencionado anteriormente a los aditivos.

Descripción de las Realizaciones Preferidas

La presente invención se describirá con mayor detalle más adelante en esta memoria. Las composiciones de poliuretano curables en presencia de humedad compuestas de una sola parte de acuerdo con la invención son curables con la humedad del aire. Así, aquéllas se pueden utilizar, por ejemplo, para rellenar grietas entre partes de materiales. Particularmente, dichas composiciones se utilizan convenientemente como agentes de sellado, adhesivos para uso en interiores y exteriores, material impermeabilizante para tejados y superficies de muros, y otros usos en la situación de exposición al exterior.

Las presentes composiciones de poliuretano de un solo componente curables en presencia de humedad se preparan por mezcla de un componente principal, que formará una resina de poliuretano después del curado,
5 con aditivos.

El componente principal, que formará una resina de poliuretano después del curado no está limitado particularmente, y puede ser cualquiera de los ya conocidos. Por ejemplo, se utiliza convenientemente un
10 prepolímero que tiene poli(óxido de propileno) como el esqueleto principal de la cadena y grupos isocianato en los extremos.

En cuanto al isocianato contenido en dicho prepolímero, se pueden mencionar, por ejemplo, tolueno-
15 2,4-diisocianato, tolueno-2,6-diisocianato, fenileno-diiso-cianato, xilileno-diisocianato, difenilmetano-diiso-cianato, polifenilmetano-poliisocianato (MDI Polímero), naftileno-1,5-diisocianato, trifenilmetano-triiso-cianato, y difenil-sulfona-diisocianato; dichos
20 compuestos hidrogenados, tales como 1-metil-2,4-diisocianatociclohexano, 1-metil-2,6-diisocianatociclohexano, y diciclohexilmetano-diisocianato; etileno-diisocianato, propileno-diisocianato, tetrametileno-diisocianato; propileno-
25 diisocianato, tetrametileno-diisocianato, hexametileno-diisocianato, e isoforona-diisocianato; y un dímero (uretodiona-diisocianato) y trímero (isocianurato-triisocianato) de estos diisocianatos.

En cuanto a los aditivos utilizados en la presente
30 invención, se utilizan uno o más materiales fotocurables seleccionados del grupo constituido por compuestos insaturados acrílicos, poli(cinamato de vinilo) y compuestos que contienen azida, junto con un fotoestabilizador amínico con impedimento estérico.

El material fotocurable experimenta fácilmente un cambio químico en su estructura molecular por los rayos de luz dentro de un periodo de tiempo muy corto, con un cambio físico tal como el curado. Compuestos de este tipo incluyen monómeros orgánicos, oligómeros, resinas, y otras composiciones que los contienen. Típicamente, dichos materiales son compuestos insaturados acrílicos, poli(cinamato de vinilo) y compuestos que contienen azida, como se ha mencionado anteriormente.

Los compuestos insaturados acrílicos adecuados incluyen monómeros acrílicos y metacrílicos que tienen uno o más grupos insaturados, sus oligómeros, y mezclas de los mismos. Se ilustran di(met)acrilato de propilen- (o butilen- o etilen-)glicol, di(met)acrilato de neopentil-glicol, tetrametileno-dimetacrilato, así como monómeros y oligómeros que tienen un peso molecular no mayor que 10.000.

El poli(cinamato de vinilo) es una resina fotosensible que tiene grupo cinamoílo como el grupo fotosensible, e incluye la preparada por esterificación de poli(alcohol vinílico) con ácido cinámico, y muchos otros derivados de poli(cinamato de vinilo).

Los compuestos que contienen azida se han conocido como resinas fotosensibles que tienen grupo azida como el grupo fotosensible. Un líquido de caucho fotosensible que contiene un compuesto de diazida como fotosensibilizador, así como los ilustrados en "KANKOSEI JUSHI" (Resinas Fotosensibles), publicado el 17 de marzo de 1972, por "INSATSU GAKKAI" (Academia de Impresión), páginas 93-, 106-, y 117-, pueden utilizarse individualmente o como una mezcla de los mismos. Si se desea, se puede añadir un sensibilizador adicional.

- 7 -

Un material fotocurable de este tipo sufre un cambio químico en su estructura molecular por los rayos de luz en un periodo de tiempo muy corto, con un cambio físico como el curado.

5 Así, dicho material forma una película en la superficie de la composición curada, y controla el efecto de los rayos de luz sobre el poliuretano en la composición curada, restringiendo con ello el deterioro del poliuretano y la formación de grietas.

10 La relación de mezcla del material fotocurable dividido por la cantidad del componente principal como se ha mencionado anteriormente (por ejemplo, un prepolímero que tenga grupos isocianato en los extremos) es preferiblemente de 0,5 a 50 partes en peso
15 por 100 partes en peso del componente principal. Una cantidad menor que 0,5 partes en peso causa una susceptibilidad de fotocurado insuficiente en la composición resultante, lo cual tiende a proporcionar una menor resistencia a la intemperie. Una cantidad de
20 mezcla que exceda de 50 partes en peso no mejora la resistencia a la intemperie, cuando se compara con aquélla que tiene 50 partes en peso incorporadas en la mezcla, por lo que dicha cantidad es antieconómica.

En cuanto a los materiales fotocurables
25 seleccionados del grupo constituido por compuestos insaturados acrílicos, poli(cinamato de vinilo) y compuestos que contienen azida, puede utilizarse adecuadamente cualquiera de los disponibles en el comercio.

30 Entre ellos, son particularmente preferidos los compuestos insaturados acrílicos, debido a la mejora eficaz de la resistencia a la intemperie y el coste de producción ventajoso.

- 8 -

Los fotoestabilizadores amínicos con impedimento estérico incluyen absorbedores UV que absorben energía fotónica tal como la de los rayos de sol y de lámparas fluorescentes para convertirla en energía térmica inocua, y agentes de apagado que extinguen el centro activo excitado por la energía fotónica. Como en el caso de las resinas que se deterioran fácilmente por la luz, pueden utilizarse de modo combinado un estabilizador térmico y un antioxidante junto con el fotoestabilizador, mejorándose con ello significativamente su resistencia a la luz y su resistencia a la intemperie.

