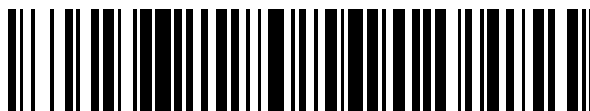


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 785 201**

51 Int. Cl.:

C08G 18/22 (2006.01)
C08G 18/44 (2006.01)
C08G 18/79 (2006.01)
C08G 18/78 (2006.01)
C08G 18/62 (2006.01)
C08K 3/36 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **18.03.2014 PCT/JP2014/057261**

87 Fecha y número de publicación internacional: **02.10.2014 WO14156810**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **18.03.2014 E 14774736 (4)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **18.03.2020 EP 2980112**

54 Título: **Composición curable de uretano**

30 Prioridad:

25.03.2013 JP 2013062033

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

06.10.2020

73 Titular/es:

**NOF CORPORATION (100.0%)
20-3 Ebisu 4-chome, Shibuya-ku
Tokyo 150-6019, JP**

72 Inventor/es:

**KATAOKA SHINGO;
SUGIHARA YASUSHI y
ICHIHARA YUTO**

74 Agente/Representante:

VALLEJO LÓPEZ, Juan Pedro

ES 2 785 201 T3

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

DESCRIPCIÓN

Composición curable de uretano

5 **Campo técnico**

La presente invención se refiere a una composición curable de uretano que contiene un catalizador, poliol, poliisocianato y partículas de sílice.

10 **Antecedentes de la técnica**

Los plásticos primarios tales como las resinas acrílicas, las resinas de policarbonato, las resinas de poliestireno y las resinas de ABS se usan en diversos campos porque el moldeo de plástico se realiza fácilmente y son ligeros y tienen una resistencia al impacto superior. Sin embargo, los artículos moldeados formados a partir de estas resinas tienen, por ejemplo, poca resistencia al rayado y al desgaste en las superficies de los mismos en comparación con el vidrio y similares y, por tanto, es probable que el aspecto y las funciones de los mismos se deterioren cuando se rayan con un clavo o cuando se dañan o deprimen debido al contacto o al impacto de polvo, piedras y similares. Con el fin de resolver estos problemas, en general se usa un método para recubrir una superficie de un artículo moldeado de resina con una película de recubrimiento que tiene una resistencia al rayado superior para proteger la superficie, y se han propuesto diversas composiciones curables que tienen una función de este tipo. Entre éstas, las composiciones curables que usan una reacción de uretanización entre poliol y poliisocianato son adecuadas para el curado térmico a baja temperatura a la que un artículo moldeado de resina no se deforma térmicamente y para el curado a corto plazo, y se han propuesto diversas composiciones.

Entre estas composiciones curables de uretano, las películas de recubrimiento que contienen una composición curable de uretano y partículas de sílice tienen una alta dureza superficial y son superiores en resistencia al rayado y, por tanto, se han propuesto diversas composiciones (por ejemplo, la Solicitud de Patente No Examinada Japonesa N.º 2002-327146, la Publicación de Solicitud de Patente No Examinada Japonesa (Traducción de la Solicitud PCT) N.º 2009-539603, la Solicitud de Patente No Examinada Japonesa N.º 2010-189477 y la Solicitud de Patente No Examinada Japonesa N.º 2012-21 III).

Por otro lado, los ejemplos de un catalizador de una reacción de uretanización entre un grupo hidroxilo e isocianato incluyen compuestos metálicos tales como dilaurato de dibutilestaño, octilato de estaño y naftenato de plomo y sales de los mismos (F. Hostettler, E. F. Cox, *Ind. Eng. Chem.*, 52, 609 (1960)); compuestos de quelatos metálicos tales como tetra acetilacetato de circonio y diisopropoxi bis(etil acetoacetato) de titanio; y aminas orgánicas tales como trietilendiamina, trietilamina y tri-n-butilamina (J. Burkus, *J. Org. Chem.*, 26, 779 (1961)) y sales de los mismos (Solicitud de Patente No Examinada Japonesa N.º 60-240415). Entre éstos, en particular, un compuesto de dialquilestaño tal como dilaurato de dibutilestaño se usa en general ampliamente debido a su alto rendimiento de actividad catalítica.

Sin embargo, un material ácido tal como partículas de sílice que tienen la misma estructura química que el gel de sílice se conoce como agente desactivador de catalizador de una reacción de uretanización entre un grupo hidroxilo y un grupo isocianato o una reacción de isocianuración entre grupos isocianato (Solicitud de Patente No Examinada Japonesa N.º 08-027123). En una composición curable de uretano que contiene un material ácido de este tipo, es difícil hacer que una reacción de curado progrese suficientemente.

Sumario de la invención**Problema técnico**

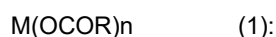
Incluso cuando se usa un compuesto de dialquilestaño tal como dilaurato de dibutilestaño, que es un catalizador de curado de uretano representativo descrito en la Solicitud de Patente No Examinada Japonesa N.º 2002-327146, la Publicación de Solicitud de Patente No Examinada Japonesa (Traducción de la Solicitud PCT) N.º 2009-539603, la Solicitud de Patente No Examinada Japonesa N.º 2010-189477 y la Solicitud de Patente No Examinada Japonesa N.º 2012-21111, una composición curable de uretano que contiene partículas de sílice tiene el problema de que la reacción de curado no progresa suficientemente en condiciones de curado: una temperatura a la que un artículo moldeado de plástico primario no se deforma térmicamente (por ejemplo, las temperaturas de deformación térmica de una resina acrílica, una resina de policarbonato y una resina de ABS son de aproximadamente 80 °C, 130 °C y 100 °C, respectivamente) o inferior; y un período de tiempo corto de varias decenas de minutos. Además, cuando se usa un compuesto de amina orgánica como catalizador, el compuesto de amina orgánica se adsorbe sobre partículas de sílice que son un material ácido y provoca que las partículas de sílice se agreguen. Por tanto, en realidad es difícil usar esta composición curable.

