

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 402 470**

51 Int. Cl.:

C09K 3/10 (2006.01)

C08K 5/12 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **29.08.2007 E 07811613 (4)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **23.01.2013 EP 2057243**

54 Título: **Composiciones sellantes que tienen un nuevo plastificante**

30 Prioridad:

30.08.2006 US 841071 P

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

06.05.2013

73 Titular/es:

**EASTMAN CHEMICAL COMPANY (100.0%)
200 SOUTH WILCOX DRIVE
KINGSPORT TN 37660, US**

72 Inventor/es:

**KETTNER, MARK ROBERT;
STIMPSON, MARTIN JAMES;
HOLT, MARK STEPHEN;
WHITSON, RUSSELL LYNN y
PONT, JAMES DUNCAN**

74 Agente/Representante:

DE ELZABURU MÁRQUEZ, Alberto

ES 2 402 470 T3

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

DESCRIPCIÓN

Composiciones sellantes que tienen un nuevo plastificante

Campo de la invención

5 La presente invención se refiere a composiciones sellantes que incluyen al menos un polímero y al menos un tereftalato de alquilo C₄ a C₈.

Antecedentes de la invención

10 Muchos materiales poliméricos son útiles en sellantes que se usan, por ejemplo, para rellenar grietas, hendiduras o huecos en unidades estructurales y para rellenar espacios entre paneles, juntas o unidades de construcción próximas. En algunos casos sirven para evitar que el agua, el viento, la suciedad, u otros contaminantes pasen a través de aberturas o espacios tales como juntas o huecos. En ocasiones es ventajoso que los sellantes sean capaces de absorber tensiones de cizalla, compresión, y extensión ejercidas sobre los mismos provocadas por un movimiento de desplazamiento de una o más unidades estructurales a las que están fijados los sellantes (por ejemplo, debido a contracción o hinchamiento provocado por variaciones en la temperatura, humedad, o desgaste). A menudo se usan aditivos sellantes tales como plastificantes para ajustar propiedades tales como temperatura de transición vítrea, capacidad de extrusión, dureza de curado o elasticidad. De esta manera, el documento US 2006/106168 A1 muestra una composición de plastisol curable que comprende una composición de resina de uretano curable y diisonilftalato (DINP) como plastificante y carbonato de calcio como carga, con lo que la composición de plastisol curable puede usarse como material sellante, y describe adicionalmente que los prepolímeros de uretano pueden actuar como resinas de tipo auto-curado. Además, el documento US-A-5 659 001 describe composiciones curables por humedad, en particular composiciones curables basadas en silicona útiles como composiciones sellantes que emplean un polímero orgánico modificado con sililo, comprendiendo las composiciones un polímero con protección terminal, dioctilftalato (DOP) como plastificante y carbonato de calcio como carga. Las composiciones de poliuretano curables por humedad útiles como adhesivos o sellantes también son conocidas a partir del documento US-A-5 288 797 y las composiciones de poliuretano usadas como un material sellante y que comprenden resina de poliuretano, un plastificante y una carga son conocidas a partir del documento DE 100 16 086 A1. Adicionalmente, tales sellantes que comprenden un plastificante y una carga se describen en el documento DE 44 15 888 A1, que se refiere al curado rápido de polímeros aromáticos de vinilo. Los documentos US-A-2 628 207 y GB 851 753 A describen composiciones resinosas de cloruro de vinilo plastificadas con ésteres de alquilo de ácido tereftálico. Tales polímeros basados en vinilo que contienen ésteres tereftálicos se describen en el documento JP 2006 193603 A como una parte de una composición curable. En algunas aplicaciones, es ventajoso que un calafateado o sellante sea capaz de recibir pintura. En algunas aplicaciones es ventajoso que un calafateado o sellante sea capaz de resistir la captación (es decir, adhesión) de manchas o suciedad. Existe una necesidad continua de que los plastificantes y otros aditivos útiles en composiciones sellantes muestren estas propiedades favorables.

Sumario de la invención

35 La presente invención proporciona nuevos componentes para composiciones sellantes poliméricas y composiciones que comprenden los componentes. El componente es uno o más tereftalatos de alquilo C₄ a C₈. En algunas realizaciones, tales materiales son muy deseados. En algunas realizaciones, estos materiales pueden servir simplemente como una carga de bajo coste debido a que tienen un menor coste de producción que el sellante polimérico y no comprometen las propiedades beneficiosas del sellante polimérico.

Por lo tanto, la invención proporciona composiciones sellantes de auto-curado que contienen:

- al menos un polímero,
- entre el 25% y el 90% en peso, basado en el peso total de la composición, de una carga mineral, y
- al menos un tereftalato de alquilo C₄ a C₈.

45 En algunas realizaciones, el polímero se selecciona entre polímeros acrílicos, poliuretanos o poliureas, y polímeros modificados con silano. En algunas realizaciones, el tereftalato de alquilo C₄ a C₈ usado es tereftalato de di-n-butilo. En algunas realizaciones, el tereftalato de alquilo C₄ a C₈ usado es tereftalato de di-2-etilhexilo.

La invención proporciona adicionalmente métodos para sellar localizaciones, en los que una composición de la presente invención se aplica a tal localización.

50 La invención proporciona adicionalmente artículos que incluyen o contienen las composiciones de la presente invención.

La invención proporciona adicionalmente métodos para preparar composiciones, en los que se combinan los siguientes componentes:

al menos un polímero,

entre el 25% y el 90% en peso, basado en el peso total de la composición, de una carga mineral, y

al menos un tereftalato de alquilo C₄ a C₈.

5 En algunas realizaciones, el polímero se selecciona entre polímeros acrílicos, poliuretanos o poliureas, y polímeros modificados con silano. En algunas realizaciones, el tereftalato de alquilo C₄ a C₈ usado es tereftalato de di-n-butilo. En algunas realizaciones, el tereftalato de alquilo C₄ a C₈ usado es tereftalato de di-2-etilhexilo.

Breve descripción de las figuras

10 La Figura 1 es una fotografía que muestra los resultados del ensayo de Captación de Suciedad de las composiciones sellantes de los Ejemplos 1 y 2 Comparativos (abreviado Ej. 1 Comp. y Ej. 2 Comp., respectivamente) y el Ejemplo 5. Las muestras a 0 horas de envejecimiento, 100 horas de envejecimiento, y 200 horas de envejecimiento se representan y etiquetan como tales. Las fotografías se tomaron originalmente como fotografías digitales en color y se convirtieron por medios electrónicos a blanco y negro para cumplir los requisitos de presentación de patentes. Las porciones de imagen que contienen placas de aluminio sobre las que se apoyan las muestras se retiraron también por medios electrónicos y se reemplazaron con áreas negras para que coincidiera con el fondo negro e ilustrar así las muestras y el contraste entre porciones limpias y manchadas.

15 La Figura 2 es una fotografía que muestra los resultados del ensayo de captación de suciedad de las composiciones sellantes de los Ejemplos 10 y 11 Comparativos (abreviado Ej. 10 Comp. y Ej. 11 Comp., respectivamente) y los Ejemplos 12 y 13. Las fotografías se tomaron originalmente como fotografías digitales en color y se convirtieron por medios electrónicos a blanco y negro para cumplir los requisitos de presentación de patentes. Las porciones de imagen que contienen placas de aluminio sobre las que se apoyan las muestras se retiraron también por medios electrónicos y se reemplazaron con áreas negras para que coincidiera con el fondo negro e ilustrar así las muestras y el contraste entre porciones limpias y manchadas.

20 La Figura 3 es una fotografía que muestra los resultados del ensayo de captación de suciedad de las composiciones sellantes de los Ejemplos 14 y 15 Comparativos (abreviado Ej. 14 Comp. y Ej. 15 Comp., respectivamente) y el Ejemplo 16. Las fotografías se tomaron originalmente como fotografías digitales en color y se convirtieron por medios electrónicos a blanco y negro para cumplir los requisitos de presentación de patentes. Las porciones de imagen que contienen placas de aluminio sobre las que se apoyan las muestras se retiraron también por medios electrónicos y se reemplazaron con áreas negras para que coincidiera con el fondo negro e ilustrar así las muestras y el contraste entre porciones limpias y manchadas.

30 Descripción detallada de la invención

Las composiciones sellantes de la presente invención comprenden al menos un polímero y al menos un tereftalato de alquilo C₄ a C₈. La invención proporciona también métodos para preparar y usar las composiciones sellantes. En algunas realizaciones el sellante es de auto-curado. En algunas realizaciones, la composición comprende al menos una carga mineral.

35 En algunas realizaciones, las composiciones sellantes de la presente invención comprenden del 0,1 al 90% en peso de un polímero, y una cantidad de agregado del 0,01 al 45 de al menos un tereftalato de alquilo C₄ a C₈. En algunas realizaciones, las composiciones sellantes de la presente invención comprenden del 20 al 60% en peso de un polímero, y una cantidad de agregado del 3 al 25% en peso de al menos un tereftalato de alquilo C₄ a C₈. En algunas realizaciones, se usan uno o más tereftalatos en una cantidad de agregado tal como del 0,01 al 40% en peso, del 40 al 70% en peso, del 0,01 al 30% en peso, del 0,01 al 20% en peso, del 0,1 al 15% en peso, del 0,1 al 10% en peso, del 0,1 al 5% en peso, del 0,del 01 al 3% en peso, del 3 al 15% en peso, del 15 al 25% en peso, del 5 al 25% en peso, o del 0,01 al 1% en peso, estando basado el porcentaje en cada caso en el peso total del sellante. En algunas realizaciones, las composiciones sellantes de la presente invención comprenden del 25 al 40% en peso de un polímero, y del 3 al 15% en peso de un tereftalato de alquilo C₄ a C₈. En algunas realizaciones, uno de los intervalos de peso anteriores está presente con entre el 25% y el 90% en peso, basado en el peso total de la composición, de una carga mineral. En algunas realizaciones, uno de los intervalos de peso anteriores está presente con entre el 35% y el 70% en peso, basado en el peso total de la composición, de una carga mineral.

Sellantes

50 Como se usa a lo largo de esta solicitud, un "sellante" será cualquier composición que pueda usarse para formar un enlace de conexión entre dos o más objetos, artículos o cuerpos o para rellenar al menos una porción de cualquier tipo de abertura, unión u otro espacio en, sobre o entre uno o más objetos, artículos o cuerpos (por ejemplo, surcos, hoyos, grietas, juntas, espacios entre miembros, poros, taladros y costuras adyacentes o solapantes). Algunos sellantes se usan, por ejemplo, para rellenar un espacio definido por dos o más miembros solapantes o adyacentes de una estructura, tal como una junta alrededor de una ventana, una junta de conexión o entre partes de un avión o una embarcación, o costuras en un miembro de hormigón o arquitectónico. En algunas realizaciones, por ejemplo, pueden usarse sellantes para suavizar una superficie o actuar como un material similar al calafateado para ralentizar

o detener el movimiento de humedad, productos químicos, gases, residuos, y otros materiales de paso o a través de una abertura, unión o espacio, aunque las funciones anteriores no son propiedades requeridas del sellante.

5 Los materiales sellantes se curan (es decir, solidifican y se endurecen) tras o después de la aplicación por el comportamiento químico o físico de uno o más componentes en el sellante. En algunas realizaciones, el sellante es un sellante de auto-curado. Un "sellante de auto-curado" es un sellante que se cura tras su aplicación a temperatura ambiente (22 grados C) sin administración adicional de calor o irradiación. Algunos ejemplos incluyen: emulsiones de uno o más polímeros (por ejemplo, polímeros acrílicos) en agua u otro disolvente que se cura por coalescencia física tras el secado por evaporación; prepolímeros que se polimerizan por reacción con la humedad atmosférica o el agua ambiente (por ejemplo, prepolímeros de poliuretano o poliurea terminados en isocianato); composiciones que
10 contienen dos o más compuestos que se combinan para reaccionar entre sí para provocar que la composición se cure (por ejemplo, sellantes de dos componentes de poliuretano o poliurea); y compuestos sellantes que reaccionan con materiales en los sustratos a los que se aplican para unirse a dichos materiales (por ejemplo, sellantes terminados en silano que tienen grupos alcoxi que reaccionan con los grupos hidroxilo en los sustratos).

15 Los sellantes pueden comercializarse como un componente o dos o más componentes que se combinan durante la aplicación. Un ejemplo de un sellante de dos componentes es una composición sellante de uretano que proporciona un componente que tiene un "prepolímero" de uretano terminado en isocianato y un segundo componente que contiene un "prolongador de cadena" con dos o más funcionalidades hidrógeno reactivas (por ejemplo, restos hidroxilo o amina).