La mayoría de tales fotoestabilizadores amínicos con impedimento estérico están disponibles comercialmente, e incluyen, por ejemplo, ADEKASTAB LA-52, LA-57, LA-62, LA-67, LA-63, LA-68, LA-77, LA-82 y LA-87 (fabricados por ASahi DENKA KOGYO K.K.); bis-(2,2,6,6-tetrametil-4-piperidil)-sebacato, bis-(1,2,2,6,6-pentametil-4-piperidil)-sebacato, 1-[2-(3,5-di-terc-butil-4-hidroxifenil)-propioniloxi)etil]-4-[3-(3,5-di-terc-butil-4-hidroxifenil)-propioniloxi]-2,2,6,6-tetrametilpiperidilsuccinato, policondensado de dimetil-1-(2-hidroxietil)-4-hidroxi-2,2,6,6-tetrametilpiperidina, poli[[6-1(1,1,3,3-tetrametilbutil)imino-1,3,5-triazin-2,4-diil][(2,2,6,6-tetrametil-4-piperidil)imino]-hexametileno-[(2,2,6,6-tetrametil-4-piperidil)imino]], bis(1,2,2,6,6-pentametil-4-piperidil)-2-(3,5-di-t-butil-4-hidroxibencil)-2-n-butil-malonato y análogos.

El fotoestabilizador amínico con impedimento estérico absorbe energía fotónica UV, por ejemplo, de los rayos del sol y de lámparas fluorescentes, para convertirlos en energía calorífica inocua. Así pues, el mismo controla la absorción UV del poliuretano en la

composición curada, restringiendo con ello el deterioro por los rayos UV del poliuretano y la formación de grietas.

La cantidad de mezcla del fotoestabilizador amínico con impedimento estérico dividida por la
5 cantidad del componente principal como se ha mencionado anteriormente (por ejemplo, un prepolímero que tiene grupos isocianato en los extremos) es preferiblemente 0,01 a 10 partes en peso por 100 partes en peso del
10 componente principal. Una cantidad menor que 0,01 partes en peso causa una fotoestabilidad insuficiente en la composición resultante, lo que conduce a una menor resistencia a la intemperie. Una cantidad de mezcla que exceda de 10 partes en peso no mejora la
15 resistencia a la intemperie, en comparación con aquélla a la que se han incorporado 10 partes en peso, por lo que dicha cantidad es antieconómica.

Además de estos materiales fotocurables y fotoestabilizadores amínicos con impedimento estérico,
20 puede incorporarse en la mezcla un compuesto amínico bloqueado a los presentes aditivos, en caso deseado.

Los compuestos amínicos bloqueados empleados son aquéllos que forman grupos amino primarios o secundarios con la humedad, sin una reacción sustancial
25 con el grupo isocianato (pudiendo hacerse referencia en adelante a dichos compuestos simplemente como "compuestos amínicos bloqueados"). Tales compuestos amínicos bloqueados incluyen aldiminas, cetiminas, enaminas, oxazolidinas, y otros condensados de un
30 aldehído o cetona con un compuesto que tenga al menos un grupo amino primario o secundario y que tenga también un hidrógeno activo, tales como grupos amino primarios o secundarios y grupos hidroxilo (a los que se hace referencia en lo sucesivo como "compuesto de

hidrógeno activo"). Adicionalmente, se incluyen compuestos que tienen dos o más grupos oxazolidina en la molécula, preparados por una reacción de N-hidroxioxazolidina con un poliisocianato orgánico.

- 5 Compuestos típicos que contienen hidrógeno activo incluyen aquéllos que tienen un grupo amino primario y un grupo hidroxilo, aquéllos que tienen un grupo amino secundario y un grupo hidroxilo, aquéllos que tienen un grupo amino primario, un grupo amino secundario y un grupo hidroxilo, aquéllos que tienen dos grupos amino primarios, aquéllos que tienen dos grupos amino secundarios, y aquéllos que tienen un grupo amino secundario y dos grupos hidroxilo.
- 10

Específicamente, los compuestos con hidrógeno activo incluyen 2-(2-aminoetoxi)etanol, N-(2-amino-etileno)piperazina, $\square$ -hidroxihexil-amina, N-metil-1,6-hexanodiamina, dietilenotriamina, N-(2-hidroxietil)-etileno-diamina, 3-aminoetilpiperazina, N-2(2-hidroxietil)-piperazina, poliamidas obtenidas de ácidos grasos (por ejemplo, ácido dímero y aceite de taloil) y piperazina anhidra, 1-amino-3-aminometil-3,5,5-trimetil-ciclohexano, N-(metilaminoetil)-piperazina, anilina, toluidina, xilidina, isoforonadiamina, diaminociclohexano, diaminodifenilmetano, xililenodiamina, diaminobenceno, norbornano-dimetilamina (2,5(2,6)-bis(aminometil)-biciclo-[2,2,1]-heptano), diaminometilbicicloheptano, etanolamina, di-etanolamina, dipropanolamina, hexanolamina, Jeffamine D-230, D-400, D-2000 y T-403 (fabricadas por Jefferson Chemical, U.S.), etilenodiamina, 1,3-diamino-propano, tetrametilenodiamina, hexametilenodiamina, heptametilenodiamina, octametilenodiamina, decametilenodiamina, 4,4'-diaminodíciclohexilmetano, bisaminometilciclohexano, 2,5- o 2,6-

15

20

25

30

- 11 -

diaminometilbiciclo[2,2,1]heptano, 3(4),8(9)-bis-
 (aminometil)-triciclo[5,2,1,0,^{2,6}]decano,
 diaminodifenilmetano, diaminodifenil-éter,
 fenilenodiamina, 3,5-dietiltolueno-2,4- o -2,6-diamina,
 5 polioxialquilenodiamina (obtenida por polimerización
 por adición de óxido de propileno y/u óxido de etileno
 con agua, etilenglicol, propilenglicol, etc. y
 conversión de los grupos hidroxilo en el
 polioxialquilen-glicol resultante en grupos amino),
 10 triaminas, tales como 1,3,5-tris(aminometil)benceno y
 1,3,5-tris(aminometil)ciclohexano, y
 polioxialquilenotriamina (obtenida por polimerización
 por adición de óxido de propileno y/u óxido de etileno
 con glicerol, trimetilolpropano, etc. y conversión de
 15 los grupos hidroxilo en el polioxialquilentriol
 resultante en grupos amino).

Aldehídos y cetonas a condensar con los compuestos
 de hidrógeno activo incluyen, por ejemplo,
 acetaldehído, aldehído propiónico, aldehído butílico,
 20 aldehído isobutílico, trimetilacetaldehído,
 trietilacetaldehído, aldehído valérico, alluloleína,
 aldehído crotónico, furfural, benzaldehído, o-
 tolualdehído, m-tolualdehído, p-tolualdehído, 4-
 etilbenzaldehído, 4-propilbenzaldehído, 4-butil-
 25 benzaldehído, 2,4-dimetilbenzaldehído, 2,4,6-
 trimetilbenzaldehído, aldehído p-anísico, p-
 etoxibenzaldehído, acetona, metil-etil-cetona, metil-
 isobutil-cetona, dietil-cetona, diisobutil-cetona,
 metil-hepatona, ciclohexanona, trimetilciclohexanona,
 30 isoforona, acetofenona, y análogas. La reacción del
 compuesto de hidrógeno activo con un aldehído o cetona
 puede conducirse en las condiciones bien conocidas.