En consecuencia, se ha realizado la presente invención para resolver los problemas descritos anteriormente y un objetivo de la misma es proporcionar una composición curable que contiene un catalizador, en la que el catalizador puede hacer que una reacción de curado de una composición curable de uretano que contiene partículas de sílice

progrese suficientemente en condiciones de curado de una temperatura baja que es inferior o igual a la temperatura de deformación térmica de un artículo moldeado de plástico primario.

Solución al problema

5 De acuerdo con un aspecto de la presente invención, se proporciona una composición curable de uretano que incluye: un catalizador (a); un poliol (b) que tiene dos o más grupos hidroxilo en una molécula; un poliisocianato (c) que tiene dos o más grupos isocianato en una molécula; y partículas de sílice (d),
10 en la que el catalizador (a) es un carboxilato de metal representado por una fórmula (1):



15 donde M representa Li, Na, K, Rb, Cs, Mg, Ca, Sr, Ba, Mn, Fe, Co, Ni, Cu o Zn; R representa uno cualquiera de entre un grupo hidrocarbonado saturado que tiene de 1 a 20 átomos de carbono, un grupo hidrocarbonado de cadena insaturada, un grupo hidrocarbonado alicíclico y un grupo hidrocarbonado aromático; y n representa el mismo número que la valencia de M,

el contenido del poliol (b) es del 5 % en peso al 90 % en peso y el contenido de las partículas de sílice (d) es del 5 % en peso al 85 % en peso con respecto al peso total de los componentes (b) a (d),

20 el poliisocianato (c) se añade de manera que la relación de equivalencia (NCO/OH) de los grupos isocianato del poliisocianato (c) con respecto a los grupos hidroxilo del poliol (b) sea de 0,25 a 5,0, y

el contenido del catalizador (a) es del 0,1 % en peso al 2,0 % en peso con respecto al contenido de las partículas de sílice (d) en donde las partículas de sílice (d) tienen un tamaño de partícula primario de 1 nm a 500 nm. Adicionalmente, es preferible que M represente Li, Na, K, Rb o Cs.

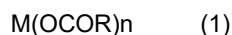
25 En la composición curable de uretano de acuerdo con la presente invención, la reacción de curado progresa suficientemente en condiciones de curado: una temperatura de deformación térmica o inferior de un artículo moldeado de plástico primario; y un período de tiempo corto de varias decenas de minutos. Además, cuando M representa Li, Na, K, Rb o Cs, que es un metal alcalino, puede proporcionarse una composición curable de uretano que sea superior en seguridad ambiental y vida útil (denominada período de aplicación).

Descripción de realizaciones

35 Una composición curable de uretano de acuerdo con la presente invención es una composición que contiene un catalizador (a), un poliol (b), un poliisocianato (c) y partículas de sílice (d).

(a) Catalizador

40 El catalizador utilizado en la presente invención es un componente para promover una reacción de uretanización entre un grupo hidroxilo y un grupo isocianato. Este catalizador tiene la función de hacer que una composición curable de uretano que contiene partículas de sílice se cure a una temperatura más baja durante un período de tiempo más corto en comparación con otros catalizadores de uretanización, y promueve una reacción entre grupos isocianato. El catalizador utilizado en la presente invención es un carboxilato de metal representado por la siguiente fórmula (1):



45 donde M representa Li, Na, K, Rb, Cs, Mg, Ca, Sr, Ba, Mn, Fe, Co, Ni, Cu o Zn, R representa uno cualquiera de entre un grupo hidrocarbonado saturado que tiene de 1 a 20 átomos de carbono, un grupo hidrocarbonado de cadena insaturada, un grupo hidrocarbonado alicíclico y un grupo hidrocarbonado aromático; y n representa el mismo número que la valencia de M.

50 El carboxilato de metal incluye un ácido carboxílico que tiene uno cualquiera de entre un grupo hidrocarbonado saturado, un grupo hidrocarbonado de cadena insaturada, un grupo hidrocarbonado alicíclico y un grupo hidrocarbonado aromático; y metal seleccionado entre Li, Na, K, Rb, Cs, Mg, Ca, Sr, Ba, Mn, Fe, Co, Ni, Cu y Zn.

55 Los ejemplos del grupo hidrocarbonado saturado incluyen un grupo hidrocarbonado saturado lineal tal como un grupo metilo o un grupo etilo; y un grupo hidrocarbonado saturado ramificado tal como un grupo isopropilo o un grupo isobutilo. Los ejemplos del grupo hidrocarbonado de cadena insaturada incluyen un grupo alqueno en el que un átomo de hidrógeno se retira de un átomo de carbono arbitrario del grupo hidrocarbonado saturado. Los ejemplos del grupo hidrocarbonado alicíclico incluyen un grupo cicloalquilo tal como un grupo ciclohexilo. Los ejemplos del grupo hidrocarbonado aromático incluyen un grupo arilo tal como un grupo fenilo o un grupo bencilo.