Polímeros

20 Como se usa en toda esta solicitud, el término "polímero" como se usa en el presente documento significa una molécula que es el producto de reacción de la polimerización de al menos un tipo de monómero y, en el caso en el que el polímero incluya dos o más tipos de monómeros, los monómeros pueden estar dispuestos en cualquier orden y polimerizarse concurrente o secuencialmente. Los polímeros de la presente invención pueden ser un poliuretano o poliurea, polímero acrílico, polímero modificado con silano, polisulfuro, o combinación de dos o más de los
25 anteriores. En algunas realizaciones, el polímero se selecciona entre: un poliuretano o poliurea; un polímero acrílico, o un polímero modificado con silano. Por lo tanto, en algunas realizaciones, el polímero es un polímero acrílico. En algunas realizaciones el polímero es un poliuretano o poliurea. En algunas realizaciones el polímero es un polímero modificado con silano.

Poliuretanos

30 Como se usa en toda esta solicitud, el término "poliuretano o poliurea" significa cualquier polímero que tiene una estructura que incluye unidades de repetición uretano, unidades de repetición urea o ambas. Los ejemplos de tales moléculas incluyen el producto de reacción de moléculas que incluyen al menos un poliol o poliamina y al menos un poliisocianato y opcionalmente uno o más prolongadores de cadena, aunque la invención no está limitada a polímeros preparados por cualquier reacción específica o conjunto de reacciones siempre y cuando existan las
35 uniones uretano o urea requeridas. Como se usa en toda esta solicitud, la referencia a un polímero u otra molécula como el "producto de reacción" de los reactivos especificados se proporciona como un modo conveniente para describir la estructura de la molécula, y no como una limitación a las moléculas preparadas por métodos específicos o usando reactivos específicos. Por lo tanto, cualquier molécula que tenga la estructura molecular descrita por referencia a un producto de reacción, pero obtenida por otros métodos o a partir de otros reactivos, estará dentro del significado del "producto de reacción" como se usa este término a lo largo de esta solicitud. Además, el método o la
40 secuencia de preparación de tales polímeros no es crítico. Cuando el poliuretano o poliurea se describe como un producto de reacción de una combinación de uno o más polioles, poliisocianatos y prolongadores de cadena opcionales, por ejemplo, el poliuretano o poliurea puede ser el producto de reacción de una polimerización discontinua de una sola etapa, un proceso de dos o más etapas (tal como un proceso en el que un prepolímero se forma y después se hace reaccionar con un prolongador de cadena) o cualquier otro proceso que produzca la estructura descrita. Análogamente, el uso de expresiones tales como "prolongador de cadena" o "reticulante", por
45 conveniencia, no debería interpretarse como que limita los poliuretanos o poliureas a compuestos preparados por un proceso que incluye una etapa separada de prolongación de cadena o reticulación.

50 Los poliuretanos o poliureas también pueden incluir otros grupos recurrentes además de uretanos o ureas. Por ejemplo, pueden existir grupos de repetición tales como poliéteres, poliésteres, y policarbonatos, como en el caso donde tales grupos están presentes en polioles o poliaminas que se usan para preparar el poliuretano o poliurea. El polímero puede ser también el producto de reacción de moléculas que incluyen un exceso molar de isocianatos, dando como resultado la reacción de los grupos isocianato entre sí y con grupos tales como uretanos o ureas para formar grupos tales como grupos alofanato, biuret, uretdiona, o cianurato. Los anteriores solo son ejemplos de otros
55 grupos de repetición que pueden aparecer en la estructura básica del polímero. Los poliuretanos o poliureas también pueden tener cualquier grado de ramificación o linealidad, según se desee.

El poliuretano o poliurea puede ser un producto de reacción de moléculas que incluyen cualquier combinación útil de polioles, poliaminas o ambos con poliisocianatos, y opcionalmente otras moléculas. Algunos ejemplos de poliisocianatos dentro del significado de la invención incluyen diisocianatos, triisocianatos y polímeros de

diisocianatos o triisocianatos que tienen dos o más grupos isocianato. Algunos ejemplos incluyen diisocianato de metileno, diisocianato de difenil metileno o "MDI" (incluyendo, por ejemplo, todos los isómeros de MDI tales como diisocianato de 2,2'-difenil metileno, diisocianato de 2,4'-difenil metileno y diisocianato de 4,4'-difenil metileno), trimeros y otros polímeros basados en MDI, MDI hidrogenado, diisocianatos de tolueno o "TDI" (incluyendo todos los isómeros de TDI tales como diisocianato de 2,4-tolueno y diisocianato de 2,6-tolueno), diisocianato de 3,4-diclorofenilo, dicitlohexilmetano-4,4'-diisocianato, diisocianato de 4,4-tolidina, diisocianato de m-fenileno, diisocianato de 4-cloro-1,3-fenileno, diisocianato de 4,4-tetrametileno, diisocianato de 1,6-hexametileno, diisocianato de 1,10-decametileno, diisocianato de 1,4-ciclohexileno, diisocianato de p-fenileno, diisocianatos de lisina alquil éster, diisocianato de isoforona o "LPDI," diisocianato de 3,3'-dimetil-4,4'-difenilmetano, diisocianato de xilileno, diisocianato de tetrametilxilileno, diisocianato de dodecilo, diisocianato de 1,5-tetrahidronaftaleno, 2,4-diisocianato de tolileno, 2,4'-diisocianato de difenilmetano, triisocianatotolueno, 2,4'-diisocianato de metileno bis(ciclohexilo), 1,3-diisocianato de 4-metilciclohexano, diisocianato de naftileno, 1,4-diisocianato de fenileno y aductos y trimeros de diisocianatos, tales como el aducto de trimetilolpropano y diisocianato de difenil metileno o diisocianato de tolueno. Pueden usarse también poliisocianatos que están derivatizados (por ejemplo, isocianatos sulfonatados, isocianatos bloqueados, isocianuratos, biurets, prepolímeros de isocianato). Pueden usarse también mezclas de poliisocianatos (incluyendo mezclas en bruto resultantes de la reacción usada para producir poliisocianatos). En algunas realizaciones, el polímero es un producto de reacción de moléculas que incluyen un poliisocianato aromático. En algunas realizaciones, el poliisocianato es uno o más isómeros de MDI, un oligómero de uno o más isómeros de MDI, uno o más isómeros de TDI, diisocianato de isoforona, o combinaciones de dos o más de los anteriores. Como se usa en toda esta solicitud, "oligómero" se refiere a un polímero que contiene 2-15 unidades de repetición.

Algunos ejemplos de polioles adecuados para su uso en la formulación de los poliuretanos o poliureas de la presente invención incluyen polioles de poliésteres (por ejemplo, poliéster polioles de condensación producidos haciendo reaccionar ácidos dicarboxílicos alifáticos o aromáticos o mezclas de los dos con dioles, poliéster polioles de tipo lactona producidos por polimerización por apertura de anillo de ϵ -caprolactona o similares), poliéter polioles (por ejemplo, poli(etilenglicol) y poli(propilenglicol), poliéter polioles modificados, y politetrametilen éter glicol), y polioles de poliolefinas, poliacetales, politioéteres, poliéter carbonatos, poli(etilentereftalato), poliesteramidas, policaprolactamas, policarbonatos, policaprolactonas y poliácridatos, que en cada caso tienen dos o más grupos hidroxilo. En algunas realizaciones, el poliuretano o poliurea es un producto de reacción de reactivos que incluyen un poliéter poliol o un poliéster poliol. Algunos ejemplos de poliéter polioles incluyen dioles que son los productos de reacción de óxido de etileno u óxido de propileno con dietilenglicol, trioles que son los productos de reacción de óxido de etileno u óxido de propileno con un triol tal como glicerina, o un polioli que es un producto de reacción de óxido de etileno o propileno con compuestos de polioli tales como sacarosa, sorbitol, cuadrol y aceite de ricino.

Algunos ejemplos de poliaminas que pueden usarse para formular los poliuretanos o poliureas de la presente invención incluyen poliaminas de poliéteres, poliésteres, poliolefinas, poliacetales, politioéteres, poliétercarbonatos, poli(etilentereftalato), poliesteramidas, policaprolactamas, policarbonatos, policaprolactonas y poliácridatos, que en cada caso tienen dos o más grupos amina. En algunas realizaciones, las poliaminas son poliéteres que tienen dos o tres grupo amina primaria.

Los prolongadores de cadena son compuestos que reaccionarán con dos o más restos isocianato para formar un enlace. Son ejemplos de compuestos que tienen al menos dos hidrógenos reactivos (es decir, átomos de hidrógeno reactivos hacia grupos isocianato), tales como compuestos que llevan dos o más grupos OH reactivos, grupos SH, grupos NH, grupos NH_2 y grupos CH-ácido, (por ejemplo, grupos beta-diceto). Puede usarse cualquier prolongador de cadena útil. Por ejemplo, el prolongador de cadena puede ser un diol. Los ejemplos de dioles incluyen etilenglicol, 1,2- o 1,3-propanodiol, 1,2-, 1,3- o 1,4-butano diol, 1,2-, 1,3-, 1,4- o 1,5-pentanodiol, 1,2-, 1,3-, 1,4-, 1,5- o 1,6-hexanodiol, neopentil hidroxipivalato, neopentil glicol, dipropilenglicol, dietilenglicol, 1,2-, 1,3- o 1,4-ciclohexanodiol, 1,2-, 1,3- o 1,4-ciclohexanodimetanol, trimetilpentanodiol, etilbutilpropanodiol, los dietiloctanodioles posicionalmente isoméricos, 2-butil-2-etil-1,3-propanodiol, 2-butil-2-metil-1,3-propanodiol, 2-fenil-2-metil-1,3-propanodiol, 2-propil-2-etil-1,3-propanodiol, 2-di-terc-butil-1,3-propanodiol, 2-butil-2-propil-1,3-propanodiol, 1,3-dihidroxi metilbenceno, 2,2-dietil-1,3-propanodiol, 2,2-dipropil-1,3-propanodiol, 2-ciclohexil-2-metil-1,3-propanodiol, 2,5-dimetil-2,5-hexanodiol, 2,5-dietil-2,5-hexanodiol, 2-etil-5-metil-2,5-hexanodiol, 2,4-dimetil-2,4-pentanodiol, 2,3-dimetil-2,3-butanodiol, 1,4-bis(2'-hidroxipropil)benceno y 1,3-bis(2'-hidroxipropil)benceno. Los prolongadores de cadena pueden ser también hidrazina o poliaminas tales como diaminas. Los ejemplos de diaminas incluyen diaminas alifáticas, diaminas aromáticas y diaminas alicíclicas. Los ejemplos específicos de diaminas incluyen metilendiamina, etilendiamina, propilendiamina, 1,4-butilendiamina, cadaverina (1,5-diaminopentano), 1,6-hexametilendiamina, isoforonodiamina, piperazina, 1,4-ciclohexildimetilamina, 4,4'-diaminodicitlohexilmetano y aminoetilanolamina, 2,2,4-trimetilhexametilendiamina, 2,4,4-trimetilhexametilendiamina, octametilendiamina, m- o p-fenilendiamina, 1,3- o 1,4-xililendiamina, xililendiamina hidrogenada, bis(4-aminociclohexil)metano, 4,4'-metileno bis-(orto-cloroanilina), di-(metil)toluenodiamina, dietil tolueno diamina, N,N'-dibutilamino difenilmetano, dietiltoluenodiamina y bis(4-amino-3-metilciclohexil)metano]. Los prolongadores de cadena pueden tener también dos o más tipos diferentes de grupos que reaccionan con isocianatos, tales como compuestos que tienen tanto uno o más grupos amina como uno o más grupos hidroxilo (por ejemplo, etanolaminas, hidrazinoetanol o 2-[(2-aminoetil)amino]etanol). En algunas realizaciones, el poliuretano o poliurea es el producto de reacción de moléculas que incluyen un prolongador de cadena seleccionado entre 1,4-butano diol, 1,3-butano diol, 4,4'-metileno bis (2-cloroanilina), dietil tolueno diamina, N,N'-dibutilamino difenilmetano, y

dimetiltoluenodiamina (DMTDA) (presente como el isómero 3,5-dimetiltio-2,6-toluenodiamina, 3,5-dimetiltio-2,4-toluenodiamina) o una combinación de los mismos.