Por ejemplo, la polialdimina, una clase de las
 aldiminas mencionadas anteriormente, se prepara como

sigue: se calientan juntos una poliamina y un aldehído en un disolvente, tal como tolueno y xileno, en presencia de un catalizador ácido para una reacción de deshidratación azeotrópica. La reacción se continúa
5 hasta que la destilación del agua en un separador de agua finaliza para obtener una polialdimina. En cuanto a la relación de poliamina y aldehído, es apropiada una cantidad de 1 a 2 equivalentes del aldehído basada en una cantidad de 1 equivalente de la amina. La reacción
10 termina por lo general después de varias horas. Después de la reacción, el aldehído y el disolvente se evaporan a vacío de la mezcla de reacción para dejar una polialdimina.

Un compuesto amínico bloqueado de este tipo forma
15 un grupo amino primario o secundario en presencia de humedad. De acuerdo con ello, dicho compuesto restringe una reacción directa del componente principal isocianato con la humedad, y el grupo amino primario o secundario originado a partir del grupo amino bloqueado
20 reacciona fácilmente con el componente principal de isocianato, sirviendo para curar la composición. Dado que la reacción de curado con el grupo amino no genera gas alguno, tal como dióxido de carbono, los productos curados resultantes están exentos de formación de
25 ampollas y descamación. Adicionalmente, el compuesto amínico bloqueado reacciona con el material fotocurable como se ha mencionado anteriormente, para formar una película, mejorándose así el efecto de resistencia a la intemperie del material fotocurable y por consiguiente
30 el mismo efecto en el producto curado.

La cantidad de mezcla preferible del compuesto amínico bloqueado es 0,1 a 2,0 como la relación numérica del grupo amino en la poliamina hidrolizada al grupo isocianato en el poliisocianato y/o prepolímero

- 13 -

de poliuretano que tiene el grupo isocianato. Una relación de mezcla menor que 0,1 proporciona un efecto insuficiente del compuesto amínico bloqueado en cuanto a la mejora de la curabilidad y la resistencia a la intemperie. Una relación que exceda de 2,0 proporciona la formación de grupos amino excesivos, con lo cual la composición curada resultante se reblandece con una menor resistencia al agua.

Los aditivos de acuerdo con la presente invención pueden contener adicionalmente de modo deseable un agente aportador de tixotropía. En cuanto a dicho agente, puede utilizarse convenientemente una carga inorgánica tratada con un material orgánico, así como un compuesto de poliurea. Estos miembros pueden utilizarse individualmente o en combinación.

El agente aportador de tixotropía que comprende una carga inorgánica tratada con un material orgánico, incluye carbonato de calcio tratado con un ácido graso, tal como los ácidos láurico, esteárico, palmítico, oleico y linólico; carbonato de calcio tratado con una sal metálica de un ácido graso, tal como palmitato de calcio, estearato de calcio y estearato de sodio; carbonato de calcio tratado con un éster de ácido graso, tal como estearato de estearilo, estearato de laurilo, estearato de metilo, estearato de butilo, palmitato de estearilo, palmitato de laurilo y laurato de metilo; carbonato de calcio tratado con un ácido resínico, por ejemplo con los ácidos de colofonia y abiético; carbonato de calcio tratado con un compuesto orgánico de titanio, tal como titanato de isopropiltriisoesteroilo; carbonato de calcio tratado con un agente tensioactivo, tal como alquilbencenosulfonatos; carbonato de calcio tratado con un poliacrilato; y talco y bentonita tratados con un

material orgánico de manera similar a la indicada anteriormente.

Están disponibles comercialmente diversos agentes aportadores de tixotropía que comprenden una carga inorgánica tratada con un material orgánico. Por ejemplo, están disponibles MC Coat S, M White, Snow Light SSS, EC Series, MS Series, Cal Fine 500 y otros Cal Fine Series de MARUO Calcium K.K.; RAITON Series de BIHOKU FUNKA KOGYO K.K.; NCC Series y TSS Series de NITTO FUNKA KOGYO K.K.; GERUTON 50, SL-101, HAKUENKA Series y HOMOKARU Series de SHIRAIISHI K.K.

El agente aportador de tixotropía que comprende un compuesto de poliurea es un compuesto que tiene enlaces múltiples de urea en la molécula y se obtiene por una reacción de poliisocianato con una monoamina. Así, el compuesto de poliurea se representa por la fórmula:



en la cual R^1 es un residuo originado de poliisocianato, R^2 y R^3 son residuos procedentes cada uno de una monoamina, y uno de estos residuos puede ser un átomo de hidrógeno; y m es un número entero de 2 a 4; y se obtiene por una reacción de poliisocianato $[R^1(NCO)_m]$ con una monoamina $[R^2R^3NH]$, en la cual R^1 , R^2 , R^3 y m tienen los mismos significados que anteriormente.

El poliisocianato no es limitante y puede ser cualquiera de los poliisocianatos alifáticos, aromáticos y alicíclicos conocidos. Específicamente, el mismo incluye poliisocianatos alifáticos de cadena lineal o ramificados que tienen 2 a 8 átomos de carbono; benceno- o naftaleno-poliisocianatos que no tienen sustituyente alguno o que están sustituidos con un átomo de halógeno o un grupo alquilo de 1 a 4 átomos de carbono [pudiendo estar enlazado el grupo isocianato al anillo aromático directamente o por la vía de

cualquier grupo reticulador (por ejemplo, un grupo alquileo de 1 a 4 átomos de carbono)]; y poliisocianatos alicíclicos de 3 a 6 átomos de carbono [pudiendo estar sustituido el grupo alicíclico con un grupo metilo u otro grupo, y pudiendo estar enlazado el grupo isocianato al anillo de cicloalquilo directamente o por la vía de cualquier grupo reticulador (por ejemplo, un grupo alquileo de 1 a 4 átomos de carbono)].

Más específicamente, el poliisocianato incluye tolueno-2,4-diisocianato, tolueno-2,6-diisocianato, fenileno-diisocianato, xilileno-diisocianato, difenilmetano-diisocianato, polifenilmetano-poliisocianato (MDI Polímero), naftileno-1,5-diisocianato, trifenilmetano-triisocianato, y difenilsulfona-diisocianato; dichos compuestos hidrogenados, tales como 1-metil-2,4-diisocianatociclohexano, 1-metil-2,6-diisocianatociclohexano, y diciclohexilmetano-diisocianato; etileno-diisocianato, propileno-diisocianato, tetrametileno-diisocianato, hexametileno-diisocianato, e isoforona-diisocianato; un dímero (uretodiona-diisocianato) y un trímero (isocianurato-triisocianato) de estos diisocianatos, y análogos. Estos compuestos de poliisocianato pueden utilizarse individualmente o en combinación.