60 Desde el punto de vista de la solubilidad en la composición curable de uretano y la eficiencia del catalizador, es preferible que el grupo hidrocarbonado sea un grupo hidrocarbonado saturado lineal que tenga de 1 a 11 átomos de carbono, tal como un grupo metilo, un grupo heptilo o un grupo undecilo, o es un grupo hidrocarbonado de cadena insaturada incluyendo un grupo alqueno que tiene de 2 a 17 átomos de carbono.

Por otro lado, desde el punto de vista de la solubilidad en la composición curable de uretano y la eficiencia del catalizador, es preferible que el metal sea un metal alcalino tal como Li, Na, K, Rb o Cs, o que sea un metal de transición tal como Fe, Mn, Co, Ni, Cu o Zn. Adicionalmente, desde el punto de vista de la seguridad ambiental y la vida útil (denominada período de aplicación) de la composición curable, es más preferible que el metal sea un metal alcalino tal como Li, Na, K, Rb o Cs.

Desde el punto de vista de la solubilidad en la composición curable de uretano, la eficiencia del catalizador, la seguridad ambiental y el período de aplicación de la composición curable, es preferible que el carboxilato de metal sea una sal de metal alcalino de ácido graso saturado lineal tal como acetato de sodio, acetato de potasio, oleato de potasio, acetato de rubidio, acetato de cesio o laurato de potasio, o es una sal de metal alcalino de ácido graso de cadena insaturada tal como oleato de sodio u oleato de potasio.

La cantidad de mezcla del catalizador utilizado en la presente invención está dentro de un intervalo del 0,1 % en peso al 2,0 % en peso y preferentemente del 0,2 % en peso al 1,7 % en peso con respecto a la cantidad de mezcla de las partículas de sílice (d) que se describe a continuación. Cuando la cantidad de mezcla del catalizador es inferior al 0,1 % en peso con respecto a la cantidad de mezcla de las partículas de sílice, la reacción de curado puede no progresar suficientemente. Por otro lado, cuando la cantidad de mezcla del catalizador es superior al 2,0 % en peso con respecto a la cantidad de mezcla de las partículas de sílice, la vida útil se vuelve extremadamente corta y, por tanto, la trabajabilidad y la estabilidad en el almacenamiento se deterioran, lo que puede afectar al rendimiento de la composición curada.

(b) Polioli

Como el polioli utilizado en la presente invención, puede usarse un polioli bien conocido, por ejemplo, un compuesto de grupo hidroxilo que tiene dos o más grupos hidroxilo en una molécula. Los ejemplos del polioli incluyen un polioli de bajo peso molecular tal como etanodiol, propanodiol, 1,4-butanodiol, 1,6-hexanodiol, ciclohexildimetanol, metilpropanodiol, neopentilglicol, butil etil propanodiol, glicerina, trimetiletano, trimetilolpropano, policaprolactona triol, ditrimetilolpropano, pentaeritritol, policaprolactona tetraol, dipentaeritritol, sorbitol o manitol; un éter polioli obtenido haciendo que un alquilén polioli tal como etilenglicol o propilenglicol y un óxido de alquileo tal como óxido de etileno u óxido de propileno reaccionen entre sí; un poliéster polioli obtenido haciendo que un ácido policarboxílico tal como ácido maleico o ácido ftálico y un alquilén polioli tal como etilenglicol o propilenglicol reaccionen entre sí; un policarbonato diol obtenido haciendo que un carbonato de alquileo tal como carbonato de etileno o carbonato de trimetileno y un alquilén polioli tal como etilenglicol o 1,3-propanodiol reaccionen entre sí; y un homopolímero de un monómero acrílico que contiene grupos hidroxilo tal como (met)acrilato de 2-hidroxietilo o (met)acrilato de hidroxipropilo y un copolímero del monómero acrílico que contiene grupos hidroxilo y un monómero insaturado polimerizable radicalmente tal como ácido acrílico o estireno. Entre éstos, puede usarse una clase sola o puede usarse una mezcla de dos o más clases.

En la presente invención, la cantidad de mezcla del polioli (b) está dentro de un intervalo del 5 % en peso al 90 % en peso, preferentemente del 7 % en peso al 85 % en peso y más preferentemente del 10 % en peso al 75 % en peso con respecto al peso total de los componentes (b) a (d). Cuando la cantidad de mezcla está dentro del intervalo descrito anteriormente, por ejemplo, un producto curado obtenido mediante el curado de la composición curable puede presentar flexibilidad y dureza. Además, cuando la cantidad de mezcla del polioli es inferior al 5 % en peso, el componente de resina es insuficiente en el producto curado y el producto curado puede no presentar flexibilidad suficiente. Por otro lado, cuando la cantidad de mezcla del polioli es superior al 90 % en peso, la cantidad del componente de resina aumenta en el producto curado y éste puede no presentar dureza suficiente.

(c) Poliisocianato

Como poliisocianato utilizado en la presente invención, puede usarse un poliisocianato bien conocido, por ejemplo, un isocianato polifuncional bifuncional o superior. Los ejemplos del isocianato bifuncional incluyen diisocianato de hexametileno, diisocianato de dicitclohexil metano, diisocianato de isoforona, 1-3-bis(isocianatometil)ciclohexano y diisocianato de 4,4-dicitclohexilo. También pueden usarse productos modificados de los diisocianatos descritos anteriormente y los ejemplos de los mismos incluyen productos sintetizados a partir de los diisocianatos descritos anteriormente, tales como, biurets, aductos de trimetilolpropano, isocianuratos y alofanatos. Además, también pueden usarse isocianatos bloqueados de los diisocianatos descritos anteriormente. Entre éstos, puede usarse una clase sola o puede usarse una mezcla de dos o más clases.

