



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



(11) Número de publicación: **2 170 429**

(51) Int. Cl.:

C08G 18/10 (2006.01)

C08G 18/16 (2006.01)

C08G 18/18 (2006.01)

C08G 18/20 (2006.01)

C08G 18/24 (2006.01)

(12)

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA MODIFICADA

T5

(96) Número de solicitud europea: **97954152 .1**

(96) Fecha de presentación : **19.12.1997**

(97) Número de publicación de la solicitud: **0956310**

(97) Fecha de publicación de la solicitud: **17.11.1999**

(54) Título: **Composiciones obturadoras de poliuretano.**

(30) Prioridad: **29.01.1997 US 790635**

(73) Titular/es: **ESSEX SPECIALTY PRODUCTS, Inc.**
1250 Harmon Road
Auburn Hills, Michigan 48326, US

(45) Fecha de publicación de la mención y de la traducción de patente europea: **01.08.2002**

(72) Inventor/es: **Hsieh, Harry, W. y**
Mahdi, Syed, Z.

(45) Fecha de la publicación de la mención de la patente europea modificada BOPI: **01.12.2008**

(74) Agente: **Elzaburu Márquez, Alberto**

(45) Fecha de publicación de la traducción de patente europea modificada: **01.12.2008**

DESCRIPCIÓN

Composiciones obturadoras de poliuretano.

5 La invención se refiere a composiciones obturadoras de poliuretano que se pueden utilizar sin necesidad de una imprimación.

10 Las composiciones obturadoras típicamente comprenden al menos un prepolímero de uretano. Los compuestos obturadores para unir sustratos no porosos, tales como el vidrio, están descritos, por ejemplo, en la Patente de EE.UU. 4.374.237 y en la Patente de EE.UU. 4.687.533. La Patente de EE.UU. 4.374.237 describe un compuesto obturador de poliuretano que contiene prepolímeros de uretano que se han hecho reaccionar con compuestos de amina secundaria que contienen dos grupos silano. La Patente de EE.UU. 4.687.533 describe un compuesto obturador de poliuretano que contiene prepolímeros de uretano que contienen grupos silano que se han preparado haciendo reaccionar un poliisocianato que tiene al menos tres grupos isocianato, con menos de una cantidad equivalente de un alcoxilano que tiene un grupo terminal que contiene átomos de hidrógeno reactivos con los grupos isocianato para formar un isocianato-silano que tiene al menos dos grupos isocianato sin reaccionar. En una segunda etapa, el isocianato-silano se mezcla con poliisocianato adicional y se hace reaccionar la mezcla con un poliol para formar un prepolímero de poliuretano que tiene grupos isocianato terminales y grupos alcoxilano colgantes.

20 Sin embargo, cuando se utilizan tales compuestos obturadores para unir sustratos de vidrio a sustratos pintados, tal como para la instalación de ventanas en la fabricación de vehículos, la resistencia a la cizalladura de la parte solapada del sustrato unido puede ser inferior a la deseable a efectos estructurales o de seguridad. Por consiguiente, típicamente se aplica una imprimación de pintura por separado, que comprende una solución de uno o más silano, a un sustrato pintado antes de la aplicación del compuesto obturador en la mayoría de las operaciones de montaje de 25 vehículos para unir el parabrisas y la ventana trasera. El uso de una imprimación en las operaciones de montaje no es deseable en cuanto a que introduce una etapa extra, coste adicional, el riesgo de dañar la superficie de pintura si gotea sobre un lugar no deseado y expone a los operarios de la línea de montaje a productos químicos adicionales. Será deseable proporcionar un compuesto obturador de poliuretano que, cuando se une a un sustrato pintado y está curado, proporciona un sustrato unido, con una resistencia a la cizalladura más alta de la parte solapada, en particular cuando 30 se utiliza en ausencia de una imprimación de pintura.

En un aspecto, esta invención es una composición obturadora de poliuretano que comprende (1) un prepolímero de uretano que tiene una funcionalidad isocianato de al menos 2,0 y un peso molecular medio ponderado de al menos 2.000; y (2) una cantidad catalítica de (a) una sal de ácido de un glicol exento de hidrógeno sustancialmente activo, de 35 una amina terciaria y un compuesto organometálico.

En otra realización, la composición obturadora de poliuretano comprende además (A) un silano, (B) un aducto de un silano reactivo con isocianato y un poliisocianato, o (C) el producto de reacción de (1) (a) un silano reactivo con isocianato o (b) un aducto de un silano reactivo con isocianato y un poliisocianato con (2) (a) un poliisocianato y un 40 compuesto que contiene hidrógeno activo o (b) un prepolímero de poliuretano que tiene restos isocianato libres; cuyo producto de reacción tiene un promedio de al menos un grupo silano y al menos un grupo isocianato por molécula.

En otra realización, la invención es un método para unir vidrio a un sustrato que comprende poner en contacto 45 un compuesto obturador según la invención con vidrio, y otro sustrato con el compuesto obturador dispuesto entre el vidrio, y el sustrato y permitiendo después que el compuesto obturador cure de forma que una el vidrio al sustrato.

La composición obturadora de la invención es útil en la unión de sustratos de vidrio a plásticos, metales, fibras de vidrio y sustratos de material compuesto que pueden o no pueden estar pintados. Se ha descubierto que se da una resistencia a la cizalladura de la parte solapada inesperadamente alta cuando no se ha aplicado previamente ninguna 50 composición de imprimación a un sustrato de plástico, metal, fibra de vidrio, o material compuesto.