Entre estos poliisocianatos, es particularmente preferido un arilalquilaril-diisocianato, tal como difenilmetano-diisocianato, desde el punto de vista de tixotropía, eficiencia de producción y costes.

La monoamina no es limitante, y puede ser cualquiera de las aminas primarias y secundarias. R^2 y R^3 son, respectivamente, átomo de hidrógeno o un grupo de hidrocarburos alifáticos, hidrocarburos alicíclicos o hidrocarburos aromáticos que pueden estar

sustituídos, con la condición de que R^2 y R^3 no son nunca átomo de hidrógeno simultáneamente.

Específicamente, R^2 y R^3 pueden ser de manera respectiva, un átomo de hidrógeno; un grupo
5 hidrocarbonado alifático saturado o insaturado de cadena lineal o ramificado de 1 a 8 átomos de carbono; un grupo alicíclico de 3 a 6 átomos de carbono que puede estar sustituido con un grupo alquilo de 1 a 4 átomos de carbono; un anillo de benceno o naftaleno que
10 puede estar sustituido con un átomo de halógeno o con un grupo alquilo de 1 a 4 átomos de carbono; y un grupo alquilo de 1 a 4 átomos de carbono sustituido con arilo; con la condición también de que R^2 y R^3 no son nunca átomo de hidrógeno simultáneamente.

15 De un modo más específico, aquéllos pueden ser, respectivamente, una amina alifática primaria, tal como metilamina, etilamina, propilamina, isopropilamina, butilamina, amilamina, y hexilamina; una amina alifática secundaria, tal como dimetilamina,
20 dietilamina, dipropilamina, diisopropilamina, y dibutilamina; una amina alifática insaturada, tal como alilamina y dialilamina; una amina alicíclica, tal como ciclopropilamina, ciclobutilamina, ciclopentilamina, y ciclohexilamina, y una amina aromática, tal como
25 anilina, difenilamina, metilanilina, etilanilina, toluidina, xilidina, bencilamina, naftilamina, y análogas. La monoamina utilizada en la presente invención es preferiblemente una mono-alquilamina, más preferiblemente una alquilamina de cadena lineal, entre
30 las cuales la más preferible es n-butilamina, desde los puntos de vista de tixotropía, eficiencia de producción y costes.

Las condiciones de reacción para el poliisocianato y la monoamina no son limitantes. Por ejemplo, el

38 27

poliisocianato y la monoamina se someten a una reacción en condiciones convencionales, por disolución o dispersión en un plastificante de tipo éster, que es inerte al isocianato, en una relación de 1,0 a 1,1
5 (grupo isocianato/grupo amino o imino), a fin de obtener un compuesto de poliurea que tenga enlaces urea múltiples en la molécula, es decir un agente aportador de tixotropía de acuerdo con la presente invención.

El plastificante éster incluye, por ejemplo,
10 ésteres de ftalato, ésteres de adipato, ésteres de azelainato, ésteres de sebacato, ésteres de sulfonato, ésteres de trimelitato, ésteres de fosfato, ésteres de fumarato, ésteres de maleato, y análogos.

Específicamente, los ésteres de ftalato incluyen
15 ftalato de diisodecilo, ftalato de dioctilo, ftalato de 2-etilhexilo, ftalato de diisononilo, ftalato de dibutilo, ftalato de butilbencilo, ftalato de diheptilo, bis(9',10'-epoxioctadecil)-4,5-epoxihexahidroftalato, y análogos. Los ésteres de
20 adipato incluyen adipato de dioctilo, adipato de 2-etilhexilo, adipato de diisononilo, adipato de diisodecilo, y análogos. Los ésteres de azelainato incluyen azelainato de di(2-etilhexilo), y análogos. Los ésteres de sebacato incluyen sebacato de di(2-
25 etilhexilo), y análogos. Los ésteres de sulfonato incluyen fenil-alquilsulfonatos y análogos. Los ésteres de trimelitato incluyen trimelitato de tri(2-etilhexilo) y análogos. Los ésteres de fosfato incluyen fosfato de trifenilo, fosfato de tricresilo, fosfato de
30 trixilenilo, fosfato de cresil-difenilo, fosfato de xilenil-difenilo, fosfato de tris(cloroetilo), fosfato de tris(dicloropropilo), fosfato de tris(α -cloropropilo), fosfato de tris(tribromofenilo), fosfato de tris(dibromofenilo), fosfato de

tris(tribromoneopentilo), y análogos. Los ésteres de fumarato incluyen fumarato de butilo, fumarato de bis(2-metilpropilo), fumarato de diisobutilo, fumarato de bis(2-etilhexilo), y análogos. Los ésteres de maleato incluyen maleato de dimetilo, maleato de dietilo, y análogos.

Al mismo tiempo, el agente aportador de tixotropía dispersado en un plastificante de este tipo constituye una pasta de dispersión del agente aportador de tixotropía de la presente invención, como se menciona más adelante.

Dado que el agente aportador de tixotropía que comprende un compuesto de poliurea de este tipo está exento de agua y grupo silanol, y es inerte al componente polímero, se evitan problemas tales como el aumento de viscosidad en la composición durante el paso de producción o almacenamiento. Así pues, la composición que contiene un compuesto de poliurea de este tipo tiene una estabilidad excelente al almacenamiento, y proporcionará una tixotropía suficiente en la realización del trabajo.

La cantidad de mezcla del agente aportador de tixotropía dividida por la cantidad del componente principal (por ejemplo, un prepolímero que tenga un grupo isocianato en los extremos) varía dependiendo de los casos en los cuales un agente aportador de tixotropía que comprende una carga inorgánica tratada con un material orgánico y que comprende un compuesto de poliurea se utilizan de modo combinado o individualmente. En el caso de que se utilice simplemente un agente aportador de tixotropía que comprende una carga inorgánica tratada con un material orgánico, es preferible una cantidad de 50 a 300 partes en peso, basada en 100 partes en peso del componente

principal. Una cantidad menor que 50 partes en peso proporciona una tixotropía insuficiente en la composición resultante, con facilidades de trabajo insatisfactorias para recubrimiento y rellenado. Una
5 cantidad que exceda de 300 partes en peso causa una estabilidad inferior al almacenamiento, con facilidades de trabajo insatisfactorias para recubrimiento y rellenado.