En la presente invención, el poliisocianato se añade de manera que la relación de equivalencia (NCO/OH) de los grupos isocianato del poliisocianato con respecto a los grupos hidroxilo del polioli sea de 0,25 a 5,0. La relación de equivalencia está dentro de un intervalo de preferentemente de 0,5 a 3,0 y más preferentemente de 0,8 a 2,0. Cuando las cantidades de mezcla satisfacen el intervalo descrito anteriormente, la densidad de reticulación del producto curado aumenta y, por tanto, por ejemplo, puede transmitirse durabilidad al producto curado. Además, cuando la cantidad de mezcla del poliisocianato es inferior a 0,25, algunos de los grupos hidroxilo en el polioli permanecen inertes. Como resultado, la durabilidad del producto curado tal como la resistencia al agua o la

resistencia al clima, puede deteriorarse. Además, cuando la cantidad de mezcla del poliisocianato es superior a 5,0, algunos de los grupos isocianato en el poliisocianato permanecen inertes. Como resultado, incluso en este caso, la durabilidad tal como la resistencia al agua o la resistencia al clima, también puede deteriorarse. En la presente memoria descriptiva, la relación de equivalencia (NCO/OH) de los grupos isocianato del poliisocianato con respecto a los grupos hidroxilo del polioliol se refiere a una relación del número total de grupos NCO del poliisocianato con respecto al número total de grupos OH del polioliol en la composición curable.

(d) Partículas de sílice

Las partículas de sílice utilizadas en la presente invención tienen un tamaño de partícula primario de 1 nm a 500 nm. Sílice se refiere a sílice pirógena, sílice coloidal o sílice amorfa. Los ejemplos de partículas de sílice disponibles en el mercado incluyen Aerosil R-972 y Aerosil R-200 fabricados por Degussa. Los ejemplos de productos disponibles en el mercado de partículas de sílice (sol de sílice) dispersadas en un disolvente orgánico incluyen productos fabricados por Nissan Chemical Industries, Ltd., por ejemplo, sol de sílice dispersada en metanol (nombre comercial: MA-ST), sol de sílice dispersada en isopropanol (nombre comercial: IPA-ST), sol de sílice dispersada en n-butanol (nombre comercial: NBA-ST), sol de sílice dispersada en etilenglicol (nombre comercial: EG-ST), sol de sílice dispersada en xileno/butanol (nombre comercial: XBA-ST), sol de sílice dispersada en etilcelosolve (nombre comercial: ETC-ST), sol de sílice dispersada en butilcelosolve (nombre comercial: BTC-ST), sol de sílice dispersada en dimetilformamida (nombre comercial: DBF-ST), sol de sílice dispersada en dimetilacetamida (nombre comercial: DMAC-ST), sol de sílice dispersada en metil etil cetona (nombre comercial: MEK-ST), sol de sílice dispersada en metil isobutil cetona (nombre comercial: MIBK-ST) y sol de sílice dispersada en acetato de etilo (nombre comercial: EAC-ST). Entre éstos, puede usarse una clase sola o puede usarse una mezcla de dos o más clases.

En la presente invención, la cantidad de mezcla de las partículas de sílice (d) está dentro de un intervalo del 5 % en peso al 85 % en peso y preferentemente del 10 % en peso al 80 % en peso con respecto al peso total de los componentes (b) a (d). Cuando la cantidad de mezcla está dentro del intervalo descrito anteriormente, por ejemplo, la dureza del producto curado puede mejorarse debido al efecto de adición anterior. Además, cuando la cantidad de mezcla de las partículas de sílice es inferior al 5 % en peso, posible que no se transmita dureza al producto curado. Por otro lado, cuando la cantidad de mezcla de las partículas de sílice es superior al 85 % en peso, aumenta la relación de partículas de sílice en el producto curado. Por tanto, la flexibilidad del producto curado puede disminuir.

En la presente invención, la composición curable puede diluirse con un disolvente diluyente, por ejemplo, con el fin de ajustar el contenido sólido de la composición curable. Como disolvente diluyente, puede usarse un disolvente orgánico tal como un disolvente de alcohol, un disolvente de carboxilato, un disolvente de cetona, un disolvente de amida, un disolvente de éter o un disolvente de hidrocarburo alifático o aromático. Los ejemplos del disolvente de alcohol incluyen metanol, isopropanol, n-butanol, alcohol de diacetona, 2-metoxietanol (metilcelosolve), 2-etoxietanol (etilcelosolve), 2-butoxietanol (butilcelosolve) y alcohol de amina terciaria. Los ejemplos del disolvente de carboxilato incluyen acetato de etilo, acetato de n-propilo, acetato de butilo y formiato de butilo. Los ejemplos del disolvente de cetona incluyen metil etil cetona, metil isobutil cetona, acetona y ciclohexanona. Los ejemplos del disolvente de amida incluyen dimetilformamida y dimetilacetamida. Los ejemplos del disolvente de etilo incluyen dietil éter, metoxitolueno, 1,2-dimetoxietano, 1,2-dibutoxietano, 1,1-dimetoximetano, 1,1-dimetoxietano, 1,4-dioxano y tetrahidrofurano. Los ejemplos del disolvente de hidrocarburo alifático o aromático incluyen hexano, pentano xileno, tolueno y benceno. Entre estos disolventes orgánicos, puede usarse una clase sola o pueden usarse dos o más clases en combinación.