5 En algunas realizaciones el poliuretano o poliurea es el producto de reacción de moléculas que incluyen: uno o más poliisocianatos aromáticos o alifáticos; uno o más poliéter o poliéster polioles o poliaminas; y uno o más prolongadores de cadena de diamina o diol. En algunas realizaciones el poliuretano o poliurea es el producto de reacción de moléculas que incluyen uno o más diisocianatos aromáticos, uno o más poliéter polioles, y uno o más prolongadores de cadena de diamina o diol. En algunas realizaciones, el diisocianato aromático es un isómero de TDI, MDI o un oligómero de MDI.

10 En algunas realizaciones, el poliuretano o poliurea es el producto de reacción de moléculas que incluyen un poliol que tiene cualquier peso molecular deseado, incluyendo algunos ejemplos entre 500 y 10.000, entre 1.000 y 8.000, entre 2.000 y 4.000, entre 2.500 y 7.000, entre 2.500 y 3.500, entre 4.000 y 7.000, entre 4.500 y 6.000, entre 2.500 y 3.500, entre 2.500 y 3.500, entre 1.000 y 4.000, entre 200 y 600, y entre 250 y 500. Los anteriores pueden ser poliéter polioles, poliéster polioles, combinaciones de los mismos, o cualquier otro poliol deseable. Tales polioles pueden tener cualquier número deseado de grupos hidroxilo, siendo algunos ejemplos dos, intervalos tales como 2-8, 3-6, 4-10, o cualquier número o intervalo menor dentro de tales grupos. En algunas realizaciones, el poliuretano o poliurea es el producto de reacción de moléculas que incluyen una poliéter diamina o triamina que tiene un grupo amina primaria y que tiene cualquier peso molecular deseado, incluyendo algunos ejemplos entre 100 y 300, entre 150 y 250, entre 400 y 600, entre 450 y 550, entre 150 y 250, entre 1.500 y 2.500, entre 1.800 y 2.200, entre 4.500 y 5.500, y entre 4.800 y 5.200. En algunas realizaciones, el poliuretano o poliurea es el producto de reacción de moléculas que incluyen tanto una diamina como una triamina que tienen pesos moleculares seleccionados independientemente de la lista anterior. En algunas realizaciones, el poliuretano o poliurea es un producto de reacción de moléculas que incluyen polioles o poliaminas polidispersos que tienen valores de peso molecular promedio ponderal (P_m) dentro de uno o más de los intervalos anteriores. Cualquiera de los polioles y poliaminas anteriores puede combinarse con reactivos que incluyen cualquier poliisocianato deseado, incluyendo algunos ejemplos diisocianatos y combinaciones de poliisocianatos en las que el número promedio de grupos isocianato por molécula es dos, o un intervalo entre dos y tres, tal como de 2,1 a 2,3, de 2,2 a 2,4, o de 2,6 a 2,8.

Los poliuretanos o poliureas de la presente invención también pueden ser el producto de reacción de moléculas que incluyen reticulantes, terminadores de cadena, y otros reactivos. Algunos ejemplos de reticulantes incluyen las moléculas descritas anteriormente como prolongadores de cadena que tienen tres o más grupos hidrógeno reactivo, tales como glicerina, cruadrol, pentaeritritol, trimetilolpropeno, sorbitol, sacarosa, trietanolamina y polímeros que tienen tres o más grupos hidrógeno reactivo (por ejemplo, poliéteraminas que tienen tres o más restos amina, trioles poliméricos, etc.). Algunos ejemplos de terminadores de cadena son moléculas que tienen hidrógenos reactivos individuales tales como monooles, monoaminas, monotioles, ácidos monocarboxílicos y similares. En algunas realizaciones, el terminador de cadena es un monool. Algunos ejemplos de monooles adecuados incluyen alcoholes C_1 a C_{12} (es decir, de metanol a alcohol dodecílico), alcoholes superiores, polímeros tales como poliéteres y poliésteres que tienen un grupo hidroxilo y residuos de moléculas tales como moléculas de sacarosa o glicerina en las que todos excepto uno de los grupos hidroxilo se han reemplazado con un grupo carente de hidrógeno reactivo.

En algunas realizaciones, la composición sellante contiene un poliuretano o poliurea que incluye grupos isocianato libres, tales como prepolímeros terminados en isocianato. Los grupos isocianato pueden reaccionar con agua (incluyendo la humedad atmosférica) para formar grupos amina que reaccionan con grupos isocianato sobre otras moléculas de poliuretano o poliurea para formar uniones urea, curando de esta manera químicamente el sellante.

En algunas realizaciones, los sellantes de poliuretano o poliurea se forman combinando dos componentes que reaccionan entre sí para curarse. Por ejemplo, un componente puede contener un prepolímero y el otro puede contener un prolongador de cadena. Los componentes reaccionan cuando se combinan, curando así químicamente el sellante.

Algunos ejemplos de productos sellantes de poliuretano disponibles en el mercado incluyen el Sellante de Uso General Bostik GPS1 disponible en Bostik Inc., el sellante de poliuretano Dymonic FC de Tremco Inc., Beachwood, OH, y el sellante de uretano Permthane SM7108 de Schnee-Morehead Inc, Irving, TX.

Polímeros acrílicos

50 Como se usa en este documento, el término "polímero acrílico" significa un polímero que incluye residuos de una polimerización de moléculas seleccionadas entre ésteres de ácidos acrílicos, ésteres de ácidos metacrílicos, o ambos, y en el que los residuos de una o más moléculas seleccionadas entre ésteres de ácidos acrílicos, ésteres de ácidos metacrílicos, y compuestos de estireno constituyen al menos el 80% de los monómeros en peso del peso total de los compuestos polimerizados en el polímero. Los ejemplos de ésteres de monómeros de éster acrílico y metacrílico incluyen acrilatos y metacrilatos de alquilo C_1 - C_{12} tales como acrilato de metilo, metacrilato de metilo, acrilato de etilo, metacrilato de etilo, acrilato de isopropilo, metacrilato de isopropilo, acrilato de n-butilo, metacrilato de n-butilo, acrilato de isobutilo, metacrilato de isobutilo, acrilato de hexilo, acrilato de 2-etilhexilo, metacrilato de 2-etilhexilo, acrilato de t-butilo, metacrilato de t-butilo, acrilato de 3,3-dimetilbutilo, metacrilato de 3,3-dimetil butilo, y acrilato de laurilo. En algunas realizaciones, los ésteres de ácidos acrílicos o ácidos metacrílicos se seleccionan

entre polímeros que son productos de reacción de la polimerización de monómeros que incluyen acrilato de n-butilo, metacrilato de hidroxietil metilo, ácido acrílico, ácido metacrílico, metacrilato de metilo o dos o más de los anteriores. En algunas realizaciones, los copolímeros preparados a partir de dos o más de los monómeros anteriores se preparan a una relación molar seleccionada para proporcionar una característica deseada. Por ejemplo, en algunas realizaciones los copolímeros de un acrilato de butilo y metacrilato de metilo se preparan a una relación molar seleccionada para proporcionar un polímero con una temperatura de transición vítrea deseada a un valor entre aquellos de los homopolímeros de cualquiera de los dos monómeros. Los polímeros pueden ser homopolímeros o copolímeros resultantes de la polimerización de dos o más monómeros diferentes.

Los polímeros acrílicos pueden incluir también como unidades de repetición los residuos de otros monómeros etilénicamente insaturados. Los ejemplos incluyen monómeros de hidrocarburo mono- y poliinsaturados, vinil ésteres (por ejemplo, vinil ésteres de ácidos monocarboxílicos C₁ a C₆ saturados), vinil éteres, ácidos mono- y policarboxílicos monoetilénicamente insaturados y ésteres de alquilo de estos ácidos mono- y policarboxílicos, (por ejemplo, ésteres de ácido acrílico y ésteres de ácido metacrílico tales como alquilo C₁ a C₁₂, y más particularmente los ésteres de alquilo C₁ a C₄), monómeros de amino y nitrilos, haluros de vinilo y vinilideno, y amidas de ácidos carboxílicos insaturados.

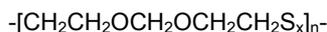
Algunos ejemplos de monómeros de hidrocarburo insaturados incluyen compuestos de estireno (por ejemplo, estireno, estireno carboxilado, y alfa-metil estireno), etileno, propileno, butileno, y dienos conjugados (por ejemplo, butadieno, isopreno y copolímeros de butadieno e isopreno). Algunos ejemplos de haluros de vinilo y vinilideno incluyen cloruro de vinilo, cloruro de vinilideno, fluoruro de vinilo y fluoruro de vinilideno. Algunos ejemplos de ésteres de vinilo incluyen ésteres de vinilo alifáticos, tales como formiato de vinilo, acetato de vinilo, propionato de vinilo, butirato de vinilo, isobutirato de vinilo, valerato de vinilo, y caproato de vinilo, y alil ésteres de ácidos monocarboxílicos saturados, tales como acetato de alilo, propionato de alilo y lactato de alilo. Algunos ejemplos de éteres de vinilo incluyen metilvinil éter, etilvinil éter y n-butilvinil éter. Típicamente, las vinil cetonas incluyen metilvinil cetona, etilvinil cetona e isobutilvinil cetona. Algunos ejemplos de diésteres de alquilo de ácidos dicarboxílicos monoetilénicamente insaturados incluyen maleato de dimetilo, maleato de dietilo, maleato de dibutilo, maleato de dioctilo, maleato de diisooctilo, maleato de dinonilo, maleato de diisodecilo, maleato de ditridecilo, fumarato de dimetilo, fumarato de dietilo, fumarato de dipropilo, fumarato de dibutilo, fumarato de dioctilo, fumarato de diisooctilo, fumarato de didecilo, itaconato de dimetilo, itaconato de dietilo, itaconato de dibutilo e itaconato de dioctilo. Algunos ejemplos de ácidos monocarboxílicos monoetilénicamente insaturado incluyen ácido acrílico, ácido metacrílico, ácido etacrílico, y ácido crotónico. Algunos ejemplos de ácidos dicarboxílicos monoetilénicamente insaturados incluyen ácido maleico, ácido fumárico, ácido itacónico y ácido citracónico. Algunos ejemplos de ácidos tricarboxílicos monoetilénicamente insaturados incluyen ácido aconítico y los derivados sustituidos con halógeno (por ejemplo, ácido alfacloroacrílico), y los anhídridos y ésteres de estos ácidos (por ejemplo, anhídrido maleico y anhídrido critracónico). Algunos ejemplos de nitrilos de ácidos mono-, di- y tricarboxílicos etilénicamente insaturados incluyen acrilonitrilo, α -cloroacrilonitrilo y metacrilonitrilo. Algunos ejemplos de amidas de estos ácidos carboxílicos incluyen amidas no sustituidas tales como acrilamida, metacrilamida y otras acrilamidas α -sustituidas y amidas N-sustituidas obtenidas por la reacción de las amidas de los ácidos mono- y policarboxílico mencionados anteriormente con un aldehído (por ejemplo, formaldehído). Algunos ejemplos de amidas N-sustituidas incluyen N-metilolacrilamida, N-metilolmetacrilamida alquilada, N-metilolacrilamidas y N-metilolmetacrilamidas (por ejemplo, N-metiloximetilacrilamida y N-metoximetilmetacrilamida). Algunos ejemplos de monómeros de amino incluyen acrilatos de aminoalquilo sustituidos y no sustituidos, sales clorhidrato de monómeros de amino y metacrilatos, tales como β -aminoetilacrilato, β -amino-etilmetacrilato, dimetilaminometilacrilato, β -metilaminoetilacrilato, y dimetilaminometilmetacrilato. Algunos ejemplos de monómeros catiónicos incluyen compuestos α,β -etilénicamente insaturado que pueden experimentar polimerización y contienen grupos amino primarios, secundarios o terciarios tales como, por ejemplo, metacrilato de dimetilaminoetilo, acrilato de dimetilaminoneopentilo, metacrilato de dimetilaminopropilo, y metacrilato de terc-butilaminoetilo, o sales orgánicas o inorgánicas de los mismos, y/o compuestos de alquilamonio tales como, por ejemplo, cloruro de metacrilato de trimetilamonio-etilo, cloruro de dialil-dimetilamonio, cloruro de acrilato de β -acetamidodietilaminoetilo, y cloruro de metacrilamidopropiltrimetilamonio. Estos monómeros catiónicos pueden usarse solos o junto con los monómeros mencionados anteriormente, con la condición de que su uso sea compatible con el proceso de polimerización. Algunos ejemplos de monómeros que contienen hidroxilo incluyen acrilato de β -hidroxietilo, acrilato de β -hidroxipropilo, acrilato de γ -hidroxipropilo y metacrilato de β -hidroxietilo.