Los prepolímeros de uretano adecuados para su uso en la preparación de la composición de la invención incluyen cualquier compuesto que tenga una funcionalidad isocianato media de al menos 2,0 y un peso molecular de al menos 2.000. Preferiblemente, la funcionalidad isocianato media del prepolímero es al menos 2,2, y más preferiblemente al 55 menos 2,4. Preferiblemente, la funcionalidad isocianato no es superior a 4,0, más preferiblemente no superior a 3,5, y muy preferiblemente no superior a 3,0. Preferiblemente, el peso molecular medio ponderado del prepolímero es al menos 2.500, y más preferiblemente es al menos 3.000; y preferiblemente no es superior a 40.000, incluso más preferiblemente no es superior a 20.000, más preferiblemente no es superior a 15.000, y muy preferiblemente no es superior a 10.000. El prepolímero se puede preparar mediante cualquier método adecuado, tal como haciendo reaccionar 60 un compuesto reactivo con isocianato que contenga al menos dos grupos reactivos con isocianato, con un exceso sobre la estequiometría, de un poliisocianato bajo condiciones de reacción suficientes para formar el prepolímero correspondiente.

Los poliisocianatos adecuados para su uso en la preparación del prepolímero incluyen cualquier poliisocianato alifático, cicloalifático, aralífatico, heterocíclico o aromático, o sus mezclas. Preferiblemente, los poliisocianatos adecuados tienen una funcionalidad isocianato media de al menos 2,0 y un peso equivalente de al menos 80. Preferiblemente, la funcionalidad isocianato del poliisocianato es al menos 2,0, más preferiblemente al menos 2,2, y muy preferiblemente al menos 2,4; y preferiblemente no es superior a 4,0, más preferiblemente no superior a 3,5, y muy preferiblemente 65

no es superior a 3.0. También se pueden utilizar funcionalidades más altas, pero pueden originar excesivo entrecruzamiento, y dar como resultado un adhesivo que sea demasiado viscoso para manejarlo y aplicarlo fácilmente, y puede dar lugar a que el adhesivo sea demasiado frágil. Preferiblemente el peso equivalente del poliisocianato es al menos 100, más preferiblemente al menos 110, y muy preferiblemente al menos 120; y preferiblemente no es superior a 300, más preferiblemente no superior a 250, y muy preferiblemente no es superior a 200. Preferiblemente, el isocianato utilizado es un isocianato aromático. Más preferiblemente el isocianato es difenil-metano-diisocianato. En la Patente de EE.UU. 5,672.652, en la columna 3, línea 5 a línea 51, se describen ejemplos de poliisocianatos útiles.

Los poliisocianatos preferidos incluyen difenil-metano-4,4'-diisocianato y sus derivados poliméricos, isoforona-diisocianato, tetrametil-xileno-diisocianato, 1,6-hexametilén-diisocianato, y sus derivados poliméricos, bis(4-isocianatociclohexil)metano, y trimetil-hexametilén-diisocianato.

El término “compuesto reactivo con isocianato”, como se utiliza aquí, incluye cualquier compuesto orgánico que tenga al menos dos restos reactivos con isocianato tales como un compuesto que contenga un resto hidrógeno activo, o un compuesto con la función imino. Con fines de esta invención, un resto que contiene hidrógeno activo se refiere a un resto que contiene un átomo de hidrógeno que, a causa de su posición en la molécula, muestra una significativa actividad según el ensayo de Zerewitnoff descrito por Wohler en el Journal of the American Chemical Society, Vol. 49, página 3181 (1927). Ilustrativos de tales restos con hidrógeno activo son COOH, -OH, -NH₂, -NH-, -CONH₂, -SH, y -CONH-. Los compuestos preferibles que contienen hidrógeno activo incluyen polioles, poliaminas, polimercaptanos y poliácidos. Los compuestos imino funcionales adecuados son los que tienen al menos un grupo imino terminal por molécula, tal como se describe, por ejemplo, en la Patente de EE.UU. 4.910.279. Preferiblemente, el compuesto reactivo con isocianato es un poliol, y más preferiblemente es un poliéter-poliol. En la Patente de EE.UU. 5.672.652, en la columna 4, línea 5 a línea 60, se describen ejemplos de polioles útiles en la preparación de los prepolímeros.

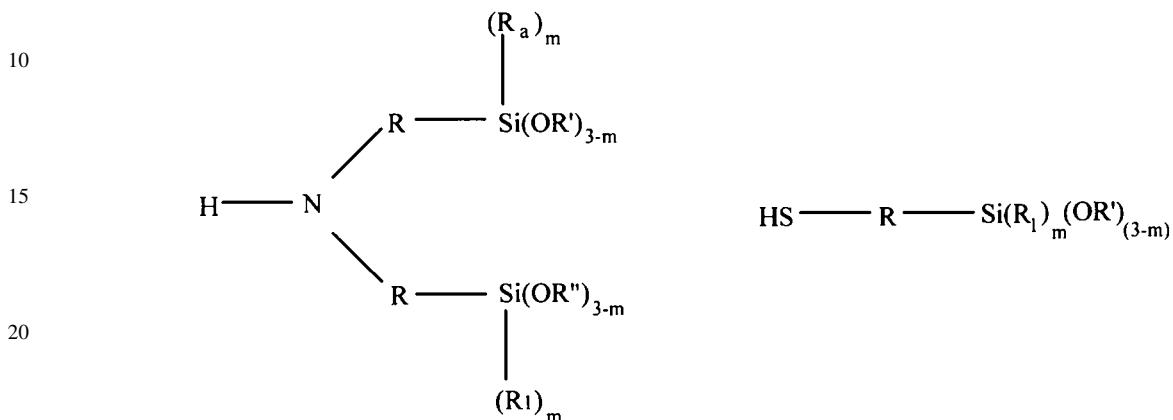
Preferiblemente, el compuesto reactivo con isocianato tiene una funcionalidad de al menos 1,5, más preferiblemente al menos 1,8, y muy preferiblemente es al menos 2,0; y preferiblemente no es superior a 4,0, mas preferiblemente no superior a 3,5, y muy preferiblemente no superior a 3,0. Preferiblemente, el peso equivalente del compuesto reactivo con isocianato es al menos 200, más preferiblemente al menos 500, y más preferiblemente al menos 1.000; y preferiblemente no es superior a 5.000, más preferiblemente no superior a 3.000, y muy preferiblemente no es superior a 2.500.