La composición de acuerdo con la presente invención se cura por calentamiento. La temperatura de calentamiento varía dependiendo, por ejemplo, de la clase y cantidad de catalizador y de la clase y cantidad de disolvente, pero normalmente es de 40 °C a 200 °C, preferentemente de 60 °C a 150 °C y más preferentemente de 75 °C a 130 °C. Además, cuando el sustrato es un plástico primario tal como una resina acrílica o una resina de policarbonato, en general, el calentamiento se realiza a la temperatura de deformación térmica o inferior. Por ejemplo, normalmente, la temperatura de calentamiento de una resina acrílica es de 80 °C o inferior y la temperatura de calentamiento de una resina de policarbonato es de 130 °C o inferior.

La composición curable de acuerdo con la presente invención puede prepararse mezclando uniformemente el catalizador (a), el polioliol (b), el poliisocianato (c) y las partículas de sílice (d) en el disolvente orgánico. Además, opcionalmente, pueden usarse otros diversos aditivos que se usan habitualmente en la industria química y similares en una cantidad apropiada dentro de un intervalo que no perjudique los efectos de la presente invención, y los ejemplos de los aditivos incluyen un absorbente de ultravioleta, un antioxidante, un agente antiespumante, un agente nivelador, un agente de control de reología, un modificador de la viscosidad, un agente matificante, un estabilizante de la luz, un colorante y un pigmento.

La composición curable de acuerdo con la presente invención puede usarse como, por ejemplo, un adhesivo, un agente perfilador, un aislante de vibraciones, un material amortiguador, un material insonorizante, un material espumante, una pintura o un material de pulverización.

Ejemplos

En lo sucesivo en el presente documento, la presente invención se describirá en detalle usando Ejemplos y Ejemplos Comparativos. Sin embargo, la presente invención no se limita a estos ejemplos.

5 (Ejemplo de Síntesis 1)

Un tubo de enfriamiento y un agitador se fijaron a un matraz con forma de berenjena de tres bocas, se pusieron 44,4 g de alcohol de diacetona (DAA) en el matraz y se enfriaron a 85 °C mientras se agitaban en una atmósfera de nitrógeno. Una mezcla de 13,3 g de DAA, 8,0 g de metacrilato de 2-hidroxietilo (61,5 mmol), 16,6 g de metacrilato de metilo (165,8 mmol) y 0,18 g de un iniciador de la polimerización (PERHEXYL PV fabricado por NOF Corporation, contenido sólido: 70 %) se añadió gota a gota durante 2 horas y la reacción continuó adicionalmente durante 2 horas. A continuación, la solución se enfrió a temperatura ambiente. Como resultado, se obtuvo un copolímero acrílico (contenido sólido: 30 %, peso molecular promedio en número: 60.700, peso molecular promedio en peso: 122.300, índice de hidroxilo teórico: 140 mg de KOH/g).

15 Cada componente utilizado en los Ejemplos y Ejemplos Comparativos es como se indica a continuación.

<(a) Catalizador>

Diversos catalizadores que se muestran en la Tabla 2

20 <(b) Polioli>

b-1: Copolímero acrílico del Ejemplo de Síntesis 1 (contenido sólido: 30 %, índice de hidroxilo teórico: 140 mg de KOH/g)

25 b-2: Policarbonato diol (contenido sólido: 100 %, Índice de hidroxilo: 56 mg-KOH/g, peso molecular promedio en número: 2.000, DURANOL G3452 fabricado por Asahi Kasei Chemicals Corporation)

<(c) Poliisocianato>

30 c-1: Isocianurato de diisocianato de hexametileno (contenido sólido: 100 %, contenido de NCO: 23,0 %, DURANATE TPA100 fabricado por Asahi Kasei Chemicals Corporation)

c-2: Biuret de diisocianato de hexametileno (contenido sólido: 100 %, contenido de NCO: 23,5 %, DURANATE 24A100 fabricado por Asahi Kasei Chemicals Corporation)

35 <(d) Partículas de sílice>

d-1: Sol de sílice dispersada en metil isobutil cetona (contenido sólido: 30 %, tamaño de partícula promedio: de 10 nm a 20 nm, MIBK-ST fabricado por Nissan Chemical Industries, Ltd.)

d-2: Sol de sílice dispersada en acetato de etilo (contenido sólido: 30 %, tamaño de partícula promedio: de 10 nm a 20 nm, EAC-ST fabricado por Nissan Chemical Industries, Ltd.)

40 <Disolvente diluyente>

Metil isobutil cetona/alcohol de diacetona = 1/1 (relación de peso)

45 (Mezcla de los Ejemplos 1 a 28 y los Ejemplos Comparativos 1 a 21)

Los componentes descritos anteriormente (a), (b) y (d), y el disolvente diluyente se mezclaron entre sí en una relación que se muestra en la Tabla 1, y la mezcla se agitó suficientemente. La solubilidad del catalizador se evaluó mediante inspección visual usando un método que se describe a continuación. A continuación, el componente (c) se añadió en una relación que se muestra en la Tabla 1 y la mezcla se agitó suficientemente. Después, la tasa de consumo de grupos isocianato y la actividad catalítica se evaluaron usando un método que se describe a continuación. Los resultados de cada ensayo se muestran en la Tabla 2.