En el caso de la utilización de un agente
10 aportador de tixotropía que comprende un compuesto de poliurea, es preferible una cantidad de 10 a 200 partes en peso, basada en 100 partes en peso del componente principal. Una cantidad menor que 10 partes en peso proporciona una tixotropía insuficiente en la
15 composición resultante, con facilidades de trabajo insatisfactorias para recubrimiento y rellenado, análogamente al caso de la carga inorgánica anterior. Una cantidad que exceda de 200 partes en peso causa facilidades de trabajo inferiores para recubrimiento y
20 rellenado.

Además de los aditivos que se han mencionado anteriormente, la composición de poliuretano de un solo componente muy resistente a la intemperie y curable en presencia de humedad de acuerdo con la presente
25 invención puede contener otros aditivos, cargas, plastificantes, disolventes, y otros componentes utilizados convencionalmente, con tal que los mismos sean coherentes con los objetivos de la invención.

Las cargas mencionadas anteriormente incluyen
30 carbonato de calcio, óxido de titanio, arcilla, talco, óxido de cinc, bolitas de vidrio, negro de carbono, poliamida, PVC y análogas.

El plastificante incluye, por ejemplo, ésteres de ftalato, ésteres de adipato, ésteres de azelainato,

ésteres de sebacato, ésteres de sulfonato, ésteres de trimelitato, ésteres de fosfato, ésteres de fumarato, ésteres de maleato, y análogos.

Específicamente, los ésteres de ftalato incluyen
5 ftalato de diisodecilo, ftalato de dioctilo, ftalato de 2-etilhexilo, ftalato de diisononilo, ftalato de dibutilo, ftalato de butilbencilo, ftalato de diheptilo, bis(9',10'-epoxioctadecil)-4,5-epoxihexa-
hidroftalato, y análogos. Los ésteres de adipato
10 incluyen adipato de dioctilo, adipato de 2-etilhexilo, adipato de diisononilo, adipato de diisodecilo, y análogos. Los ésteres de azelainato incluyen azelainato de di(2-etilhexilo), y análogos. Los ésteres de sebacato incluyen sebacato de di(2-etilhexilo) y
15 análogos. Los ésteres de sulfonato incluyen fenilalquilsulfonatos y análogos. Los ésteres de trimelitato incluyen trimelitato de tri(2-etilhexilo) y análogos. Los ésteres de fosfato incluyen fosfato de trifenilo, fosfato de tricresilo, fosfato de trixilenilo, fosfato de
20 de cresil-difenilo, fosfato de xilenil-difenilo, fosfato de tris(cloroetilo), fosfato de tris(dicloropropilo), fosfato de tris($\square$ -cloropropilo), fosfato de tris(tribromofenilo), fosfato de tris(dibromofenilo), fosfato de tris(tribromopentilo), y análogos. Los
25 ésteres de fumarato incluyen fumarato de butilo, fumarato de bis(2-metilpropilo), fumarato de diisobutilo, fumarato de bis(2-etilhexilo), y análogos. Los ésteres de maleato incluyen maleato de dimetilo, maleato de dietilo, y análogos.

30 Además de estos aditivos mencionados anteriormente, se puede incorporar en la mezcla un catalizador de curado, tal como catalizadores orgánicos de estaño, catalizadores amínicos y catalizadores orgánicos y ácidos (por ejemplo, anhídrido del ácido

metilhexahidromaleico [Nombre Comercial: Hardener HY 1102 BD (fabricado por Ciba-Geigy AG] o [Nombre Comercial: RIKACID MH700 (fabricado por SHIN NIPPON RIKA K.K.)], ácido piromelítico, ácido barbitúrico, etc.), agentes de adhesividad [por ejemplo, 3-glicidiloxipropiltrimetoxisilano, aducto 3-mercapto-propiltrimetoxisilano/HDI de tipo bureta, poliisocianato [Nombre Comercial: SUMIDUR E21-1, E21-2, L75, N75, y N3300, DESMODUR RFE, DESMOSEAL M100 (fabricados por Sumitomo-Bayer Urethane K.K.), [Nombre Comercial: BESTANET T-1890 L (fabricado por DEGUSSA HUELLS K.K.) etc.], antioxidantes, - absorbedores UV, pigmentos orgánicos, y análogos.

Las composiciones de poliuretano de un solo componente altamente resistentes a la intemperie y curables en presencia de humedad de la presente invención se preparan de acuerdo con cualquier método convencional, por ejemplo, en un medio en el cual la humedad se elimina en lo posible, por ejemplo, bajo presión reducida.

Específicamente, un componente polímero de la invención (el componente principal que forma una resina de poliurea después del curado) se mezcla con un material fotocurable y un fotoestabilizador amínico con impedimento estérico y, en caso deseado, con un compuesto amínico bloqueado y agente aportador de tixotropía, en un mezclador de amasado de doble eje de tipo por cargas. En caso necesario, la mixtura se mezcla luego con una carga, un plastificante y otros aditivos distintos de los anteriores, y se amasa y desespuma ulteriormente, a fin de obtener la composición objetivo.

El aditivo de material fotocurable de la presente composición de poliuretano de un solo componente

curable en presencia de humedad forma una película en la superficie del producto curado. El aditivo fotoestabilizador amínico con impedimento estérico de la presente composición absorbe los rayos UV, 5 atendiendo así a la elevada resistencia a la intemperie en el producto curado. Asimismo, el uso del prepolímero ordinario en el componente principal permite menores costes de producción en comparación con aquéllos que utilizan un prepolímero de poliéster y las 10 composiciones de un solo componente de silicona modificada curables en presencia de humedad.

El aditivo del compuesto amínico bloqueado proporciona una curabilidad suficiente a la composición, y excluye problemas tales como la 15 formación de ampollas y la descamación en el producto curado. Adicionalmente, el compuesto amínico bloqueado reacciona con el material fotocurable para formar una película. De este modo, el efecto de resistencia a la intemperie del material fotocurable se mejora, 20 mejorándose con ello adicionalmente la resistencia a la intemperie de la composición curada.

El agente aportador de tixotropía que comprende el compuesto de poliurea proporciona eficazmente una estabilidad al almacenamiento y tixotropía excelentes 25 en la composición curada resultante. Así, el agente es útil para la estabilidad al almacenamiento, así como para las facilidades de trabajo para recubrimiento y rellenado de la composición, cuando se utiliza como agente de sellado, adhesivo para uso en interiores y 30 exteriores, y material impermeabilizante para tejados y superficies de muros.

Ejemplos

La presente invención se describirá más plenamente con referencia a los ejemplos prácticos, así como los

ejemplos comparativos que se dan a fines de comparación. En los ejemplos, "parte" significa parte en peso, a no ser que se identifique de otro modo.