El prepolímero se puede preparar mediante cualquier método adecuado, tal como polimerización en bloque y polimerización en solución. Véase la Patente de EE.UU. 5.672.652, columna 5 línea 5 a línea 15. El contenido de isocianato en los prepolímeros está, preferiblemente, en el intervalo de 0,1 por ciento a 10 por ciento, más preferiblemente en el intervalo de 1,5 por ciento a 5,0 por ciento y muy preferiblemente en el intervalo de 1,8 por ciento a 3,0 por ciento.

El prepolímero está presente en la composición obturadora en cantidad suficiente de forma que el compuesto obturador sea capaz de unir vidrio a sustratos de metal, plástico, fibra de vidrio o material compuesto, preferiblemente los sustratos están pintados y más preferiblemente los sustratos están pintados con pinturas resistentes a los ácidos. Más preferiblemente, el prepolímero de poliuretano está presente en una cantidad de 30 por ciento en peso, o superior, basada en el peso del compuesto obturador, incluso más preferiblemente 50 por ciento en peso, o superior, y muy preferiblemente 70 por ciento, o superior. Más preferiblemente el prepolímero de poliuretano está presente en una cantidad de 99,8 por ciento en peso o menos, basado en el peso del compuesto obturador, y muy preferiblemente 85 por ciento en peso o menos.

En las realizaciones donde se utiliza el compuesto obturador para unir vidrio a sustratos recubiertos con pinturas resistentes a ácidos es deseable tener silano presente de alguna forma. El silano se puede mezclar con el prepolímero. En otra realización el silano es un silano que tiene un átomo de hidrógeno activo que es reactivo con un isocianato. Preferiblemente este silano es un mercapto-silano o un amino-silano, y más preferiblemente es un mercapto-trilacoxi-silano o un amino-trialcoxi-silano. En una realización, el silano, que tiene un átomo de hidrógeno activo reactivo con restos isocianato, se puede hacer reaccionar con restos isocianato terminales del prepolímero. Estos productos de reacción están descritos en las Patentes de EE.UU. 4.374.237 y 4.345.053. En otra realización más, el silano, que tiene un resto con hidrógeno reactivo con un resto isocianato, se puede hacer reaccionar en la cadena principal del prepolímero haciendo reaccionar tal silano con los materiales de partida durante la preparación del prepolímero. El procedimiento para la preparación de prepolímeros que contienen silano en la cadena principal está descrito en la Patente de EE.UU. 4.625.012. Este silano, que tiene restos de hidrógeno activo, se puede hacer reaccionar con un poliisocianato para formar un aducto, que se mezcla con el prepolímero reaccionado con un prepolímero de poliuretano o reaccionado con un poliisocianato y un compuesto que tiene por término medio más de un resto reactivo con un resto isocianato. Preferiblemente, el aducto es un producto de reacción de un amino secundario-silano o mercapto-alcoxi-silano y un poliisocianato, teniendo el aducto un promedio de al menos un grupo silano y al menos un grupo isocianato por molécula (de ahora en adelante “aducto”). Preferiblemente, el aducto tiene al menos 1,5 grupos isocianato y al menos un grupo silano por molécula, y muy preferiblemente tiene al menos dos grupos isocianato y al menos un grupo silano por molécula. El nivel de aducto en las composiciones obturadoras está preferiblemente en el intervalo de 0,5 por ciento a 20 por ciento, más preferiblemente en el intervalo de 1 por ciento a 10 por ciento, y muy preferiblemente en el intervalo de 2,0 por ciento a 7,0 por ciento. El aducto se puede preparar por cualquier método adecuado, tal como, por ejemplo, haciendo reaccionar un amino secundario-silano o mercapto-alcoxi-silano con un compuesto de poliisocianato. Los poliisocianatos adecuados para su uso en la preparación del aducto incluyen los des-

critos anteriormente como adecuados para utilizarlos en la preparación del prepolímero, que particularmente incluyen isoferona-diisocianato, polimetilén-polifenil-isocianatos, y poliisocianato alifático tal como hexametilén-diisocianato. Preferiblemente, el poliisocianato es un poliisocianato alifático, y muy preferiblemente es un poliisocianato alifático basado en hexametilén-diisocianato con un peso equivalente de 195. El poliisocianato utilizado para preparar el aducto de isocianato y silano preferiblemente tiene un peso molecular de 2,000 o menos, más preferiblemente 1,000 o menos. Los silanos órorganofuncionales incluyen amino- o mercapto-alcoxi-silanos de fórmula:



25 en la que R es un grupo orgánico divalente, preferiblemente alquíleno C₁₋₄, R', R'', R₁ y R_a son hidrógeno o alquilo, preferiblemente alquilo C₁₋₄, m es un número entero de 0 a 2. Ejemplos de tales compuestos están descritos en la Patente de EE.UU. 5.623.044, columna 5, línea 21 a línea 30. Preferiblemente, el silano orgánofuncional es gamma-mercaptopropil-trimetoxi-silano (que se puede conseguir como A189 de Union Carbide) o N,N'-bis((3-trimetoxi-silil)propil)amina. El aducto se puede preparar como se describe en la Patente de EE.UU. 5.623.044, columna 5, línea 44 a línea 56.