Algunos ejemplos de sellantes acrílicos disponibles en el mercado incluyen calafateado DAP EASY SOLUTIONS Kitchen & Bath disponible en DAP, Inc., Baltimore, MD, calafateado adhesivo para todo uso WHITE LIGHTNING 3006 disponible en Diversified Brands (una división de Sherwin Williams), Cleveland, OH, y calafateado adhesivo para todo uso POLYSEAMSEAL disponible en OSI Sealants, Inc., Mentor, OH.

Polisulfuros

Como se usa en este documento, el término "polisulfuro" significa un polímero orgánico que tiene uniones sulfuro repetidas. Los ejemplos incluyen el producto de reacción de un dihaluro orgánico con una disolución de disulfuro sódico. Algunos ejemplos de dihaluros orgánico incluyen dihaluros alifáticos (por ejemplo, bis-cloroetil-formal) y dihaluros de fenilo. Por ejemplo, haciendo reaccionar bis-cloroetil-formal con una disolución de disulfuro sódico da

un polímero que tiene la estructura:



donde "n" es el número de monómeros en el polímero y "x" es el número de uniones sulfuro consecutivas en el monómero (x puede variar entre monómeros en el mismo polímero). El polímero de alto peso molecular resultante puede hacerse reaccionar después en polímeros más cortos que tienen menores valores de "x" y grupos tiol terminales (por ejemplo, por tratamiento reductor con NaSH y Na₂SO₂ seguido de acidificación). El resultado es un polisulfuro ramificado líquido, con grupos finales tiol terminales, en algunas realizaciones que tienen un peso molecular en el intervalo de 1000 a 8000 y un valor x de 2. Los polímeros líquidos pueden curarse después en sólidos elastoméricos, por ejemplo por oxidación de uniones tiol a disulfuro usando agentes oxidantes, tales como dióxido de plomo, dióxido de manganeso, p-quinona dioxima, y peróxido de cinc. Los sellantes de polisulfuro incluyen cualquier polímero de polisulfuro que se curan para formar un sólido, en lugar de una composición. En algunas realizaciones, los sellantes de polisulfuro comprenden del 30 al 90% en peso de un polímero líquido de polisulfuro, del 2 al 50% en peso de una carga, del 2 al 10% en peso de un plastificante, del 1 al 3% en peso de un aceptor de humedad, y del 6 al 15% en peso total de otros ingredientes, tales como promotores de la adhesión, disolventes, aglutinantes y agentes de curado. Un ejemplo de métodos de preparación de sellantes de polisulfuro se describe en la Patente de Estados Unidos N° 3.431.239. Los sellantes de polisulfuro pueden formularse como composiciones de curado de una parte o de dos partes.

Algunos ejemplos de sellantes de polisulfuro incluyen el polisulfuro THIOPLAST RTM (Akcros Chemicals, Alemania); la Patente de Estados Unidos N° 4.366.307 comercializado en formulaciones de sellante completo por PRC-DeSoto Internacional, Inc. de Glendale, California, y polisulfuros THIOKOL disponibles en Toray Tiokol Co., Ltd.

Polímero modificado con silano

Para los fines de esta solicitud, un "polímero modificado con silano" significa un polímero que tiene al menos un alcóxilano terminal. El alcóxilano terminal tiene la siguiente estructura:



en la que:

R² es un grupo alquilo que tiene de 1 a 3 átomos de carbono. En algunas realizaciones, todos los R² son un tipo de resto (por ejemplo, todos grupos metilo, todos grupos etilo); en otras, los grupos R² difieren en un solo alcóxilano terminal.

n es 1, 2 o 3,

m es 0, 1 o 2 y la suma de m y n es 3

Z puede ser cualquier resto que no comprometa la función de la molécula.

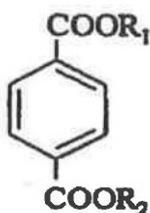
Y es opcionalmente un resto de unión que es el residuo de la unión del grupo silano al polímero; si no existiera resto de unión, -Y- es un enlace covalente que une el grupo silano al polímero.

Algunos ejemplos de poliéteres modificados con silano incluyen MS Polymers® (por ejemplo, los polímeros MS S203H, S303H, S 227, S327, SAX 427 y poliéteres modificados con sililo modificados con acrílico tales como MAX 923, MAX 951, MAX 601) disponibles en Kaneka Corporation, Japón. Los polímeros MS son poliéteres protegidos terminalmente con grupos tales como grupos metildimetoxisilano. Otro ejemplo son los poliuretanos modificados con silano (conocidos también como "SPUR"). Los SPUR son polímeros que incluyen cadenas de poliuretano que tienen grupos silano en los extremos de la cadena. Algunos SPUR se preparan haciendo reaccionar prepolímeros de poliuretano terminados en isocianato con un silano organofuncional que tiene una amina primaria y tres grupos alcoxi. Algunos ejemplos de SPUR disponibles en el mercado incluyen poliuretanos sililados GE SPUR+ disponibles en GE Bayer Silicones, Leverkusen, Alemania.

Por lo tanto, la invención se refiere a composiciones que contienen uno o más plastificantes y uno o más compuestos de ácido carboxílico. La invención se refiere adicionalmente a composiciones que comprenden uno o más plastificantes, uno o más compuestos de ácido carboxílico y uno o más compuestos de aminosilano. Los compuestos de aminosilano pueden ser polímeros modificados con silano, promotores de la adhesión de aminosilano, agentes de secado de aminosilano, o combinaciones de los mismos. En algunas realizaciones, la composición puede comprender promotores de la adhesión de aminosilano y un polímero. El polímero puede ser o no un polímero modificado con silano.

Tereftalatos de alquilo C₄ a C₈

Como se usa en toda esta solicitud, "tereftalato de alquilo C₄ a C₈" significa un compuesto que tiene una estructura descrita por la Fórmula I:



en la que R_1 y R_2 son cada uno grupos alquilo o cicloalquilo ramificados o no ramificados de 4 a 8 átomos de carbono saturados y no sustituidos y en la que R_1 y R_2 pueden tener estructuras iguales o diferentes que satisfacen la descripción anterior. Puede usarse cualquier grupo alquilo o cicloalquilo adecuado, aunque algunos ejemplos incluyen 2-etilhexilo, n-octilo, 2-metil pentilo, isobutilo, n-butilo, terc-butilo, pentilo, isopentilo, neopentilo, hexilo, heptilo, iso-heptilo y similares. Puede usarse cualquiera de estos grupos alquilo o cicloalquilo. En diversas realizaciones, el tereftalato puede seleccionarse entre un grupo de tereftalatos más pequeños, tales como tereftalatos de alquilo C_4 a C_7 , tereftalatos de alquilo C_4 a C_6 , tereftalatos de alquilo C_6 a C_8 o tereftalatos de alquilo C_5 a C_8 , o incluso grupos más pequeños tales como tereftalatos de alquilo C_4 a C_5 , tereftalatos de alquilo C_5 a C_6 , tereftalatos de alquilo C_6 a C_7 o tereftalatos de alquilo C_7 a C_8 . En algunas realizaciones, R_1 y R_2 son ambos grupos n-butilo, convirtiendo al tereftalato en un tereftalato de di-n-butilo. En algunas realizaciones, R_1 y R_2 son ambos grupos isobutilo, convirtiendo al tereftalato en un tereftalato de isobutilo. En algunas realizaciones, R_1 y R_2 son ambos grupos 2-etilhexilo, convirtiendo al tereftalato en un tereftalato de bis 2-etilhexilo, denominado también habitualmente tereftalato de di-2-etilhexilo (DEHT) o tereftalato de dioctilo (DOTP), que es un componente del Plastificante 168 disponible en Eastman Chemical Company. En algunas realizaciones, el tereftalato de alquilo C_4 a C_8 se selecciona entre tereftalato de di-n-butilo, tereftalato de di-2-etilhexilo y mezclas de los mismos.

El tereftalato de alquilo C_4 a C_8 puede estar presente en la composición sellante antes de su uso y en la composición sellante curada. En un sellante de dos componentes, el tereftalato de alquilo C_4 a C_8 puede estar presente en uno cualquiera o ambos componentes del sellante.

Se ha descubierto que en algunas realizaciones, el uso de compuestos de tereftalato de alquilo C_4 a C_8 como plastificantes en el sellante reduce la captación de suciedad asociada con el sellante. La "captación de suciedad" se determina observando el grado de decoloración visible que ocurre debido a la adherencia de suciedad a la superficie del sellante según se aplica. En algunas realizaciones, las composiciones que usan compuestos de tereftalato de alquilo C_4 a C_8 son más resistentes a la captación de suciedad que, por ejemplo, las composiciones que usan plastificantes de orto-ftalato.

Carga Mineral

En algunas realizaciones, los sellantes contienen uno de los intervalos de peso anteriores, y una carga mineral está presente entre el 25% y el 90% en peso, basado en el peso total de la composición. En algunas realizaciones, los sellantes contienen entre el 35% y el 70% en peso, basado en el peso total de la composición, de una carga mineral. Como se usa en este documento, "carga mineral" se refiere a sustancias minerales presentes en forma de partículas o fibras sólidas que son sustancialmente inertes en el sistema de sellante en tanto que no experimentan reacciones químicas con las composiciones sellantes en cantidades significativas. En algunas realizaciones, las cargas modifican las propiedades de resistencia, permanencia o trabajo del sellante o simplemente pueden reducir los costes proporcionando un material de menos coste que no altera de forma no aceptable las propiedades del sellante. En algunas realizaciones, las cargas se seleccionan entre carbonatos, óxidos metálicos, silicatos (por ejemplo, talco, amianto, arcillas, mica), sulfatos, dióxido de silicio y aluminio trihidrato. En algunas realizaciones, las cargas se seleccionan entre carbonatos y arcillas. Algunos ejemplos específicos incluyen carbonato de calcio molido o ligero (con o sin un tratamiento superficial tal como un ácido graso, resina ácida, tensioactivo catiónico o tensioactivo aniónico); carbonato de magnesio; talco; sulfatos tales como sulfato de bario; alúmina; metales en forma de polvo (por ejemplo, aluminio, cinc y hierro); bentonita; arcilla caolinita; polvo de cuarzo; y combinaciones de dos o más de los anteriores.

Plastificantes adicionales

En algunas realizaciones, la composición contiene uno o más plastificantes adicionales además de los tereftalatos de la presente invención. Algunos ejemplos incluyen: triacetato de glicerol (triacetina), diisobutirato de 2,2,4-trimetil-1,3-pentanodiol, ftalato ésteres (por ejemplo, dioctil ftalato, di-2-etil hexil ftalato, diisooctil ftalato, diisonoil ftalato, nonil ftalato di-lineal, nonilo di-lineal, undecil ftalato, undecil ftalato di-lineal, diundecil ftalato, diisodecilftalato, ftalatos de cadena lineal C_6 - C_{10} , ftalato lineal C_7 , ftalato lineal C_9 , ftalato lineal C_{11} , ditridecil ftalato, undecil dodecil ftalato, di(2-propilheptil ftalato), nonilundecil ftalato, texanolbencilftalato, poliéster ftalato, dialilftalato, n-butilftalil-n-butil glicosato, dicaprilftalato, butilciclohexil ftalato, dicitclohexil ftalato o butil octil ftalato) dioctil adipato, di-2-etil hexil adipato, diisonil adipato, diisooctil adipato, diisodecil adipato, di tridecil adipato, dibutoxietyl adipato, dibutoxietyl adipato, di(n-octil, undecil)adipato, poliéster adipato, poli glicol adipatos, trioctil trimelitato, tri-2-etil hexil trimelitato, triisooctil trimelitato, tri isononil trimelitato, triisodecil trimelitato, tri-n-hexil trimelitato, dioctil azelato, di-2-etilhexil glutarato, di-2-etil hexil sebecato, dibutil sebecato, dibutoxietyl sebecato, trietil citrato, acetil trietil citrato, tri-n-butil

5 citrato, acetil tri-n-butyl citrato, acetil tri-n-hexil citrato, n-butyl tri-n-hexil citrato, benzoato de isodecilo, dibenzoato de dietilenglicol, dibenzoato de dipropilenglicol, dibenzoato de trietilenglicol, dibenzoato de 1,4-ciclohexano dimetanol, dibenzoato de 2,2,4 trimetil-13 pentano diol, dibenzoato de 2,2-dimetil-13 propanodiol, fenol ésteres de alcano C₁₀-C₂₁ o fenol éster sulfónico de alquilo, productos de reacción de ácido acético con aceite de ricino totalmente
 10 hidrogenado, tetrabenzoato de pentaeritrol, tribenzoato de glicerol, dibenzoato de polipropilenglicol, triarilfosfatos, diisononil ciclohexano 1,2 dicarboxilato, polímeros de ácido adípico/ftalatos/adipatos/sebecatos/ con glicoles y a menudo terminado en ácido, ftalato de butil bencilo, alquilbencil ftalato, butil C₇-C₉ ftalato, dibenzoato de dietilenglicol, dibenzoato de dipropilenglicol, benzoato de 2-etilhexilo, benzoatos C₉, benzoatos C₁₀, texanolbenzoato, dibenzoato de etilenglicol, dibenzoato de propilenglicol, dibenzoato de trietilenglicol, di-heptil ftalato, dihexil ftalato,
 15 dimetil ftalato, dietil ftalato, dibutil ftalato, diisobutil ftalato, y combinaciones de cualquiera de los anteriores. Cuando se usa, el plastificante adicional en las composiciones sellantes de la presente invención, puede seleccionarse y usarse de acuerdo con el fin pretendido, tal como modificación de las propiedades físicas o modificación del aspecto. En algunas realizaciones que implican di-2-etilhexil tereftalato, el plastificante adicional es diisobutirato de 2,2,4-trimetil-1,3-pentanodiol.