5 "Síntesis de la pasta dispersada (A) del agente aportador de tixotropía"

Una solución de isocianato obtenida disolviendo 80 partes de difenilmetano-diisocianato en 235 partes de ftalato de diisodecilo, y una solución de amina obtenida disolviendo 40 partes de n-butilamina en 275
10 partes de ftalato de diisodecilo, se introdujeron en un recipiente de reacción a través de sendas bombas cuantitativas separadas en cantidades equivalentes de cada una. La mezcla se agitó por medio de un mezclador estático para la reacción, obteniéndose con ello una
15 pasta dispersada de un agente aportador de tixotropía que tenía enlaces múltiples de urea en la molécula, es decir la pasta dispersada (A) del agente aportador de tixotropía de la invención.

"Preparación de la composición de poliuretano de
20 un solo componente altamente resistente a la intemperie y curable en presencia de humedad"

Ejemplo 1

En un recipiente de reacción de tipo por cargas provisto de un mezclador de amasado con doble eje se
25 introdujeron secuencialmente 150 partes de un prepolímero que tenía un esqueleto de cadena principal de poli(óxido de propileno) y grupo isocianato (particularmente grupo isocianato procedente de TDI) en los extremos, y 135 partes de la pasta dispersada (A)
30 del agente aportador de tixotropía que se ha mencionado anteriormente [aproximadamente 26 partes del compuesto sólido de poliurea, con exclusión del ftalato de diisodecilo de la pasta dispersada (A), a las temperaturas del ambiente. Adicionalmente, se añadieron

al recipiente de reacción 135 partes de carbonato de calcio, 30 partes de óxido de titanio, 75 partes de PVC en polvo, 3 partes de óxido de calcio, 120 partes de ftalato de isodecilo, 9 partes de TMPMA (trimetacrilato de trimetilolpropano) o ARONIX M-80602m (fabricado por TOA GOSEI KAGAKU KOGYO K.K.) que era un material fotocurable que comprendía un compuesto insaturado acrílico, 2 partes de un fotoestabilizador amínico con impedimento estérico que comprendía ADEKASTAB LA-62 (fabricado por ASAHI DENKA K.K.), 2 partes de 3-glicidiloxipropiltrimetoxisilano, 0,6 partes de dilaurato de dibutilestaño (DBTDL), 6 partes de un agente de adhesividad (Nombre Comercial: SUMIDUR E21-2 [fabricado por Sumitomo Bayer Urethane K.K.]), 27 partes de xileno, y 10 partes de Solvent A.

La mezcla se amasó bajo agitación a vacío y se desespumó luego, obteniéndose así una composición de poliuretano de un solo componente altamente resistente a la intemperie y curable en presencia de humedad.

Ejemplo 2

Se repitió un procedimiento similar al del Ejemplo 1, excepto que se añadieron 7 partes adicionales de un compuesto amínico bloqueado que comprendía ALDIMIN ALD-1 (fabricado por MISTUI Chemical K.K.) y, en lugar del dilaurato de dibutilestaño (DBTDL), se añadieron 0,6 partes de anhídrido del ácido metilhexahidroftálico (Nombre Comercial: Hardner HY 1102 BD [fabricado por Ciba-Geigy AG] o RIKACID MH700 [fabricado por SHIN NIPPON RIKA K.K.]), obteniéndose con ello una composición de poliuretano de un solo componente altamente resistente a la intemperie y curable en presencia de humedad.

Ejemplo 3

Se repitió un procedimiento similar al del Ejemplo 1, excepto que, en lugar de la pasta dispersada (A) del agente aportador de tixotropía, se añadieron 270 partes de CALFAMIN 500 (Nombre Comercial [fabricado por MARUO Calcium K.K.]); se omitió la adición del carbonato de calcio; y, en lugar del dilaurato de dibutilestaño (DBTDL), se añadieron 0,6 partes de anhídrido del ácido metilhexahidroftálico (Nombre Comercial: Hardner HY 1102 BD [fabricado por Ciba-Geigy AG] o RIKACID MH700 [SHIN NIPPON RIKA K.K.]), obteniéndose una composición de poliuretano de un solo componente altamente resistente a la intemperie y curable en presencia de humedad.

15 Ejemplo Comparativo 1

Se repitió un procedimiento similar al del Ejemplo 2, excepto que se omitió la adición del TMPMA (trimetacrilato de trimetilolpropano) o ARONIX M-8060 (fabricado por TOA GOSEI KAGAKU KOGYO K.K.) que era un material fotocurable que comprendía un compuesto insaturado acrílico, para obtener una composición de poliuretano de un solo componente curable en presencia de humedad.

Ejemplo Comparativo 2

25 Se repitió un procedimiento similar al del Ejemplo 2, excepto que se omitió la adición del fotoestabilizador amínico con impedimento estérico que comprendía ADEKASTAB LA-62 (fabricado por ASAHI DENKA K.K.), para obtener una composición de poliuretano de un solo componente curable en presencia de humedad.

Ejemplo Comparativo 3

Se repitió un procedimiento similar al del Ejemplo 2, excepto que se omitió la adición del TMPMA (trimetacrilato de trimetilolpropano) o ARONIX M-8060

(fabricado por TOA GOSEI KAGAKU KOGYO K.K.) que era un material fotocurable que comprendía un compuesto insaturado acrílico, y el fotoestabilizador amínico con impedimento estérico que comprendía ADEKASTAB LA-62
5 (fabricado por ASAHI DENKA K.K.), para obtener una composición de poliuretano de un solo componente curable en presencia de humedad.

Las composiciones obtenidas en los Ejemplos 1 a 3 y los Ejemplos Comparativos 1 a 3 se evaluaron como
10 sigue. Los resultados de los Ejemplos 1 a 3 y de los Ejemplos Comparativos 1 a 3 se muestran en las tablas 1 y 2, respectivamente.

(1) Facilidad de Extrusión

Las facilidades de extrusión se estimaron de
15 acuerdo con JIS-A-5758-1992 "Agentes de Sellado para Uso en Arquitectura", "4.2 Facilidad de Extrusión".

Así, cada composición de muestra se introdujo inmediatamente después de la preparación en un cartucho hecho de un polietileno de alta densidad, sin inclusión
20 de espuma, y el cartucho se cargó rápidamente en una pistola neumática. Cada composición de muestra se extruyó desde el extremo de la pistola neumática que no tenía tobera alguna con una presión de 98,0 kPa a una temperatura de 20°C, y se midió el periodo de tiempo
25 hasta que se hubo extruido del cartucho el total de la composición de muestra. En este ensayo, un periodo de tiempo más corto para la extrusión indica una mejor facilidad de extrusión de la composición.