Las reacciones para preparar el prepolímero y el aducto se pueden llevar a cabo en presencia de catalizador de uretano como se describe en la Patente de EE.UU. 5.623.044, en la columna 6, línea 3 a línea 12.

35 La composición obturadora de la invención comprende, además, una composición catalizadora, una sal de ácido de un glicol, exento de hidrógeno activo, de una amina terciaria y un compuesto organometálico. La amina terciaria es cualquier amina terciaria que forme complejos con un compuesto organometálico y, preferiblemente, tiene un pH de 8 a 12., y más preferiblemente tiene un pH de 8 a 10. Las aminas terciarias preferidas incluyen trietilén-diamina y 1,8-diazabiciclo[5,4,0]undeceno. El compuesto organometálico puede ser cualquier compuesto organometálico que sea conocido como catalizador en reacciones de poliuretano. Los compuestos organometálicos preferidos incluyen dicarboxilatos de dialquil-estaño, tal como diacetatos de 1,1-dibutil-estaño y dilaurato de 1,1-dimetil-estaño. Un catalizador preferido es una sal glicólica, exenta de hidrógeno activo, de trietilén-diamina y diacetato de dibutil-estaño. La sal glicólica de trietilén-diamina y el diacetato 1,1-dibutil-estaño se pueden conseguir de Air Products como catalizador DABCO DC2. La sal glicólica se modifica haciéndola reaccionar con un compuesto que reacciona con átomos de hidrógeno activo para neutralizarlos, preferiblemente un poliisocianato. Preferiblemente, el isocianato es alifático, y más preferiblemente es asimétrico. Preferiblemente, el poliisocianato y la sal se hacen reaccionar en un disolvente y plastificante y en cantidades estequiométricas, aunque se puede utilizar un exceso del isocianato. Los disolventes útiles incluyen hidrocarburos aromáticos, tales como tolueno y xileno. Se puede utilizar plastificantes como los aquí descritos. Al poner en contacto la sal disuelta con el isocianato la mezcla es exotérmica. Se puede exponer al calor durante un periodo de tiempo, y se pueden utilizar temperaturas de hasta 100°C. Preferiblemente se utiliza de una temperatura de 60 a 85°C. Se hace reaccionar la mezcla hasta que los átomos activos hayan sido sustancialmente separados. Sustancialmente separados significa que se han separados todos excepto una cantidad traza de hidrógeno activo. La composición catalizadora se puede utilizar en una cantidad de 0,05 por ciento en peso, o superior, basada en el peso del compuesto obturador y, preferiblemente, 0,2 por ciento en peso o superior. El catalizador se puede utilizar, preferiblemente, en una cantidad de 4,0 por ciento o menos, basado en el peso del compuesto obturador, más preferiblemente 1.0 por ciento en peso y muy preferiblemente 0,4 por ciento en peso o menos.

La composición obturadora de la invención contiene también uno o más catalizadores adicionales que tienen buena estabilidad en ausencia de humedad atmosférica, pero que tienen una rápida velocidad de curado en presencia de humedad atmosférica, y que es un catalizador organometálico (preferiblemente estaño), un dimorfolino-dialquil-éter, un di((alquil-morfolino)alquil-éter o una de sus mezclas. Un dimorfolino-dialquil-éter preferido es el dimorfolino-dietil-éter. Un di((alquil-morfolino)alquil)-éter es el (di-(2-(3,5-dimetil-morfolino)etil)éter). El dimorfolino-dialquil-éter preferido o el di((dialquil-morfolino)alquil-éter, cuando se emplean, se emplean preferiblemente en una cantidad, basada en el peso de compuesto obturador, de 0,01 por ciento en peso o superior, basado en el compuesto obturador, más preferiblemente 0,05 por ciento en peso o superior, incluso más preferiblemente 0,1 por ciento en peso o superior, o muy preferiblemente 0,2 por ciento en peso o superior, un y 2,0 por ciento en peso o menos, más preferiblemente 1,75 por ciento en peso o menos, incluso más preferiblemente 1,0 por ciento o menos, y muy preferiblemente 0,4

ES 2 170 429 T5

por ciento en peso o menos. El catalizador órganoestannico es, preferiblemente, un dicarboxilato de dialquil-estaño o un dimercapto de dialquil-estaño. El dicarboxilato de dialquil-estaño responde preferiblemente a la fórmula ($R^2OC(O)_{2-Sn-(R^3)}_2$ en la que R^2 y R^3 , son independientemente en cada caso un alquilo C_{1-10} , preferiblemente C_{1-3} , y muy preferiblemente un metilo. Se prefieren los dicarboxilatos de dialquil-estaño con átomos de carbono totales inferiores, 5 en la medida de que son catalizadores más activos en las composiciones de la invención. Los dicarboxilatos de dialquilo preferidos incluyen dilaurato de 1,1-dimetil-estaño, diacetato de 1,1-dibutil-estaño y dimaleato de 1,1-dimetilo. El catalizador organoestánnico está presente en una cantidad de 5 partes por millón o superior, más preferiblemente 60 partes por millón basadas en el peso del compuesto obturador, muy preferiblemente 120 partes por millón o superior. 10 El catalizador organoestánnico está preferiblemente presente en una cantidad de 1,0 por ciento o menos, basado en el peso del compuesto obturador, más preferiblemente 0,5 por ciento en peso o menos, y muy preferiblemente 0,1 por ciento en peso o menos.