15 *Otros componentes*

Las composiciones de la presente invención pueden incluir cualquier otro componente deseable. Las cargas se han analizado anteriormente. Algunos ejemplos de otros posibles componentes adicionales incluyen pigmentos, tintes, colorantes, disolventes, agentes de curado, estabilizadores de congelación-descongelación, espesantes o modificadores de la reología, agentes anticombado o antideslizamiento, agentes tensioactivos (tensioactivos),
 20 conservantes, dispersantes, antiespumantes, promotores de la adhesión, aditivos de resistencia en húmedo, absorbedores de ultravioleta, retardantes de llama, antioxidantes, adherentes, materiales anti-bacterianos y/o anti-fúngicos, biocidas, agentes ajustadores del pH, catalizadores del curado, modificadores de las propiedades físicas y combinaciones de los anteriores. Algunos ejemplos de agentes anticombado incluyen derivados de aceite de ricino hridrogenado; jabones metálicos tales como estearato de calcio, estearato de aluminio, estearato de bario y combinaciones de los mismos. Algunos ejemplos de modificadores de las propiedades físicas incluyen agentes de acoplamiento de silano (por ejemplo, alquilalcoxisilanos), barnices de silicona, y polisiloxanos y combinaciones de dos o más de los anteriores. Algunos ejemplos de adherentes incluyen resinas epoxi, resinas fenol, diversos agentes de acoplamiento de silano, titanatos de alquilo y poliisocianatos aromáticos y combinaciones de dos o más de los anteriores. Algunos ejemplos de disolventes incluyen: agua; disolventes de hidrocarburo aromático tales como tolueno y xileno; disolventes tipo éster tales como acetato de etilo, acetato de butilo, acetato de amilo y acetato de cellosolve; y disolventes de cetona tales como metil etil cetona, metil isobutil cetona y diisobutil cetona y combinaciones de dos o más de los anteriores. Algunos ejemplos de catalizadores del curado incluyen: ésteres de titanato tales como titanato de tetrabutilo y titanato de tetrapropilo; organoestaño compuestos tales como dilaurato de dibutilestaño, maleato de dibutilestaño, diacetato de dibutilestaño, octoato estannoso y naftenato estannoso;
 30 octoato de plomo; compuestos de amina tales como butilamina, octilamina, dibutil amina, monoetanolamina, dietanolamina, trietanolamina, dietilenotriamina, trietilenotetramina, oleilamina, octilamina, ciclohexilamina, bencilamina, dietilaminopropilamina, xililendiamina, trietilendiamina, guanidina, difenil guanidina, 2,4,6-tris(dimetilaminometil)fenol, morfolina, N-metilmorfolina y 1,3-diazabicyclo[5.4.6]undeceno-7, y sales de ácido carboxílico y otras sales de los mismos; resinas de poliamida de bajo peso molecular obtenidas a partir de un exceso de una poliamina y un ácido polibásico; productos de reacción a partir de un exceso de una poliamina y un compuesto epoxi; y agentes de acoplamiento de silano que contienen amino tales como γ -aminopropiltrimetoxisilano y N-(β -aminoetil)aminopropilmetildimetoxisilano y combinaciones de dos o más de los anteriores. Algunos ejemplos de espesantes incluyen el polímero poli(ox-1,2-etanodil)-alfa-hidro-omega-hidroxi con los oligómeros oxí-1,2-etanodil-alfa-hidro-omega-hidroxi-nonil-fenoxiglicidil éter y 5-isocianato-1-(iso-cianatometil)-1,3,3-trimetilciclohexano o hidroxietil celulosa o polímeros y copolímeros de ácido poliacrílico y combinaciones de dos o más de los anteriores. Algunos ejemplos de antioxidantes incluyen antioxidantes fenólicos que tienen una función inhibidora de la cadena de radicales, tales como 2,6-di-terc-butyl-p-cresol, 2,6-di-terc-butylfenol, 2,4-dimetil-6-terc-butylfenol, 2,2'-metilen bis(4-metil-6-terc-butylfenol), 4,4-butiliden bis(3-metil-6-terc-butylfenol), 4,4'-tiobis(3-metil-6-terc-butylfenol), tetraquis[metilen-3-(3,5-di-terc-butyl-4-hidroxifenil)propionato]metano, y 1,1,3-tris(2-metil-4-hidroxi-5-terc-butylfenil)butano y antioxidantes tipo amina (por ejemplo, fenil- β -naftilamina, α -naftilamina, N,N'-di-sec-butyl-p-fenilendiamina, fenotiazina, y N,N'-difenil-p-fenilendiamina) y combinaciones de dos o más de los anteriores.

Otros componentes pueden incluir, por ejemplo, componentes que promueven la deshidratación, si esto puede hacerse sin comprometer de forma inaceptable otras propiedades favorables del sellante. En algunas realizaciones, la deshidratación puede conseguirse añadiendo un compuesto de isocianato para provocar así una reacción con
 55 agua. Los alcoholes inferiores, tales como metanol o etanol o un compuesto de alcoxisilano pueden añadirse para mejorar la estabilidad durante el almacenamiento. Puede usarse cualquier combinación útil y deseada de componentes.

Artículos

La invención incluye adicionalmente artículos que comprenden los sellantes de la presente invención. Los artículos pueden incluir, por ejemplo, un artículo al que se ha aplicado una composición de la presente invención como un sellante o cualquier artículo que tenga dos o más miembros o componentes que están fijados o son adyacentes entre sí y tienen la composición dispuesta en la unión o conexión de los componentes, por ejemplo de una manera

que los componentes se fijen unos a otros o para actuar como un sellante en la unión o conexión o cualquier espacio alrededor o adyacente a tal conexión. Los ejemplos de tales artículos incluyen uno o más miembros arquitectónicos o porciones de los mismos (por ejemplo, ventanas, estructuras pavimentadas), componentes de avión, componentes de moto acuática y piezas de automóvil.

5 Métodos

La invención incluye adicionalmente métodos para formular las composiciones de la presente invención. En algunas realizaciones, el método incluye combinar al menos un tereftalato de alquilo C₄ a C₈ y al menos un polímero.

Los métodos de uso de las composiciones sellantes también están dentro de la invención. En algunas realizaciones, la composición sellante se aplica a un artículo, una abertura en un artículo, o una unión, junta o conexión entre dos o más artículos. Puede usarse cualquier método eficaz, y se conocen varios en la técnica. La invención también incluye métodos para sellar una localización aplicando las composiciones sellantes de la invención a la localización. En algunas realizaciones, la localización es una abertura localizada en la unión de dos o más miembros arquitectónicos y sellar la localización comprende obstruir la abertura.

Ejemplos

15 Ejemplos 1-3 Comparativos

Se prepararon tres (3) composiciones sellantes de látex acrílico comparativas que tenían los siguientes constituyentes:

1. 337 partes de látex acrílico (látex acrílico UCAR 163 S disponible en Dow Chemical Company);
2. 9 partes de etilenglicol;
- 20 3. 6 partes de tensioactivo (TRITON X-405 disponible en Dow Chemical Company);
4. 12 partes de alcoholes minerales;
5. 23 partes de agua;
6. 9 partes de promotor de la adhesión (SELQUEST A-187 disponible en OE Advanced Materials);
7. 6 partes de dióxido de titanio;
- 25 8. 523 partes de carbonato de calcio; y
9. 78 partes del plastificante:
 - a. SANTICIZER 160, un producto plastificante que contiene ftalato de butil bencilo de Ferro Corporation, Cleveland, OH (Ejemplo 1 Comparativo);
 - 30 b. JAYFLEX 77, un producto plastificante que contiene ftalato de diisooheptilo de ExxonMobil Chemical, Houston, TX; (Ejemplo 2 Comparativo); y
 - c. BENZOFLEX 9088, un producto plastificante que contiene dibenzoato de dipropilenglicol de Velsicol Chemical Corporation, Rosemont, IL (Ejemplo 3 Comparativo).

Preparación de la Composición Sellante

En un recipiente de un galón (454 ml) se añadieron juntos los componentes líquidos (1)-(6) y el plastificante especificado. Esta mezcla se mezcló después usando una mezcladora Cowles durante aproximadamente un minuto o hasta que no se observa separación en la mezcla, lo que ocurra primero. Después se añadió el TiO₂ a la primera mezcla y se mezcla hasta que se dispersa (segunda mezcla). Después se añadió lentamente el CaCO₃ a la segunda mezcla con agitación constante hasta que se observó una mezcla homogénea (mezcla final). Una vez completada la mezcla, se puso la mezcla final al vacío durante aproximadamente 10 minutos para retirar las burbujas de aire atrapadas debido a la mezcla a alta velocidad. El sellante resultante se transfirió después a un recipiente re-sellable y la tapa se sujetó firmemente para evitar la evaporación del agua.

Ejemplos 4-6

Se preparó una composición sellante de acuerdo con la presente invención siguiendo el procedimiento especificado para los Ejemplos 1-3 Comparativos anteriores. La cantidad de cada constituyente (1)-(8) era como se ha especificado anteriormente. Sin embargo, el plastificante (9) era diferente. En el Ejemplo 4, el plastificante era 78 partes de una composición que contiene al menos un 96% de tereftalato de di-n-butilo en peso. El di-n-butyl tereftalato es un tereftalato en el que los grupos R₁ y R₂ en la Fórmula I son cada uno grupos n-butilo. En el Ejemplo 5, el plastificante era 78 partes del Plastificante EASTMAN 168, un producto disponible en Eastman Chemical

ES 2 402 470 T3

Company que contiene al menos un 96% de DEHT. En el Ejemplo 6, el plastificante era 78 partes de una combinación que tiene 1:1 partes de tereftalato de dioctilo y tereftalato de di-n-butilo.

Se realizaron diversos ensayos sobre cada sellante.

5 La viscosidad se midió usando un viscosímetro TA AR2000 (disponible en TA Instruments, New Castle, DE). Se usó el cono de 0,5° para medir la viscosidad sobre un intervalo de cizalla de 0 a 100 / segundos. Las mediciones se tomaron a los 10/segundos, 30/segundos y 100/segundos para cada formulación. Los resultados (en Pascales/segundo) se presentan en la Tabla 1 a continuación.

10 La dureza se midió usando un calibre de dureza Shore 00 (Tipo 00, Modelo 1600, disponible en Rex Gauge Company Inc., Buffalo Grove, IL). Cada sellante se vertió en un recipiente abierto y se dejó curar durante 3 días a temperatura ambiente. Se tomaron cinco mediciones para cada sellante y los números se promediaron después. Los resultados se presentan en la Tabla 1 a continuación.

15 La resistencia a tracción y el alargamiento se midieron para cada sellante. Se fabricaron muestras de pequeño espesor (es decir, capas finas de material) que tenían dimensiones de 6 pulgadas por 6 pulgadas por 0,0625 pulgadas de espesor (15,24 cm por 15,24 cm por 0,159 cm) de cada sellante y se dejó curar durante 3 días a temperatura ambiente. La resistencia a tracción y alargamiento se midieron de acuerdo con la metodología ASTM-D412 (2002). Los resultados se presentan en la Tabla 1 a continuación.