55 (Solubilidad del catalizador)

Antes de añadir el componente (c) a cada composición curable, se evaluó la solubilidad del catalizador en la composición curable mediante inspección visual como se indica a continuación.

- 60 A: Completamente disuelto
B: Parcialmente no disuelto
C: Gelificación

(Tasa de consumo del grupo isocianato y actividad catalítica)

65 Se aplicaron varias gotas de cada composición curable a una oblea de silicio (2 cm x 2 cm, fabricada por Silicon Technology Co., Ltd.) y se midió un espectro de absorción de infrarrojos usando un método de transmisión antes y

después de calentar en condiciones predeterminadas (A: 115 °C x 20 min, B: 150 °C x 20 min). Con el fin de minimizar el efecto de la intensidad del pico de tensión de C-H del disolvente antes de calentar, se sopló nitrógeno para volatilizar el disolvente. Como resultado, se obtuvo una película de recubrimiento seca y se midió el espectro de absorción de infrarrojos. La tasa de consumo de grupos isocianato (NCO) se obtuvo basándose en la siguiente ecuación (2) usando la intensidad del pico de tensión antisimétrica de N=C=O a 2270 cm^{-1} y la intensidad del pico de tensión de C-H a 2952 cm^{-1} . Además, la actividad catalítica de cada composición se evaluó como se indica a continuación basándose en la tasa de consumo del grupo NCO obtenida.

5

10

$$\text{Tasa de consumo del grupo NCO} = 100 - \left(\frac{\text{Relación de intensidad del pico de CH antes del curado}}{\text{Relación de intensidad del pico de CH después del curado}} \right) \times 100$$

ecuación (2)

Evaluación de la actividad catalítica

15

- A: La tasa de consumo de NCO fue del 80 % o más en la Condición A
- B: La tasa de consumo de NCO fue del 55 % o más e inferior al 80 % en la Condición A
- C: La tasa de consumo de NCO fue inferior al 55 % en la Condición A

(Período de aplicación)

20

Cada composición curable se dejó reposar a 30 °C y se observó el estado de la misma mediante inspección visual después de un tiempo predeterminado, y se evaluó el período de aplicación de la composición curable como se indica a continuación.

25

Evaluación del período de aplicación

- A: Sin gelificación durante 8 horas o más
- B: Sin gelificación en menos de 3 horas y gelificación en menos de 8 horas
- C: Gelificación en menos de 3 horas

30

[Tabla 1]

| Componentes de mezcla | | Ejemplos | | | | | | | | | | Ejemplos Comparativos | | |
|---|-----|----------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-----------------------|--------|--|
| | | 1 a 20 | 21 | 22 | 23 | 24 | 25 | 26 | 27 | 28 | 28 | 1,2 | 3 a 21 | |
| (b) Polirol (g) | b-1 | 26,6 | | | | | 35,9 | 12,2 | 26,6 | 26,8 | 26,6 | 26,6 | 26,6 | |
| | | 62,2 | | | | | 83,8 | 28,5 | 62,62 | 62,6 | 62,2 | 62,2 | 62,2 | |
| (c) Pollisocianato (g) | b-2 | | 75,0 | 58,3 | 33,3 | 16,7 | | | | | | | | |
| | c-1 | 13,4 | 15,0 | 11,7 | 6,7 | 3,3 | 4,1 | 27,8 | 13,4 | | 13,4 | 13,4 | 13,4 | |
| | c-2 | | | | | | | | | 13,2 | | | | |
| (d) Partículas de sílice (g) | d-1 | 60,0 | 10,0 | 30,0 | 60,0 | 80,0 | 60,0 | 60,0 | 60,0 | 60,0 | 60,0 | 60,0 | 60,0 | |
| | | 140,0 | 23,3 | 70,0 | 140,0 | 186,7 | 140,0 | 140,0 | 140,0 | 140,0 | 140,0 | 140,0 | 140,0 | |
| | d-2 | | | | | | | | 60,0 | | | | | |
| | | | | | | | | | 140,0 | | | | | |
| Contenido sólido total de (b)+(c)+(d) | | 100,0 | 100,0 | 100,0 | 100,0 | 100,0 | 100,0 | 100,0 | 100,0 | 100,0 | 100,0 | 100,0 | 100,0 | |
| Disolvente diluyente (g) | | 31,2 | 210,0 | 163,3 | 93,3 | 46,7 | 9,5 | 64,9 | 31,2 | 30,7 | 31,2 | 31,2 | 31,2 | |
| Subtotal (g) | | 333,3 | 333,3 | 333,3 | 333,3 | 333,3 | 333,3 | 333,3 | 333,3 | 333,3 | 333,3 | 333,3 | 333,3 | |
| (1) OH (mmol) de Polirol (b) | | 66,5 | 74,8 | 58,2 | 33,3 | 16,6 | 89,6 | 30,4 | 66,5 | 67,0 | 66,5 | 66,5 | 66,5 | |
| (2) NCO (mmol) de Pollisocianato | | 73,1 | 82,3 | 64,0 | 36,6 | 18,3 | 22,4 | 152,2 | 73,1 | 73,7 | 73,1 | 73,1 | 73,1 | |
| (2)/(1) | | 1,1 | 1,1 | 1,1 | 1,1 | 1,1 | 0,3 | 5,0 | 1,1 | 1,1 | 1,1 | 1,1 | 1,1 | |
| (a) Catalizador (g) | | 0,33 | 0,17 | 0,18 | 0,33 | 0,47 | 0,33 | 0,33 | 0,13 | 0,99 | 0,00 | 0,00 | 0,33 | |
| Contenido sólido de (a)/Contenido sólido de (d) (% en peso) | | 0,56 | 1,65 | 0,58 | 0,56 | 0,58 | 0,55 | 0,56 | 0,22 | 1,65 | 0,00 | 0,00 | 0,56 | |
| Total (g) de (a) a (d) + Diluyente disolvente | | 333,7 | 333,5 | 333,5 | 333,7 | 333,8 | 333,7 | 333,7 | 333,5 | 334,3 | 333,3 | 333,3 | 333,7 | |