En otra realización de la invención, el catalizador es una mezcla de un compuesto organoestánnico y un dimorfolino-dialquil-éter o un di((dialquil-morfolino)alquil-éter. Preferiblemente, el compuesto organoestánnico es un dicarboxilato de dialquil-estaño. 15

Para formular composiciones, el prepolímero y el aducto, si está presente, se combinan preferiblemente con cargas y aditivos conocidos en la técnica anterior en su uso en composiciones elastómeras. Mediante la adición de estos materiales, se pueden modificar propiedades físicas tales como viscosidad, caudal, el escurrimiento. No obstante para 20 impedir la hidrólisis prematura de los grupos del polímero sensibles a la humedad, la carga deberá estar completamente seca antes de mezclarse con él. Ejemplos de materiales de carga y aditivos incluyen materiales tales como negro de carbono, dióxido de titanio, arcillas, carbonato de calcio, sílices tratadas superficialmente, estabilizantes a la luz ultravioleta, y antioxidantes. Esta lista, sin embargo, no es amplia y se da únicamente a efectos ilustrativos. Las 25 cargas están presentes preferiblemente en una cantidad de 15 por ciento en peso o superior, basada en la cantidad del compuesto obturador. Las cargas están presentes preferiblemente en una cantidad de 70 por ciento en peso o menos, basada en el compuesto obturador, más preferiblemente 50 por ciento en peso o menos, e incluso más preferiblemente 30 por ciento en peso o menos.

La cantidad de silano presente es la cantidad que aumenta la adherencia del adhesivo a la superficie pintada sin necesidad de una imprimación. La cantidad de silano es, preferiblemente, 0,1 por ciento en peso o superior, basada en 30 el peso del compuesto obturador, y muy preferiblemente 1,0 por ciento o superior. La cantidad de silano utilizado es, preferiblemente 10 por ciento en peso o superior, o menos, y muy preferiblemente 2,0 por ciento en peso, o menos.

La composición obturadora, preferiblemente, contiene también uno o más plastificantes o disolventes para modificar 35 las propiedades reológicas hasta una consistencia deseada. Estos materiales estarán exentos de agua, serán inertes a los grupos isocianato, y compatibles con el polímero. Este material se puede añadir a las mezclas de reacción para preparar el prepolímero o el aducto, o a la mezcla para preparar la composición obturadora final, pero preferiblemente se añade a las mezclas de reacción para preparar el prepolímero y el aducto, de forma que estas mezclas se puedan mezclar y manipular más fácilmente. Los plastificantes y disolventes adecuados son muy conocidos en la técnica, 40 y incluyen ftalato de dioctilo, ftalato de dibutilo, un terpeno parcialmente hidrogenado que se puede conseguir comercialmente como "HB-40", fosfato de trioctilo, plastificantes epoxídicos, tolueno-sulfamida, cloroparafinas, ésteres del ácido adípico, aceite de ricino, xileno, 1-metil-2-pirrolidona, y tolueno. La cantidad de plastificante utilizado es la cantidad suficiente para dar las propiedades reológicas deseadas y dispersar los componentes en la composición obturadora. Preferiblemente, el plastificante está presente en una cantidad de 0 por ciento en peso o superior, más preferiblemente 5 por ciento en peso o superior, y muy preferiblemente 10 por ciento en peso o superior. El plastificante 45 está preferiblemente presente en una cantidad de 45 por ciento en peso o menos y 40 por ciento en peso o menos, y muy preferiblemente 20 partes en peso o menos.

La composición obturadora de esta invención se puede formular mezclando conjuntamente los componentes utilizando 50 medios bien conocidos en la técnica. Generalmente, los componentes se mezclan en una mezcladora adecuada. Esta mezcla se lleva a cabo preferiblemente en una atmósfera inerte y excluyendo la humedad atmosférica para impedir la reacción prematura. Puede resultar ventajoso añadir algún plastificante a la mezcla de reacción para preparar el prepolímero que contiene isocianato de forma que esta mezcla se pueda realizar y manipular fácilmente. Como alternativa, los plastificantes se pueden añadir durante la mezcla de todos los componentes. Una vez se formula la 55 composición obturadora, se envasa en un recipiente adecuado de forma que está protegido de la humedad atmosférica. El contacto con la humedad atmosférica podría dar como resultado la reticulación prematura del prepolímero de poliuretano que contiene grupos isocianato.

La composición obturadora de la invención se utiliza para unir conjuntamente sustratos porosos y no porosos. La 60 composición obturadora se aplica a un sustrato y el adhesivo sobre el primer sustrato se pone después en contacto con un segundo sustrato. Después se expone el adhesivo a las condiciones de curado. En una realización preferida, un sustrato es vidrio y el otro sustrato es un plástico, metal, fibra de vidrio o sustrato de material compuesto que, opcionalmente, puede estar pintado. Este método es especialmente eficaz para sustratos pintados con una pintura resistente a los ácidos. En realizaciones preferidas, las superficies a la que se va a aplicar el adhesivo se limpian antes de su aplicación, véanse por ejemplo las Patentes de EE.UU. 4.525.511, 3.707.521 y 3.779.794. Generalmente, los compuestos obturadores de la invención se aplican a temperatura ambiente en presencia de humedad atmosférica. La exposición a humedad atmosférica es suficiente para dar como resultado el curado del compuesto obturador. El curado se puede acelerar además aplicando calor al compuesto obturador que se está curando, por medio de calor de convección, o

ES 2 170 429 T5

calentando con microondas. Preferiblemente, el compuesto obturador de la invención se formula para proporcionar un tiempo de trabajo de 6 minutos o superior, más preferiblemente 10 minutos o superior. Preferiblemente, el tiempo de trabajo es de 15 minutos o menos, y más preferiblemente 12 minutos o menos.