20 Se determinó la pérdida de peso de cada sellante después de una semana. La pérdida de peso era un indicador de cuánto puede endurecerse y agrietarse un sellante con el tiempo. Cada sellante se vertió en un recipiente abierto y se dejó curar durante 3 días a temperatura ambiente. El sellante se puso después en un horno a 50 °C durante una semana. Se comparó el peso del sellante inmediatamente antes y después del calentamiento. Los resultados se presentan en la Tabla 1 a continuación.

25 Se determinó la capacidad de extrusión del sellante desde un tubo poniendo la misma cantidad (aproximadamente 100 g) de cada sellante en diferentes tubos del mismo tamaño. Se tuvo cuidado para evitar introducir bolsas de aire en el tubo. Cada tubo se cargó en una pistola de calafateo impulsada por aire CAULK MASTER disponible en Cooper Tools y ajustada a 137895,1 Pa (20 psi). La punta de cada tubo se cortó para dar una abertura aproximada de aproximadamente 1/16 de pulgada de diámetro (0,16 cm). Se apretó el gatillo de la pistola de calafateo durante 10 segundos. Se midió entonces el peso del sellante extruido. Los resultados se presentan en la Tabla 1 a continuación.

30 Se determinó la temperatura de transición vítrea (Tg) para cada uno de los sellantes por Análisis Mecánico Dinámico (AMD). Se pusieron muestras que tenían un espesor de 1,5 mm a 2,0 mm sobre paneles de aluminio y se dejaron curar durante 1 mes. Las muestras se sometieron después a análisis AMD usando un reómetro ARES RDA3 (N° de serie 4800-0026) disponible en TA Instruments, New Castle, Delaware, US.

35 Las muestras se precalentaron en primer lugar en un intervalo de -80°C a 120°C para acondicionar la muestra. Después se realizó un segundo calentamiento (en un intervalo de -80°C a 200°C) y la Tg se calculó basándose en las lecturas durante el segundo calentamiento. (Ejemplos 10 y 11 Comparativos y Ejemplos 12 y 13 únicamente). La frecuencia era de 10 radianes/segundo, el intervalo de auto-deformación era del 0,5% al 5,0%, la velocidad de rampa de temperatura era 6°C/minuto, y el tiempo por medición era de 20 segundos.

Los resultados de diversos ensayos se presentan en la Tabla 1 a continuación. La Tg para el sellante solo sin plastificante era de -3°C.

40 La captación de suciedad se ensayó para los Ejemplos 1 y 2 Comparativos y el Ejemplo 5. Se fabricaron muestras de pequeño espesor que tenían dimensiones de 12,7 cm por 3,81 cm por 0,3175 cm (5 pulgadas por 1 ½ pulgadas por 1/8 pulgadas) sobre placas de aluminio planas (que tenían dimensiones de aproximadamente 7,62 cm por 15,24 cm (3 pulgadas por 6 pulgadas)). Se curaron diferentes muestras de pequeño espesor para cada muestra a temperatura ambiente durante 100 y 200 días cada una. Se ensayaron también las muestras no curadas. Las muestras de la misma antigüedad para todos los Ejemplos ensayados (y Ejemplos Comparativos) se ensayaron juntas en una sola cámara. Para el ensayo, las placas de aluminio que contenían todas las muestras de pequeño espesor que se están ensayando se suspendieron juntas en una matriz aleatoria del techo de una cámara con forma de caja de 1,5 pies (45,7 cm) de altura y que tenía una base de dos pies cuadrados (0,37 m²). La cámara con forma de caja estaba fabricada de plástico acrílico en todos los lados y en el techo, y tenía un suelo de tela metálica. El suelo de tela metálica se cubrió con tierra para macetas adquirida en una tienda local y se puso en la cámara. Se usó después una aspiradora para húmedo y seco SEARS CRAFTSMAN para soplar aire hacia arriba a través de la tela y soplar así la suciedad alrededor de los paneles durante 2 minutos. Después se observó la decoloración debido a la suciedad que se adhiere a la superficie de las muestras y se fotografió. Los resultados se presentan en la Figura 1. Los plastificantes de tereftalato mostraron una resistencia mejorada a la captación de suciedad.

55

Tabla 1

Ensayo	Ejemplo N°					
	Ej. 1 Comp.	Ej. 2 Comp.	Ej. 3 Comp.	Ejemplo 4	Ejemplo 5	Ejemplo 6
Viscosidad a						
a. 10/s	a. 110	a. 93	a. 92	a. 116	a. 103	a. 86
b. 30/s	b. 30	b. 40	b. 38	b. 42	b. 39	b. 45
c. 100/s	c. 11	c. 14	c. 14	c. 12	c. 12	c. 16
Dureza	62	64	65	63	71	48
Resistencia a tracción	696370,5 Pa (101 psi)	751528,5 Pa (109 psi)	868739,4 Pa (126 psi)	730844,3 Pa (106 psi)	841160,4 Pa (122 psi)	834265,6 Pa (121 psi)
Alargamiento	190%	112%	295%	161%	174%	223%
Pérdida de peso	5,2%	5,4%	5,7%	5,8%	5,6%	5,5%
Capacidad de extrusión (gramos/segundo)	3,6	4,9	3,5	5,3	7,1	8,4
Tg	-28°C	-30°C	-26°C	-33°C	-16°C	-

Ejemplos 7 - 8 Comparativos

Se prepararon dos (2) composiciones sellantes comparativas de silano modificado que tenían los siguientes constituyentes:

- 5 1. 100 partes de polímero de poliéter terminado en sililo (S303H disponible en Kaneka); un polímero líquido que proporciona la estructura básica para el sellante de silano modificado y que se cura haciéndolo reaccionar con la humedad en el polímero al aire);
2. 43 partes de polímero de poliéter terminado de sililo (S203H disponible en Kaneka);
3. 229 partes de carbonato de calcio que tiene un tamaño de partícula medio de 0,7 micrómetros y superficie tratada para estabilidad de viscosidad, (OMYACARB UFT disponible en Omya);
- 10 4. 77 partes de carbonato de calcio que tiene un tamaño de partícula medio de 3 micrómetros y superficie tratada para estabilidad de viscosidad (HUBERCARB Q3T disponible en Huber Corporation);
5. 29 partes de dióxido de titanio;
6. 2,9 partes de una cera de poliamida (DISPARION 6500; un aditivo tixotrópico disponible en King Industries);
- 15 7. 4,3 partes de un aceptor de humedad (silano SILQUEST A-171 disponible en GE Advanced Materials);
8. 4,3 partes de un promotor de la adhesión de aminopropiltrimetoxisilano (silano SILQUEST A-1120 disponible en GE Advanced Materials);
9. 2,9 partes de un catalizador basado en estaño (U-220 disponible en Kaneka)
10. 129 partes de un componente plastificante:

20 Para el Ejemplo 7 Comparativo, JAYFLEX DIDP, un producto plastificante que contiene diisododecil ftalato de ExxonMobil Chemical, Houston, TX diisododecil ftalato (DIDP), un orto ftalato; y

Para el Ejemplo 8 Comparativo, JAYFLEX DIOP, un producto plastificante que contiene diisooctil ftalato (DIOP) disponible en ExxonMobil Chemical, Houston, TX, un ortoftalato.

Preparación de la Composición Sellante

- 25 Sobre una lámina metalizada de aluminio, se secaron las cantidades especificadas de carbonato de calcio en un horno a 38°C (100°F) durante 4 horas. Las cantidades especificadas de los dos polímeros de silano modificados se añadieron a un recipiente para muestras de un cuarto de galón (0,95 l) re-sellable. El plastificante especificado se añadió después al recipiente para muestras blanco y se mezcló usando una mezcladora Cowles durante aproximadamente 1 minuto o hasta que no se observa separación en la mezcla, lo que ocurra primero. El carbonato de calcio Q3T secado se añadió lentamente, con agitación, a la mezcla del recipiente para muestras blanco hasta
- 30

que se observó una mezcla homogénea. El carbonato de calcio UFT secado se después añadió lentamente, con agitación, a la mezcla del recipiente para muestras blanco hasta que se observó una mezcla homogénea. Los constituyentes (6)-(9) individuales se añadieron después lentamente de forma consecutiva, con agitación, a la mezcla del recipiente para muestras blanco hasta que se observó una mezcla homogénea. Una vez completada la mezcla, la mezcla final se puso al vacío durante aproximadamente 10 minutos para retirar las burbujas de aire atrapadas debido a la mezcla a alta velocidad. La tapa del recipiente re-sellable se sujetó firmemente para evitar el curado prematuro del material.

Ejemplo 9

Se preparó una composición sellante de acuerdo con la presente invención siguiendo el procedimiento especificado para los Ejemplos 7 y 8 Comparativos anteriores. La cantidad de cada constituyente (1)-(8) era como se ha especificado anteriormente. Sin embargo, la composición sellante de la invención se preparó con la siguiente excepción, el plastificante (9) era 129 partes de una composición que contiene al menos un 96% de tereftalato de di-n-butilo.

Se realizaron diversos ensayos sobre cada sellante.

Se midió la viscosidad usando un viscosímetro Brookfield (disponible en Brookfield Engineering Labs). El tamaño del husillo era del N° 7 y la viscosidad para cada formulación se midió a 2,5 y 10 rpm. Las muestras a medir se pusieron en un baño de agua a temperatura constante a 25°C durante 1 hora antes de la medición. Los resultados, (en Pascales/segundo), se presentan en la Tabla 2 a continuación.

La dureza se midió usando un calibre de dureza Shore A de Shore Instrument & Mfg. Co., Freeport NY, Modelo CV. Cada sellante se vertió en primer lugar en un recipiente abierto y se dejó curar durante 3 días a temperatura ambiente. Se tomaron cinco mediciones para cada sellante y se determinó la media de los números. Los resultados se presentan en la Tabla 2 a continuación.

Se determinó la profundidad de curado para ver si el plastificante tenía algún efecto adverso sobre la velocidad de curado del sellante. Cada sellante se vertió en un recipiente y el espesor del curado (de arriba a abajo) se midió después de curar durante 1, 3 y 7 días a temperatura ambiente. La porción curada del sellante se recortó del recipiente de muestra y después troceó para medir el espesor de curado en 3 localizaciones. El espesor se midió en milímetros con una pequeña regla, lo más aproximado a 0,5 milímetros. La medición es la media de las 3 mediciones para cada periodo de tiempo. Los resultados se presentan en la Tabla 2 a continuación.

Se midieron la resistencia a tracción y el alargamiento para cada sellante. Se fabricaron muestras de pequeño espesor que tenían dimensiones de 6 pulgadas por 6 pulgadas por 0,0625 pulgadas de espesor (15,24 cm por 15,24 cm por 0,159 cm) de cada sellante y se dejaron curar durante 3 días a temperatura ambiente. La resistencia a tracción y alargamiento se midieron de acuerdo con la metodología ASTM- D412. Los resultados se presentan en la Tabla 2 a continuación.

Se determinó la pérdida de peso de cada sellante después de una semana. La pérdida de peso es importante como un indicador de cuánto puede endurecerse y agrietarse un sellante con el tiempo. Cada sellante se vertió en un recipiente abierto y se dejó curar durante 3 días a temperatura ambiente. El sellante se puso después en un horno a 71°C durante dos semanas. Se compararon los pesos antes y después del calentamiento. Los resultados se presentan en la Tabla 2 a continuación.

Se determinó la temperatura de transición vítrea (Tg) usando los mismos procedimientos AMD especificados para los Ejemplos 1-3 Comparativos y Ejemplos 4-6.