[Tabla 2]

| | Catalizador | Fórmula de composición | Solubilidad de catalizador | Condiciones de calentamiento | Tasa de consumo del grupo NCO | Actividad catalítica | Período de aplicación |
|-----------------------|-------------------------------------|------------------------|----------------------------|------------------------------|-------------------------------|----------------------|-----------------------|
| Ejemplo 1 | Benzoato de litio | C6H5COOLi | A | A | 91,7 % | A | A |
| Ejemplo 2 | Acetato de sodio | CH3COONa | A | A | 99,7 % | A | A |
| Ejemplo 3 | Octoato de sodio | C7H15COONa | A | A | 98,2 % | A | A |
| Ejemplo 4 | Laurato de sodio | C11H23COONa | A | A | 88,1 % | A | A |
| Ejemplo 5 | Oleato de potasio | C17H33COOK | A | A | 83,7 % | A | A |
| Ejemplo 6 | Acetato de rubidio | CH3COORb | A | A | 96,8 % | A | A |
| Ejemplo 7 | Acetato de cesio | CH3COOCs | A | A | 84,7 % | A | A |
| Ejemplo 8 | Tetrahidrato de acetato de magnesio | Mg(CH3COO)2·4H2O | A | A | 71,4 % | B | A |
| Ejemplo 9 | Octoato de calcio | Ca(C7H15COO)2 | B | A | 58,0 % | B | A |
| Ejemplo 10 | | | | B | 87,0 % | | A |
| Ejemplo 11 | Octoato de estroncio | Sr(C7H15COO)2 | B | A | 61,6 % | B | A |
| Ejemplo 12 | | | | B | 87,7 % | | A |
| Ejemplo 13 | Oleato de bario | Ba(C17H33COO)2 | A | A | 75,4 % | B | A |
| Ejemplo 14 | Octoato de manganeso (II) | Mn(C7H15COO)2 | A | A | 88,5 % | A | C |
| Ejemplo 15 | Laurato de Hierro (III) | Fe(C11H23COO)3 | A | A | 89,2 % | A | B |
| Ejemplo 16 | Oleato de cobalto (II) | Co(C17H33COO)2 | A | A | 97,7 % | A | C |
| Ejemplo 17 | Oleato de níquel (II) | Ni(C17H33COO)2 | A | A | 90,3 % | A | C |
| Ejemplo 18 | Laurato de cobre (II) | Cu(C11H23COO)2 | A | A | 98,8 % | A | C |
| Ejemplo 19 | Oleato de cinc (II) | Zn(C17H33COO)2 | A | A | 88,9 % | A | C |
| Ejemplo 20 | Oleato de plomo (II) | Pb(C17H33COO)2 | A | A | 99,0 % | A | C |
| Ejemplo 21 | Acetato de sodio | CH3COONa | A | A | 90,1 % | A | A |
| Ejemplo 22 | | | | | 99,1 % | | |
| Ejemplo 23 | | | | | 95,2 % | | |
| Ejemplo 24 | | | | | 83,2 % | | |
| Ejemplo 25 | | | | | 99,7 % | | |
| Ejemplo 26 | | | | | 98,3 % | | |
| Ejemplo 27 | | | | | 98,3 % | | |
| Ejemplo 28 | | | | | 99,7 % | | |
| Ejemplo Comparativo 1 | Ninguno | - | - | A | 8,6 % | - | A |
| Ejemplo Comparativo 2 | | | | B | 12,9 % | | |
| Ejemplo Comparativo 3 | Laurato de aluminio (III) | Al(C11H23COO)3 | B | A | 14,2 % | C | A |
| Ejemplo Comparativo 4 | | | | B | 52,9 % | | |

(continuación)