- 5 Los pesos moleculares y las funcionalidades aquí descritas se determinan según los procedimientos descritos en el documento WO 97125360.

Ejemplo 1

10 Se preparó un prepolímero de poliuretano-poliéter mezclando a fondo 386 gramos de un polioxipropilén-diol que tiene un peso molecular medio ponderado de 2000, y 559 gramos de polioxipropilén-triol que tiene un peso molecular medio ponderado de 4500, en un caldero de resina equipado con un agitador mecánico, un adaptador para la entrada de nitrógeno y un termómetro. Se calienta la mezcla a 50°C, bajo purga de nitrógeno. Se añadieron a la mezcla 170 gramos de difenilén-metano-4,4'-diisocianato fundido y se mezcla a fondo. Luego, se introducen 0,1 gramos de octoato de 15 estaño (II) y se mezcla durante dos horas. Finalmente, se añadieron a la mezcla 484 gramos de plastificante de ftalato de alquilo y 16 gramos de malonato de dietilo. El prepolímero resultante tenía un contenido de isocianato de 1,47 por ciento en peso.

Ejemplo 2

20 Se preparó un aducto de silano formado entre bis-alcoxisilano-amina secundaria y un poliisocianato cargando y mezclando a fondo 60 gramos de plastificante de ftalato de alquilo y 150 gramos (0,263 moles) de Desmodur™ N-100 (un producto de reacción de tres moles de hexametilén-diisocianato con un mol de agua, suministrado por Bayer USA Inc.) en un reactor equipado con agitador mecánico, un termómetro, y un tubo de entrada de nitrógeno. A la 25 mezcla anterior, se añadieron 90 gramos (0,263 moles) de N,N'-bis((3-trimetoxisilil)propil)amina (TMSPA). Se hizo la mezcla durante 30 minutos. La mezcla de aducto tenía un contenido de isocianato de 7,1 por ciento en peso.

Ejemplo 3

30 Se preparó un prepolímero de poliuretano que contenía grupos silano colgantes copolimerizando un diisocianato, un poliéter-diol, un poliéter-triol, y un aducto de silano. En un caldero de reacción se mezclaron 200 gramos de polipropilén-éter-diol que tenía un peso molecular medio ponderado de 2000, 272 gramos de propilén-éter-triol que tenía un peso molecular medio ponderado de 4500 y 15 gramos de plastificante de ftalato de alquilo, y se calentó a 50°C bajo nitrógeno. Se añadieron al caldero y se mezclaron a fondo 45 gramos del aducto de silano del Ejemplo 2, y 35 78 gramos de difenilén-metano-4,4'-diisocianato. A la anterior mezcla, se añadieron 0,03 gramos de octoato de estaño (II). Se continuó mezclando durante 2 horas. Se añadieron y se mezclaron uniformemente 282 gramos de ftalato de alquilo y 9 gramos de malonato de dietilo. El prepolímero tenía un contenido de isocianato de 1,3 por ciento en peso.

Ejemplo 4

40 Se trató un catalizador que se puede conseguir comercialmente, que contenía glicol como disolvente, con un compuesto de diisocianato hasta eliminar por reacción el glicol, disolviendo primero 10,8 gramos de DABCO DC-2 (catalizador basado en amina, de acción retardada, suministrado por Air Products y Chemicals Inc.) en la mezcla de 27,7 gramos de tolueno, 9,2 gramos de N-etil-tolueno-sulfamida y 21,6 gramos de malonato de dietilo en un reactor 45 equipado con un agitador mecánico, un termómetro, y un tubo de entrada de nitrógeno. Y se añadieron luego 30,8 gramos de Vestanat™ TMDI (trimetil-hexametilén-diisocianato, suministrado por Huls America Inc.) con agitación. Después de amainar la exotermia, se calentó la mezcla a 80°C durante 6 horas. La mezcla final era un líquido de color naranja claro y tenía cero por ciento de contenido de isocianato mediante valoración con NCO.

Ejemplo 5

50 Se preparó una composición obturadora curable con la humedad, bajo condiciones anhidras, desgasificando primero, bajo agitación, la mezcla de 1089 gramos del prepolímero del Ejemplo 1, y 15 gramos de N,N'-bis((3-trimetoxisilil)propil)amina en un mezclador planetario durante 30 minutos. En este punto, todo el aminosilano se hizo reaccionar completamente con algunos grupos isocianato en el prepolímero. Luego, en la mezcla anterior, se cargaron 65 gramos de Desmodur™ N-3300 (una resina de poliisocianato alifático basada en hexametilén-diisocianato, suministrada por Bayer USA Inc.) y se mezclaron durante 10 minutos. A continuación, 400 gramos de negro de carbono seco, y se mezcló durante 25 minutos bajo presión reducida de 101,6 kPa. Finalmente, se añadieron 14 gramos de DABCO DC-2 modificado del Ejemplo 4 y se mezclaron durante 10 minutos bajo presión reducida. El compuesto obturador 60 compuesto se cargó en los tubos obturadores.