Tabla 2

Ensayo	Ejemplo N°		
	Ej. 7 Comp.	Ej. 8 Comp.	Ej. 9
Viscosidad a:			
a. 2,5 rpm	a. 114	a. 110	a. 112
b. 10 rpm	b. 44	b. 41	b. 38
Dureza	22	20	24
Profundidad de curado, día 1 / 3 / 7	2,2 / 4 / 7	2,8 / 6,3 / 9	3 / 6 / 9,7
Resistencia a tracción	248	248	235
Alargamiento	331	295	273

Ensayo	Ejemplo N°		
	Ej. 7 Comp.	Ej. 8 Comp.	Ej. 9
Pérdida de peso	0,70%	0,71%	1,85%
Tg	-62°C	-64°C	-66°C

Ejemplos 10 y 11 Comparativos

Se prepararon dos (2) composiciones sellantes de poliuretano comparativas que tenían los siguientes constituyentes:

- 5 1. 100 partes de prepolímero de poliéter terminado en diisocianato de difenilmetano modificado (MDI) (IP-02 disponible en ITWC Inc.); un polímero líquido que se cura haciéndolo reaccionar con la humedad en el aire;
2. 273,9 partes de carbonato de calcio que tenían un tamaño de partícula medio de 0,7 micrómetros y superficie tratada para estabilidad de viscosidad, (OMYACARB UFT disponible en Omya);
3. 19,6 partes de dióxido de titanio;
4. 5 partes de un espesante, (Aerosil R972, disponible en Degussa Corp.)
- 10 5. 0,5 partes de un aceptor de humedad (PTSI, isocianato de p-toluenosulfonilo, disponible en Acros Organics)
6. 1,4 partes de un promotor de la adhesión de aminopropiltrimetoxisilano (silano SILQUEST A-187 disponible en GE Advanced Materials);
7. 0,2 partes de un catalizador basado en estaño (DBTDL5 disponible en Air Products)
8. 20 partes de un componente plastificante:

- 15 Para el Ejemplo 10 Comparativo, JAYFLEX DIDP, un producto plastificante que contiene diisododecil ftalato de ExxonMobil Chemical, Houston, TX diisododecil ftalato (DIDP), un orto ftalato; y para el Ejemplo 11 Comparativo, SANCIZER 160, un producto plastificante que contiene ftalato de butil bencilo de Ferro Corporation, Cleveland, OH (Ejemplo 1 Comparativo);

20 Se usó el siguiente procedimiento para mezclar los sellantes de poliuretano. La carga y el pigmento se pusieron en un recipiente de aluminio y se secaron durante una noche a HOOC para asegurar que los materiales de partida estaban secos. Los plastificantes se secaron sobre tamices moleculares durante al menos 2 semanas antes de usarlos. La carga, el pigmento y el plastificante se añadieron a una mezcladora Ross VMC-2 Versamix de 2 galones (7,6 l) (disponible en Charles Ross and Son Company, Hauppauge, New York, US), la bomba de vacío se conectó, y la mezcla se calentó lentamente a 101,67°C (215°F) mientras se agitaba. La mezcla se mantuvo después a 101,67°C (215°F) durante 1 hora más, después se enfrió a 37,78°C (100°F), momento en el cual se detuvieron los agitadores y el vacío se retiró en atmósfera de nitrógeno. El prepolímero se añadió después, y el vacío y la agitación se reiniciaron. Mientras se aseguraba que la temperatura no subiera por encima de 60°C (140°F), la mezcla continuó durante una hora después de que la agitación se detuviera y el vacío se retiró en atmósfera de nitrógeno. Después se añadió el promotor de la adhesión, y el vacío y la mezcla se reiniciaron durante 15 minutos mientras se aseguraba que la temperatura no subiera por encima de 60°C (140°F). Se retiró el vacío en atmósfera de nitrógeno, se añadió sílice pirógena, y el vacío y la agitación se reiniciaron y continuaron durante una hora, controlando de nuevo la temperatura para asegurar que permanecía entre 43,33°C y 60°C (de 110°F a 140°F). La agitación se detuvo, el vacío se retiró en atmósfera de nitrógeno, y se añadió el catalizador de DBTDL. Después la composición se agitó al vacío durante 15 minutos sin dejar que la temperatura subiera por encima de 48,89°C (120°F). La mezcla se detuvo entonces, y el vacío se retiró en atmósfera de nitrógeno, y el recipiente de mezcla se movió. Los tubos de sellante se llenaron entonces usando la bomba de sellante Ross Discharge System (disponible en Charles Ross and Son Company, Hauppauge, New York, US) y evitando la exposición al aire tanto como sea posible minimizando la alteración de la capa de nitrógeno sobre el sellante.

Ejemplo 12

- 40 Se preparó una composición sellante de poliuretano de acuerdo con la presente invención siguiendo el procedimiento especificado para los Ejemplos 10 y 11 Comparativos anteriores. La cantidad de cada constituyente (1)-(7) era como se ha especificado anteriormente. Sin embargo, el plastificante (8) era 20 partes de una combinación que tenía 75:25 partes de EASTMAN 168 y Eastman TXIB.

Ejemplo 13

- 45 Se preparó una composición sellante de poliuretano de acuerdo con la presente invención siguiendo el procedimiento especificado para los Ejemplos 10 y 11 Comparativos anteriores. La cantidad de cada constituyente

(1)-(7) era como se ha especificado anteriormente. Sin embargo, la composición sellante de la invención se preparó con la siguiente excepción, el plastificante (8) era 20 partes de una composición que contenía al menos un 96% de tereftalato de di-n-butilo.

Ejemplos 14-15 Comparativos

- 5 Se prepararon dos (2) composiciones sellantes de poliuretano comparativas que tenían los siguientes constituyentes:
1. 100 partes de prepolímero de poliéter terminado en diisocianato de difenilmetano modificado (MDI) (20752A, bajo contenido de isocianato, disponible en ITWC Inc.); un polímero líquido que se cura haciéndolo reaccionar con la humedad en el polímero al aire;
 - 10 2. 273,9 partes de carbonato de calcio que tenía un tamaño de partícula medio de 0,7 micrómetros y superficie tratada para estabilidad de viscosidad, (OMYAC ARB UFT disponible en Omya);
 3. 19,6 partes de dióxido de titanio;
 4. 5 partes de un espesante, (Aerosil R972, un aditivo tixotrópico disponible en Degussa Corp.)
 5. 0,5 partes de un aceptor de humedad (PTSI, isocianato de p-toluenosulfonilo, disponible en Acros Organics)
 - 15 6. 1,4 partes de un promotor de la adhesión de aminopropiltrimetoxisilano (silano SILQUEST A-187 disponible en GE Advanced Materials);
 7. 0,2 partes de un catalizador basado en estaño (DBTDL, disponible en Air. Products)
 8. 20 partes de un componente plastificante:

20 Para el Ejemplo 14 Comparativo, JAYFLEX DIDP, un producto plastificante que contiene diisododecil ftalato de ExxonMobil Chemical, Houston, TX diisododecil ftalato (DIDP), un orto ftalato; y

Para el Ejemplo 15 Comparativo, SANTICIZER 160, un producto plastificante que contiene ftalato de butil bencilo de Ferro Corporation, Cleveland, OH (Ejemplo 1 Comparativo);

Preparación de la Composición Sellante de Poliuretano

25 Se usó el siguiente procedimiento para mezclar los sellantes de poliuretano. La carga y el pigmento se pusieron en un recipiente de aluminio y se secaron durante una noche a 110°C para asegurar que los materiales de partida estaban secos. Los plastificantes se secaron sobre tamices moleculares durante al menos 2 semanas antes de su uso. La carga, el pigmento y el plastificante se añaden a una mezcladora Ross VMC-2 Versamix de 2 galones (7,6 l), la bomba de vacío se conectó, y la mezcla se calentó lentamente a 101,67°C (215°F) mientras se agitaba. La mezcla se mantuvo después a 101,67°C (215°F) durante 1 hora más, después se enfrió a 38°C (100°F), momento en el cual se detuvieron los agitadores y el vacío se retiró en atmósfera de nitrógeno. Después se añadió el prepolímero, y el vacío y la agitación se reiniciaron. Mientras se aseguraba que la temperatura no subiera por encima de 60°C (140°F), la mezcla continuó durante una hora después de la agitación se detuviera y el vacío se retiró en atmósfera de nitrógeno. Después se añadió el promotor de la adhesión, y el vacío y la mezcla se reiniciaron durante 15 minutos mientras se aseguraba que la temperatura no subiera por encima de 60°C (140°F). Se retiró el vacío en atmósfera de nitrógeno, se añadió sílice pirógena, y el vacío y la agitación se reiniciaron y continuaron durante una hora, controlando de nuevo la temperatura para asegurar que permanecía entre 43,33°C (110°F) y 60°C (140°F). La agitación se detuvo, el vacío se retiró en atmósfera de nitrógeno, y se añadió el catalizador de DBTDL. La composición se agitó después al vacío durante 15 minutos sin dejar que la temperatura subiera por encima de 48,89°C (120°F). Después, la mezcla se detuvo y el vacío se retiró en atmósfera de nitrógeno, y el recipiente de mezcla se movió. Los tubos de sellante se llenaron entonces usando la bomba de sellante y evitando la exposición al aire tanto como sea posible minimizando la alteración de la capa de nitrógeno sobre el sellante

Ejemplo 16

45 Se preparó una composición sellante de acuerdo con la presente invención siguiendo el procedimiento especificado para los Ejemplos 14 y 15 Comparativos anteriores. La cantidad de cada constituyente (1)-(7) era como se ha especificado anteriormente. Sin embargo, el plastificante (8) era 20 partes de una combinación que tenía 75:25 partes de tereftalato de dioctilo y Eastman TXIB.

Análisis

Se realizaron diversos ensayos en los Ejemplos 10, 11, 14 y 15 Comparativos así como en los Ejemplos 12, 13 y 16 usando los siguientes métodos:

50 Velocidad de Extrusión usando el método ASTM C1183-04;

ES 2 402 470 T3

Propiedades Reológicas (Combado en centímetros a 50°C, Asentamiento, 50°C, Combado en centímetros a 4°C (cm), Asentamiento, 4°C) usando el método ASTM C639-01;

Dureza de Indentación (Shore A) usando el método ASTM C661-98;

5 Efectos del Envejecimiento Térmico sobre la Pérdida de Peso, Agrietamiento y Desintegración Pulverulenta usando el método ASTM C1246-00;

Tiempo Sin Adherencia usando el método ASTM C679-03;

Tinción y Cambio de Color usando el método ASTM C510-05a;

Efectos de Desgaste Acelerado en Laboratorio (erosionado, cambio de color, y agrietamiento flexible a baja temperatura) usando el método ASTM C793-04;

10 Adhesión y Cohesión usando el método ASTM C719-93: método de ensayo para adhesión y cohesión

Ensayo para Captación de Suciedad. Los mismos procedimientos usados para los Ejemplos 1 y 2 Comparativos y el Ejemplo 5, excepto que la única antigüedad de la muestra ensayada fue 30 días.

15 Se determinó la temperatura de transición vítrea (Tg) (Ejemplos 10 y 11 Comparativos y Ejemplos 12 y 13 únicamente) usando los mismos procedimientos AMD especificados para los Ejemplos 1-3 Comparativos y Ejemplos 4-6.

Los resultados para los ensayos de Captación de Suciedad se ilustran mediante las fotografías en las Figuras 2 y 3 (y las observaciones visuales indicadas en las Tablas 3 y 4). Todos los demás resultados se presentan en las Tablas 3 y 4 a continuación.