(2) Estabilidad al Almacenamiento

30 Cada composición de ensayo se introdujo en un cartucho como el utilizado en el "Ensayo de Facilidad de Extrusión" anterior, y el cartucho se mantuvo cerrado a una temperatura de 20°C hasta una condición de 55% a 65% de humedad relativa durante un mes.

Después de ello, se midió el periodo de tiempo para la extrusión del cartucho de la cantidad total de la composición de ensayo de manera similar al ensayo de "facilidad de extrusión" anterior, estimándose de este modo la capacidad de almacenamiento. En este ensayo, un periodo de tiempo más corto para la extrusión indica una mejor estabilidad al almacenamiento de la composición.

(3) Tixotropía (ensayo de desplome)

Las tixotropías se estimaron de acuerdo con JIS-A-5758-1992 "Agentes de Sellado para Uso en Arquitectura", "4.3, Ensayo de Desplome".

Así, se proporcionaron tres recipientes acanalados para ensayos de desplome (hechos de un metal resistente a la corrosión, de aproximadamente 1 mm de espesor). Cada composición de ensayo se introdujo rápidamente en cada recipiente, evitando la formación de espuma, y se alisó la superficie de la composición de ensayo. A continuación, se dejó que la composición de ensayo permaneciera suspendida perpendicularmente durante 6 horas en un termostato a 50°C. Después de ello, se midió la longitud desde el fondo de los canales del recipiente al extremo del punto de la composición colgante (mm) para valor de desplome (vertical). Las estimaciones se realizaron inmediatamente después de la preparación, y un mes después de la misma.

Cuanto menor es el valor de desplome de la composición de ensayo, tanto mejor es la tixotropía. Un valor de desplome que exceda de 2 mm puede afirmarse que no es suficientemente tixotrópico.

(4) Ensayos de degradación a la intemperie

Los valores de resistencia a la intemperie se estimaron de acuerdo con JIS-A-1415-1977 "Método de

ensayo acelerado de degradación a la intemperie para materiales plásticos empleados en arquitectura".

Así, cada composición de muestra se curó para formar una hoja de aproximadamente 3 mm de espesor, que se sometió luego a un ensayo de degradación a la intemperie utilizando un medidor de intemperie a la luz del sol (fabricado por SUGA SHIKENKI K.K.) para estimación de la resistencia de la superficie a la intemperie.

10

Tabla 1

	Ej. 1	Ej. 2	Ej. 3
(partes)			
Prepolímero TDI	150	150	150
Pasta dispersada (A) del agente aportador de tixotropía	135	135	-
Ftalato de diisodecilo	120	120	120
Óxido de titanio	30	30	30
CALFINE 500	-	-	270
Carbonato de calcio	135	135	-
PVC en polvo	75	75	75
Óxido de calcio	3	3	3
ARONIX M-8060/TMPMA	9	9	9
3-Glicidiloxipropiltrimetoxisilano	2	2	2
SUMIDUR E21-2	6	6	6
ADEKASTAB LA-62	2	2	2
ALDIMIN ALD-1	-	7	7
Anhídrido del ácido metilhexahidroftálico	-	0,6	0,6
Dilaurato de dibutilestano (DBTDL)	0,6	-	-
Xileno	27	27	27
Solvent A	10	10	10
Total	704,6	711,6	711,6

Tabla 1 (continuación)

Facilidad de extrusión (s) (inmediatamente después de la preparación)	1,5	1,5	1,5
Estabilidad al almacenamiento (s) (al cabo de un mes)	1,7	1,6	2,5
Valor de desplome (vertical, mm)			
(inmediatamente después de la preparación)	0	0	0
(al cabo de un mes)	0	0	0
Resultados del ensayo de resistencia a la intemperie (horas)	1500	3000	2000
	Grietas	Sin grietas	Grietas

Tabla 2

	Ej. Comp. 1	Ej. Comp. 2	Ej. Comp. 3
(partes)			
Prepolímero TDI	150	150	150
Pasta dispersada (A) del agente aportador de tixotropía	135	135	135
Ftalato de diisodecilo	120	120	120
Óxido de titanio	30	30	30
CALFINE 500	-	-	-
Carbonato de calcio	135	135	135
PVC en polvo	75	75	75
Óxido de calcio	3	3	3
ARONIX M-8060/TMPMA	-	9	-
3-Glicidiloxipropiltrimetoxisilano	2	2	2
SUMIDUR E21-2	6	6	6
ADEKASTAB LA-62	2	-	2
ALDIMIN ALD-1	7	7	7
Anhidrido del ácido metilhexahidroftálico	0,6	0,6	0,6
Dilaurato de dibutilestaño (DBTDL)	-	-	-
Xileno	27	27	27
Solvent A	10	10	10
Total	702,6	709,6	700,6

Tabla 2 (continuación)

Facilidad de extrusión (s) (inmediatamente después de la preparación)	1,6	1,5	1,5
Estabilidad al almacenamiento (s) (al cabo de un mes)	1,7	1,7	1,7
Valor de desplome (vertical, mm)			
(inmediatamente después de la preparación)	0	0	0
(al cabo de un mes)	3	0	0
Resultados del ensayo de resistencia a la intemperie (horas)	1200	500	200
	Grietas	Grietas	Grietas

Como se muestra en la Tabla 1, el producto curado
5 de la composición del Ejemplo 1 presenta grietas
después de un ensayo acelerado de exposición a la
intemperie de 1500 horas, pero se reconoce que su
capacidad de resistencia a la intemperie es todavía
bastante alta, en comparación con los resultados de los
10 Ejemplos Comparativos 1 a 3. El producto curado de la
composición del Ejemplo 2, en el cual se ha añadido un
compuesto amínico bloqueado que comprende ALDIMIN ALD-
1, no presenta grietas después de un ensayo acelerado
de exposición a la intemperie de 3000 horas,
15 identificándose por tanto una resistencia muy alta a la
intemperie.

En el producto curado de la composición del
Ejemplo 3, en el cual el agente aportador de tixotropía
utilizado es una carga inorgánica tratada con un
20 material orgánico, en lugar del compuesto de poliurea,
se observan grietas después de un ensayo acelerado de
exposición a la intemperie de 2000 horas. Este hecho
muestra que la capacidad de resistencia a la intemperie
es inferior a la del Ejemplo 2, en el cual el agente
25 aportador de tixotropía es un compuesto de poliurea,

aun cuando la resistencia a la intemperie es todavía suficiente en comparación con las encontradas en los Ejemplos Comparativos 1 a 3. Dicho de otro modo, el agente aportador de tixotropía que comprende un compuesto de poliurea proporciona un efecto más ventajoso sobre la capacidad de resistencia a la intemperie que el que comprende una carga inorgánica tratada con un material orgánico. Adicionalmente, los productos de los Ejemplos 1 y 2 se identifican como excelentes en la facilidad de extrusión y el valor de desplome, y por tanto también en la tixotropía, así como en la estabilidad al almacenamiento, mientras que el producto del Ejemplo 3 es inferior en la estabilidad al almacenamiento al de los Ejemplos 1 y 2. De acuerdo con ello, el agente aportador de tixotropía que comprende el compuesto de poliurea proporciona un efecto ventajoso sobre la estabilidad al almacenamiento en comparación con el que comprende una carga inorgánica tratada con un material orgánico.