Se utilizaron los siguientes ensayos para los compuestos obturadores preparados:

Ensayo rápido de adherencia con cuchilla

65 Se puso un glóbulo de compuesto obturador con un tamaño de 6,3 mm (ancho) por 6,3 mm (alto) por 76,2 mm (largo), sobre un trozo de 101,6 mm × 101,6 mm de un panel con pintura resistente a los ácidos y se curó el montaje durante un tiempo específico, a 23°C y 50 por ciento de humedad. Se cortó el glóbulo curado con una cuchilla de afeitar de

ES 2 170 429 T5

parte a parte hasta la superficie pintada en un ángulo de 45 grados mientras se tira hacia atrás del extremo del glóbulo con un ángulo de 180 grados. Se hicieron cortes cada 3 mm sobre la superficie pintada. El grado de adherencia se evalúa como fallo adhesivo (AF) y/o fallo cohesivo (CF). En el caso de fallo adhesivo, el glóbulo curado se puede separar de la superficie pintada, mientras que en el fallo cohesivo, la separación tiene lugar dentro del glóbulo de compuesto obturador como resultado del corte y de tirar. El sustrato de pintura sometido a ensayo se puede utilizar según se suministra, o se puede tratar frotándolo con isopropanol (IPA) o nafta (NP). Para el compuesto obturador de la invención, la adherencia de un compuesto obturador se desarrolla antes hacia el sustrato tratado que hacia el no tratado.

10 *Ensayo de cizalladura de la parte solapada*

Se aplica un compuesto obturador de aproximadamente 6,3 mm de ancho por 8 mm de alto a lo largo de la anchura de un vidrio y, aproximadamente, de 6 mm a 12 mm del extremo con imprimación. El sustrato de pintura se pone inmediatamente sobre el compuesto obturador y se deja que cure la muestra a 23°C y 50 por ciento de humedad relativa, durante 5 días. Se tiró luego de la muestra a una velocidad de 2,5 cm/minuto con un Instron Tester.

Ensayos ambientales

Los ensayos ambientales a corto plazo incluyen cuatro semanas a 24°C, por ciento de H. R., cuatro semanas en horno a 90°C, y 10 días en agua a 32°C. Las muestras también se someten a pruebas de alterabilidad a la intemperie según SAE J 1960 y SAE J 1885.

Ensayo rápido de adherencia

25 Se extruye un glóbulo de compuesto obturador de 10,1 por 0,6 cm desde un tubo de compuesto obturador sobre una placa de vidrio con capa de imprimación. Se pone inmediatamente un sustrato de pintura sobre la parte superior del glóbulo de compuesto obturador. Se deja que cure el montaje a 23°C y 50 por ciento de humedad relativa durante un periodo específico de tiempo y se separaron luego los dos sustratos tirando en un plano perpendicular al plano del glóbulo de compuesto obturador a razón de 25,4 cm por minuto. Se registra el grado de curado en kilopascales, para el tiempo transcurrido después del montaje.

30 La estabilidad del compuesto obturador en el almacenamiento se evalúa determinando los caudales del compuesto obturador antes y después de envejecer a 54°C durante 3 días. El flujo por compresión se determina como el tiempo, en segundos, requerido para extraer 20 gramos de un compuesto obturador a través de un orificio de 0,4 cm de diámetro bajo una presión de 551 kPa. El crecimiento porcentual en el flujo por compresión después del envejecimiento indicará la estabilidad del compuesto obturador en el almacenamiento.

35 El compuesto obturador del Ejemplo 5 tenía muy buena estabilidad frente al almacenamiento acelerado como mostraban los flujos por compresión de 19 y 20 segundos, respectivamente, antes de, y después de, envejecer a 54°C durante 3 días. El ensayo de adherencia rápida con cuchilla mostraba que el compuesto obturador se adhería en un día a la pintura resistente al ácido frotada con IPA y en 2 días a la no tratada. En el ensayo de cizalladura de la parte solapada, el compuesto obturador desarrolló una resistencia a la cizalladura de la parte solapada de 3748 kPa, tanto en los sustratos de pintura tratados y no tratados después de curar durante 5 días a 23°C y 50 por ciento de H. R. El compuesto obturador curado produjo una resistencia al desgarro de 1157 kPa, y 7476 kPa de resistencia a la tracción y el 270 por ciento de alargamiento hasta rotura. El grado de curado mediante el ensayo de adherencia rápida, para estos compuestos obturadores fueron: 28 kPa al cabo de 1,5 horas, 165 kPa al cabo de 3 horas y 579 kPa al cabo de 6 horas.

Ejemplo 6

50 Este compuesto obturador tiene la misma composición que el compuesto obturador del Ejemplo 5, excepto que se utilizó una combinación de 6 gramos del catalizador modificado del Ejemplo 4, y 5 gramos de dimorfolino-dietil-éter (DMDEE), en vez de 14 gramos del catalizador modificado solo. El compuesto obturador curado tiene una adherencia y propiedades físicas similares a las del compuesto obturador del Ejemplo 5. Los grados de curado obtenidos mediante el ensayo de adherencia rápida a 23°C y 50 por ciento de H.R., para este compuesto obturador fueron: 158 kPa al cabo de 1,5 horas, 434 kPa al cabo de 3 horas y 689 kPa al cabo de 6 horas. Cuando se expusieron las muestras a las condiciones de SAE J 1960, para determinar la resistencia a la cizalladura de la parte solapada curada, preparada a partir de este material utilizando una imprimación de vidrio sobre el lado del vidrio y sin imprimación de pintura sobre el sustrato de pintura frotando con IPA, exhibían un resistencia media a la cizalladura de la parte solapada de 3617 kPa, y 100 por cien de fallo cohesivo dentro del compuesto obturador después de 2.000 horas de exposición.

Ejemplo 7

55 También se prepararon compuestos obturadores adicionales curables a la humedad de la misma forma que se describe en el Ejemplo 5. Sus composiciones y propiedades de adherencia, obtenidas mediante la adherencia rápida con cuchilla, a pintura resistente a los ácidos, están tabuladas a continuación.