Tabla 3 - Resultados para Sellantes de Poliuretano

	Ejemplo N°			
	Ej. 10 Comp.	Ej. 11 Comp.	Ej. 12	Ej. 13
ASTM C1183 - Cap. Extrusión (ml/min)	23,99	6,98	21,78	49,48
ASTM C639 - Combado, 50°C (cm)	1,27	0,32	0,16	0,48
ASTM C639 - Asentamiento 1, 50°C*	3	0	0	0
ASTM C639 - Combado, 4°C (cm)	0,48	0	0	0,16
ASTM C639 - Asentamiento, 4°C*	2	0	0	0
ASTM C661 - Dureza Shore A	52,4	50,7	48,5	49,9
ASTM C1246 - Pérdida de Peso (%)	0,57	1,43 *	4,97	3,53
ASTM C1246 - Agrietamiento o Desintegración Pulverulenta*	0	0	0	0
ASTM C679 - Tiempo Sin Adherencia (min)	47,25	28,50	29,00	52,63
ASTM C510 - Tinción*	1	0	1	0
ASTM C793 - Erosión, Cambio de Color *	1	3	1	1
ASTM C793 - Agrietamiento Flexible a Baja Temperatura*	0	2	0	0
ASTM C719 - Adhesión y Cohesión	Pasa	Pasa	Pasa	No Ensayado
Tasa de Captación de Suciedad Interior *	3	3	1	1
Tg °C	-55,58	-47,62	-59,60	-61,70
* - Escala de Clasificación, 0 = sin cambios, 1 = muy ligero, 2 = ligero, 3 = moderado, 4 = severo				

20

ES 2 402 470 T3

Tabla 4 - Resultados Adicionales para Sellantes de Poliuretano

Sellante	Ejemplo N°		
	Ej. 14 Comp.	Ej. 15 Comp.	Ej. 16
ASTM C1183 - Cap. Extrusión (ml/min)	11,45	2,84	11,01
ASTM C639 - Combado, 50°C (cm)	0,48	0,32	0,16
ASTM C639 - Asentamiento 1, 50°C	2	1	0
ASTM C639 - Combado, 4°C (cm)	0,32	0,16	0
ASTM C639 - Asentamiento 1, 4°C	1	0	0
ASTM C661 - Dureza Shore A	49,0	48,4	45,8
ASTM C1246 - Pérdida de Peso (%)	0,93	1,54	3,89
ASTM C1246 - Agrietamiento o Desintegración Pulverulenta*	0	0	0
ASTM C679 - Tiempo Sin Adherencia (min)	63,75	68,25	44,25
ASTM C510 - Tinción*	0	0	0
ASTM C793 - Erosión, Cambio de Color*	1	2	1
ASTM C793 - Agrietamiento Flexible a Baja Temperatura *	0	1	0
Tasa de Captación de Suciedad Interior *	3	2	1
1 - Escala de Clasificación, 0 = sin cambios, 1 = muy ligero, 2 = ligero, 3 = moderado, 4 = severo			

REIVINDICACIONES

1. Un método para preparar una composición sellante de auto-curado que comprende al menos los siguientes componentes:
 - 5 al menos un polímero seleccionado entre polímeros acrílicos, poliuretanos o poliureas, y polímeros modificados con silano,
 - entre el 25% y el 90% en peso, basado en el peso total de la composición, de una carga mineral, y
 - al menos un tereftalato de alquilo C₄ a C₈.
2. El método de la reivindicación 1, en el que la carga mineral está presente con entre el 35 y el 70% en peso, basado en el peso total de la composición.
- 10 3. El método de la reivindicación 1 o 2, en el que al menos un tereftalato de alquilo C₄ a C₈ es tereftalato de di-n-butilo, tereftalato de di(2-etilhexilo) o una combinación de los anteriores.
4. El método de la reivindicación 1 o 2, en el que al menos un tereftalato de alquilo C₄ a C₈ es tereftalato de di-n-butilo.
- 15 5. El método de la reivindicación 1 o 2, en el que al menos un tereftalato de alquilo C₄ a C₈ es tereftalato de di(2-etilhexilo), y en el que la composición comprende adicionalmente diisobutirato de 2,2,4-trimetil-1,3-pentanodiol.
6. El método de la reivindicación 5, en el que el tereftalato de di(2-etilhexilo), y el diisobutirato de 2,2,4-trimetil-1,3-pentanodiol están presentes en cantidades iguales.
7. El método de cualquiera de las reivindicaciones 1-6, en el que al menos un polímero es un poliuretano o poliurea.
8. El método de cualquiera de las reivindicaciones 1-6, en el que al menos un polímero es un polímero acrílico.
- 20 9. El método de cualquiera de las reivindicaciones 1-6, en el que al menos un polímero es un polímero modificado con silano.
10. El método de cualquiera de las reivindicaciones 1-9, en el que la cantidad de tereftalato de alquilo C₄ a C₈ añadida es un porcentaje en peso del 3% al 25% basado en el peso total de la composición sellante de auto-curado.
- 25 11. El método de cualquiera de las reivindicaciones 1-9, en el que la cantidad de tereftalato de alquilo C₄ a C₈ añadida es un porcentaje en peso del 15% al 25% basado en el peso total de la composición sellante de auto-curado.
12. El método de cualquiera de las reivindicaciones 1-9, en el que la cantidad de tereftalato de alquilo C₄ a C₈ añadida es un porcentaje en peso del 5% al 15% basado en el peso total de la composición sellante de auto-curado.
- 30 13. El método de cualquiera de las reivindicaciones 1-9, en el que la cantidad de tereftalato de alquilo C₄ a C₈ añadida es un porcentaje en peso del 40% al 60% basado en el peso total de la composición sellante de auto-curado.
14. El método de cualquiera de las reivindicaciones 1-13, que comprende adicionalmente combinar ftalato de diisoheptilo, ftalato de butil bencilo, dibenzoato de dietilenglicol, dibenzoato de dipropilenglicol o dibenzoato de trietilenglicol con la composición.
- 35 15. Una composición sellante de auto-curado preparada de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1-14.
16. Un artículo que comprende la composición sellante de auto-curado de acuerdo con la reivindicación 15.
17. El artículo de la reivindicación 16, en el que el artículo comprende dos o más miembros y la composición sellante de auto-curado se dispone en la unión de dos o más miembros del artículo.
- 40 18. El artículo de la reivindicación 16, en el que el artículo comprende una abertura, costura, o espacio, y la composición sellante de auto-curado se dispone en la abertura, costura, o espacio de una manera que es eficaz para rellenar la abertura, costura, o espacio.
19. Un método de sellado de una localización, que comprende aplicar la composición sellante de auto-curado de la reivindicación 15 a la localización.

Figura 1

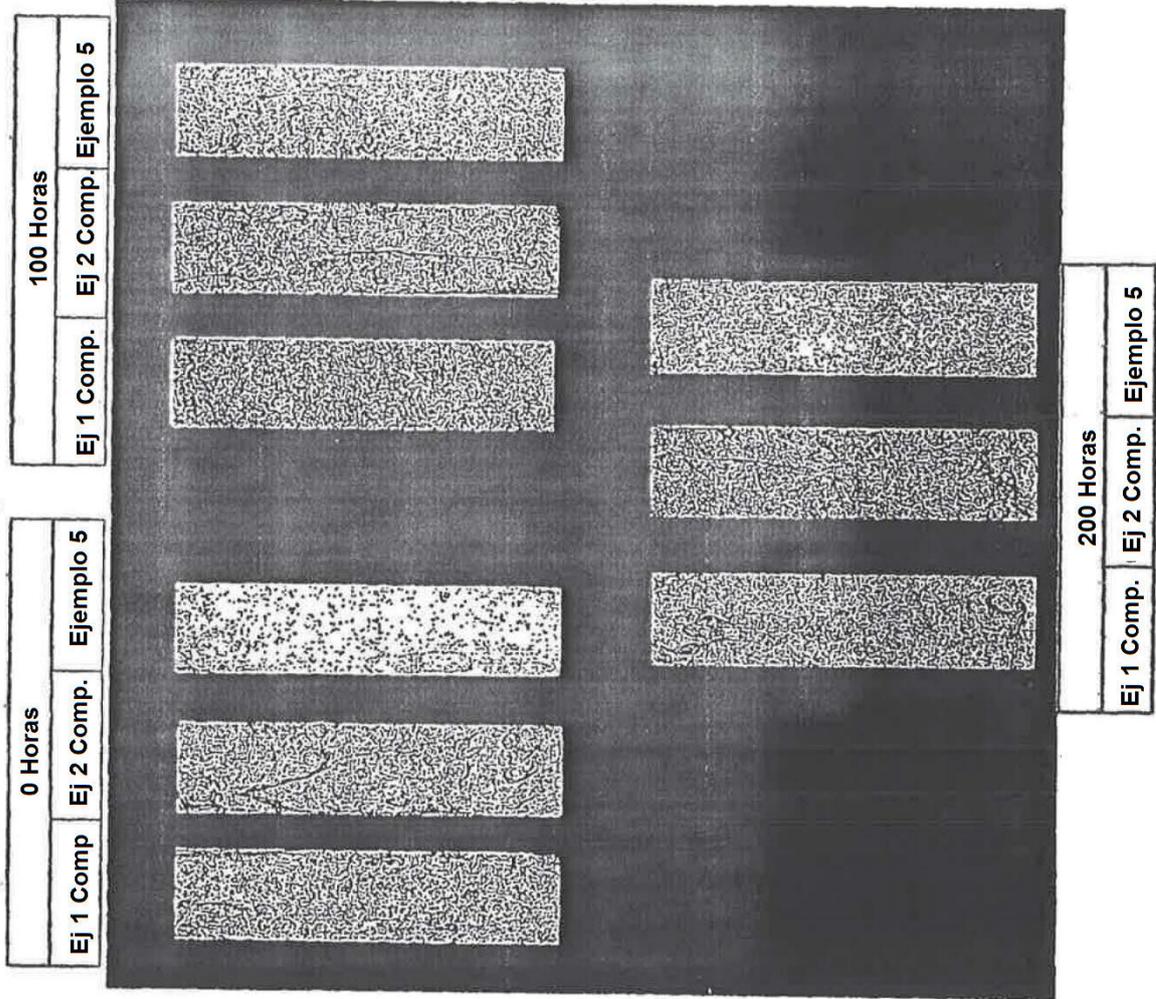


Figura 2

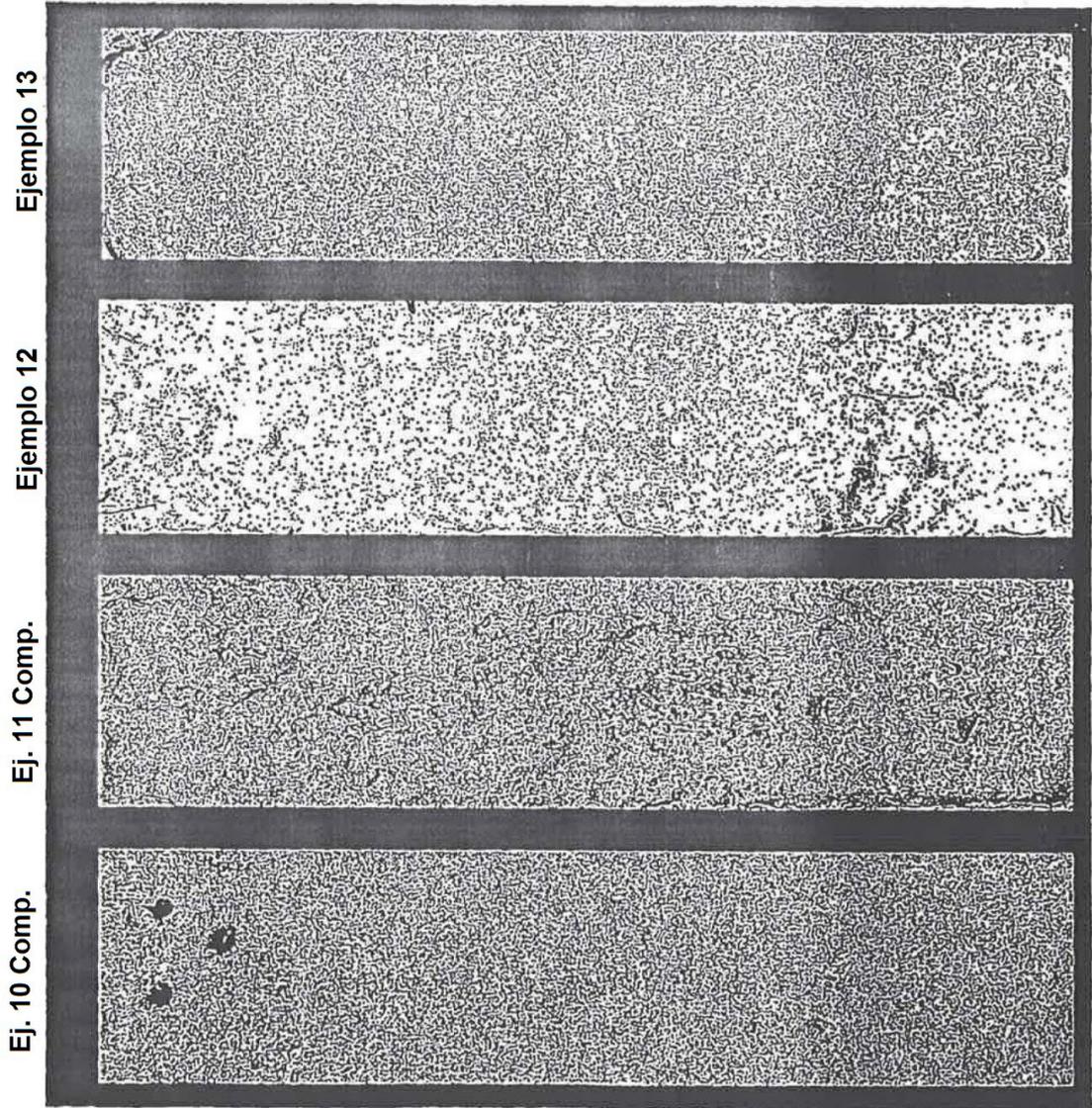


Figura 3