Por otra parte, los productos de los Ejemplos Comparativos 1 a 3 forman grietas al cabo de 1200 horas, identificándose por tanto como inferiores en la resistencia a la intemperie a los de los Ejemplos 1 a 3.

Como se ha descrito anteriormente en esta memoria, las composiciones de poliuretano de un solo componente altamente resistentes a la intemperie y curables en presencia de humedad de la presente invención contienen un material fotocurable y un fotoestabilizador amínico con impedimento estérico como aditivos. Así, la actividad formadora de película del material fotocurable en la superficie del producto curado, y el efecto absorbedor UV del fotoestabilizador amínico con impedimento estérico, son útiles para la resistencia

elevada a la intemperie en los productos curados. Además de ello, el uso de un prepolímero ordinario como el componente principal es útil para el menor coste de producción, cuando se compara con el caso de
5 utilización de un prepolímero de poliéster y composiciones de un solo componente de silicona modificada curables en presencia de humedad.

El uso de un compuesto amínico bloqueado como aditivo confiere una curabilidad suficiente a la
10 composición, y elimina problemas tales como la formación de ampollas y la descamación del producto curado, sin formación de espuma. Dado que el compuesto amínico bloqueado reacciona con el material fotocurable mencionado anteriormente para formar una película, el
15 compuesto mejora el efecto de resistencia a la intemperie del material fotocurable, por lo que la capacidad de resistencia a la intemperie del producto curado de la presente composición se incrementa notablemente.

20 El uso de un agente aportador de tixotropía que comprende un compuesto de poliurea como aditivo es útil por sus efectos sobre la estabilidad al almacenamiento y la tixotropía, de tal modo que la composición resultante posee estabilidad al almacenamiento y
25 tixotropía excelentes.

La presente composición exhibe una estabilidad excelente al almacenamiento, así como facilidad de trabajo para recubrimiento y rellenado, cuando se utiliza como agente de sellado, adhesivo para uso en
30 interiores y exteriores, y material impermeabilizante para tejados y superficies de muros. Por ejemplo, cuando se aplica o se rellena en una superficie vertical un agente de sellado que comprende la presente composición, el material se mantiene fijamente in situ

y se cura en los puntos de sellado sin correrse, produciendo así los efectos excelentes de estanqueidad al agua y al aire. Además, cuando un agente de sellado que comprende la presente composición se aplica para
5 sellado entre partes de materiales, el mismo se comporta como un material de almohadillado o amortiguador de expansión y contracción, vibración y deformación entre las partes de los materiales.

54
55REIVINDICACIONES

1.- Una composición de poliuretano de un solo componente, altamente resistente a la intemperie y curable en presencia de humedad, que se caracteriza por ser curable con la humedad del aire, y que contiene un componente principal que formará una resina de poliuretano después del curado, y aditivos, en la cual dichos aditivos comprenden uno o más materiales fotocurables seleccionados del grupo constituido por compuestos insaturados acrílicos, poli(cinamato de vinilo) y compuestos que contienen azida, y un fotoestabilizador amínico con impedimento estérico.

2.- La composición de poliuretano de un solo componente altamente resistente a la intemperie y curable en presencia de humedad de acuerdo con la reivindicación 1, que se caracteriza porque dichos aditivos contienen adicionalmente un compuesto amínico bloqueado que formará un grupo amino primario o secundario con la humedad.

3.- La composición de poliuretano de un solo componente altamente resistente a la intemperie y curable en presencia de humedad de acuerdo con la reivindicación 1 ó 2, que se caracteriza porque dicho material fotocurable es un compuesto insaturado acrílico.

4.- La composición de poliuretano de un solo componente altamente resistente a la intemperie y curable en presencia de humedad de acuerdo con la reivindicación 1, 2 ó 3, que se caracteriza porque dichos aditivos contienen adicionalmente un agente aportador de tixotropía, que comprende una carga inorgánica tratada con un material orgánico seleccionado del grupo constituido por ácidos grasos, sales metálicas de ácidos grasos, ésteres de ácidos

grasos, ácidos resínicos, agentes de superficie y poliacrilatos.

5.- La composición de poliuretano de un solo componente altamente resistente a la intemperie y curable en presencia de humedad de acuerdo con la reivindicación 1, 2 ó 3, que se caracteriza porque dichos aditivos contienen adicionalmente un agente aportador de tixotropía, que comprende un compuesto de poliurea representado por la fórmula:



en la cual R^1 es un residuo procedente de poliisocianato; R^2 y R^3 son residuos que proceden cada uno de una monoamina, y uno de estos residuos puede ser un átomo de hidrógeno; y m es un número entero de 2 a 15 4.

6.- La composición de poliuretano de un solo componente altamente resistente a la intemperie y curable en presencia de humedad de acuerdo con la reivindicación 5, que se caracteriza porque dicho agente aportador de tixotropía que comprende un compuesto de poliurea se añade a la composición en la forma de una pasta formada por dispersión del agente en un compuesto éster de ftalato.

25

30

Resumen:

- 5 Se proporciona una composición de poliuretano de un solo componente, altamente resistente a la intemperie y curable en presencia de humedad, que puede curarse con la humedad del aire a costes más bajos. La composición contiene un componente principal que forma una resina de poliuretano después del curado, y aditivos. Los
- 10 aditivos son uno o más materiales fotocurables seleccionados del grupo constituido por compuestos insaturados acrílicos, poli(cinamato de vinilo) y compuestos que contienen azida; y un fotoestabilizador amínico con impedimento estérico. Los aditivos pueden
- 15 contener adicionalmente de modo preferible un agente aportador de tixotropía que comprende un compuesto amínico bloqueado que forma grupos amino primarios o secundarios con la humedad, o un compuesto de poliurea.

D

de las tasas establecidas

INCOMPLETA



SUPERINDUSTRIA Y COMERCIO

Folios 56

Radication 1 10/10/88 10/10/88

Ficha (SMB) 2003-06-06 14 15:12

Fecha (AM) 2003-06-06 14:15:12
Transite : 011 PCT-PATENT 379 FASE MACI 411 PRESENTAC.
FOLIO 1 DE 1

Dependencia: 2020 DIVISION DE NUEVAS CREACIONES