ES 2 170 429 T5

TABLA I

Ingrediente (% en peso)	Ej-7	Ej-8	Ej-9	Ej-10	Ej-11	Ej-12
Prepolímero en el Ejemplo 1	1021	1089	--	1089	1089	1021
Prepolímero en el Ejemplo 3	--	--	1115	--	--	--
TMSPA	15	5	--	17	15	15
Aducto de silano en el Ejemplo 2	55	--	--	--	--	55
Desmodur N-3300	--	13	45	68	--	64
PAPI 2020	--	35	--	--	--	--
Negro de carbono	500	450	450	375	450	500
Carbonato de calcio	--	--	--	274	--	--
Catalizador en el Ejemplo 4	18	35	6	7	6	6
Octoato de bismuto	--	--	--	--	--	--
Octoato de estaño (II)	--	--	--	--	--	--
DMDEE	5	--	5	6	5	5
1-metil-2-pirrolidona	--	--	--	--	--	--
Plastificante de ftalato de alquilo	10	--	--	--	--	--
Total	1624	1637	1621	1836	1565	1666
Días requeridos para tener adherencia al sustrato.						
Frotando	1	5	1	1	6	2
Sin frotar	2	5	2	1	>10	4

ES 2 170 429 T5

TABLA II

Ingrediente (partes en peso)	Ej-13	Ej-14	Ej-15	Ej-16*	Ej-17	Ej-18*	Ej-19*	Ej-20*
Prepolímero en Ejemplo 1	1089	1089	1089	1089	1089	1089	1089	938
TMPSA	15	15	15	15	15	15	15	--
Aducto de silano en Ejemplo 2	--	--	--	--	--	--	--	165
Desmodur N-3300	71	71	71	71	71	65	65	--
Catalizador en Ejemplo 4	6	6	6	--	6	--	--	--
Octoato de Bismuto	--	--	--	--	--	8	--	--
Octoato de Estaño (II)	--	--	--	--	--	--	2	--
DMDEE	3	5	5	5	5	--	--	5
Dilaurato de 1,1-dimetil-estaño	--	--	--	0,2	0,2	--	--	--
Plastificante de ftalato de alquilo	--	--	--	1,8	1,8	--	--	35
Diacetato de 1,1-dibutil-estaño	2	--	--	--	--	--	--	--
Mercapturo de 1,1-dimetil-estaño	--	--	2	--	--	--	--	--
1-metil-2-pirrolidona	--	--	--	--	--	20	20	--
Dimaleato de dimetil-estaño	--	2	--	--	--	--	--	--
Negro de carbono	493	493	493	493	493	450	450	500
Total	1679	1681	1681	1675	1681	1647	1641	1643
Días requeridos para tener adherencia al sustrato.						No	No	No
Frotando	1	1	1	1	1	Adh.	Adh.	Adh.
Sin frotar	2	2	2	1	1			

* Los ejemplos 16 y 18 a 20 son ejemplos comparativos

REIVINDICACIONES

- 5 1. Una composición obturadora que comprende (1) un prepolímero de uretano que tiene una funcionalidad isocianato de al menos 2,0 y un peso molecular medio ponderado de al menos 2.000; y (2) una cantidad catalítica de una sal de ácido de un glicol, substancialmente exenta de hidrógeno activo, de una amina terciaria y un compuesto organometálico, y en la que el catalizador comprende además un segundo compuesto organometálico, un dimorfolinodialquiléter o un di((dialquilmorfolino)alquil)éter.
- 10 2. La composición obturadora de la reivindicación 1 que comprende además (A) un silano, (B) un aducto de un silano reactivo con isocianato y un poliisocianato, o (C) el producto de reacción de (1) (a) un silano reactivo con isocianato o (b) un aducto de un silano reactivo con isocianato y un poliisocianato con (2) (a) un poliisocianato y un compuesto que contiene hidrógeno activo o (b) un prepolímero de uretano que tiene restos isocianato libres cuyo producto de reacción tiene un promedio de al menos un grupo silano y al menos un grupo isocianato por molécula.
- 15 3. La composición obturadora de la reivindicación 1 o la reivindicación 2, en la que la sal de ácido de un glicol, substancialmente exenta de hidrógeno activo, de amina terciaria y el compuesto organometálico, es el producto de reacción de un poliisocianato y una sal de ácido de un glicol de amina terciaria y un compuesto organometálico.
- 20 4. La composición obturadora de una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, en la que la amina terciaria tiene un pH de 8 a 10.
- 25 5. La composición obturadora de una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, en la que el primer compuesto organometálico es un dicarboxilato de dialquil-estaño.
- 30 6. La composición obturadora de una cualquiera de las reivindicaciones 2 a 5, en la que el segundo catalizador organometálico es un dicarboxilato de dialquil-estaño que corresponde a la fórmula $(R^2OC(O))_2-Sn-(R^3)_2$, en la que R^2 y R^3 son, independientemente en cada caso, un alquilo C_{1-10} .
- 35 7. El compuesto obturador según una cualquiera de las de las reivindicaciones 2 a 6, en el que el segundo compuesto organometálico es el dilaurato de 1,1-dimetil-estaño, diacetato de 1,1-dibutil-estaño, dimaleato de 1,1-dimetilo o un dimercapturo de diaquil-estaño.
- 40 8. Un método para unir vidrio a un sustrato, que comprende poner en contacto un compuesto obturador según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7 con vidrio y otro sustrato con el compuesto obturador dispuesto entre el vidrio y el sustrato y dejar que luego cure el compuesto obturador de forma que una el vidrio al sustrato.
- 45 9. Un método según la reivindicación 8, en el que el sustrato es metal, plástico o un material compuesto que está recubierto con una pintura resistente a los ácidos.

40

45

50

55

60

65