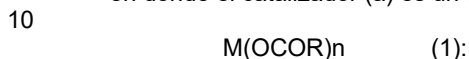
| | Catalizador | Fórmula de composición | Solubilidad de catalizador | Condiciones de calentamiento | Tasa de consumo del grupo NCO | Actividad catalítica | Período de aplicación |
|------------------------|-------------------------------|---|----------------------------|------------------------------|-------------------------------|----------------------|-----------------------|
| Ejemplo Comparativo 5 | Oleato de aluminio (III) | Al(C ₁₇ H ₃₃ COO) ₃ | B | A | 25,0 % | C | A |
| Ejemplo Comparativo 6 | | | | B | 42,6 % | | |
| Ejemplo Comparativo 7 | Octoato de itrio (III) | Y(C ₇ H ₁₅ COO) ₃ | A | A | 43,7 % | C | A |
| Ejemplo Comparativo 8 | | | | B | 75,5 % | | |
| Ejemplo Comparativo 9 | Octoato de circonio (IV) | Zr(C ₇ H ₁₅ COO) ₄ | A | A | 27,1 % | C | A |
| Ejemplo Comparativo 10 | | | | B | 58,6 % | | |
| Ejemplo Comparativo 11 | Laurato de circonio (IV) | Zr(C ₁₁ H ₂₃ COO) ₂₀ | B | A | 17,7 % | C | A |
| Ejemplo Comparativo 12 | | | | B | 57,1 % | | |
| Ejemplo Comparativo 13 | Octilato de estaño (II) | Sn(C ₇ H ₁₅ COO) ₂ | B | A | 27,4 % | C | C |
| Ejemplo Comparativo 14 | | | | B | 77,4 % | | |
| Ejemplo Comparativo 15 | Laurato de estaño (II) | Sn (C ₁₁ H ₂₃ COO) ₄ | A | A | 29,6 % | C | A |
| Ejemplo Comparativo 16 | | | | B | 73,5 % | | |
| Ejemplo Comparativo 17 | Dibutilestaño (IV) | (C ₄ H ₉) ₂ Sn | A | A | 42,8 % | C | A |
| Ejemplo Comparativo 18 | Dilaurato | (C ₁₁ H ₂₃ COO) ₂ | | B | 77,8 % | | |
| Ejemplo Comparativo 19 | Dimetilestaño | (CH ₃) ₂ Sn | A | A | 44,6 % | C | A |
| Ejemplo Comparativo 20 | (IV) Dilaurato | (C ₁₁ H ₂₃ COO) ₂ | | B | 79,8 % | | |
| Ejemplo Comparativo 21 | 1,4-Diazabicyclo[2.2.2]octano | N ₁ (CC ₂) CCN ₂ CC ₁ | C | - | - | - | - |

De acuerdo con los resultados de la Tabla 2, en la composición curable de uretano de cada uno de los Ejemplos, los grupos isocianato pudieron consumirse a una tasa de consumo alta en condiciones de curado: una temperatura de deformación térmica o inferior de un artículo moldeado de plástico primario; y un período de tiempo corto de varias decenas de minutos. Además, las composiciones curables de uretano que contienen un metal alcalino o un metal alcalinotérreo como catalizador tuvieron un período de aplicación más largo que el de las composiciones curables de uretano que contenían un metal de transición como catalizador. Por otro lado, en la composición curable de uretano de cada uno de los Ejemplos Comparativos, la tasa de consumo de grupos isocianato fue baja en condiciones de una temperatura baja y un período de tiempo corto y la reacción de curado no pudo progresar suficientemente.

REIVINDICACIONES

1. Una composición curable de uretano, que comprende:

- 5 un catalizador (a);
 un poliol (b) que tiene dos o más grupos hidroxilo en una molécula;
 un poliisocianato (c) que tiene dos o más grupos isocianato en una molécula; y
 partículas de sílice (d),
 en donde el catalizador (a) es un carboxilato de metal representado por una fórmula (1):



15 donde M representa Li, Na, K, Rb, Cs, Mg, Ca, Sr, Ba, Mn, Fe, Co, Ni, Cu o Zn; R representa uno cualquiera de entre un grupo hidrocarbonado saturado que tiene de 1 a 20 átomos de carbono, un grupo hidrocarbonado de cadena insaturada, un grupo hidrocarbonado alicíclico y un grupo hidrocarbonado aromático; y n representa el mismo número que la valencia de M,
 el contenido del poliol (b) es del 5 % en peso al 90 % en peso y el contenido de las partículas de sílice (d) es del 5 % en peso al 85 % en peso con respecto al peso total de los componentes (b) a (d),
 el poliisocianato (c) se añade de manera que la relación de equivalencia (NCO/OH) de los grupos isocianato del poliisocianato (c) con respecto a los grupos hidroxilo del poliol (b) sea de 0,25 a 5,0, y
 20 el contenido del catalizador (a) es del 0,1 % en peso al 2,0 % en peso con respecto al contenido de las partículas de sílice (d); en donde las partículas de sílice (d) tienen un tamaño de partícula primario de 1 nm a 500 nm.

25 2. La composición curable de uretano de acuerdo con la reivindicación 1, en donde M representa Li, Na, K, Rb o Cs.

3. La composición curable de uretano de acuerdo con la reivindicación 1, en donde R representa un grupo hidrocarbonado saturado lineal que tiene de 1 a 11 átomos de carbono, tal como un grupo metilo, un grupo heptilo o un grupo undecilo, o es un grupo hidrocarbonado de cadena insaturada incluyendo un grupo alqueno que tiene de 2 a 17 átomos de carbono.

35 4. La composición curable de uretano de acuerdo con la reivindicación 1, en donde el carboxilato de metal es una sal de metal alcalino de ácido graso saturado lineal tal como acetato de sodio, acetato de potasio, octoato de potasio, acetato de rubidio, acetato de cesio o laurato de potasio, o es una sal de metal alcalino de ácido graso de cadena insaturada tal como oleato de sodio u oleato de potasio.

40 5. La composición curable de uretano de acuerdo con la reivindicación 1, en donde el contenido del catalizador es del 0,1 % en peso al 2,0 % en peso, preferentemente del 0,2 % en peso al 1,7 % en peso, con respecto al contenido de las partículas de sílice (d).

6. La composición curable de uretano de acuerdo con la reivindicación 1, en donde el contenido del poliol (b) es del 7 % en peso al 85 % en peso y más preferentemente del 10 % en peso al 75 % en peso, con respecto al peso total de los componentes (b) a (d).

45 7. La composición curable de uretano de acuerdo con la reivindicación 1, en donde el poliisocianato (c) es un isocianato bifuncional.

50 8. La composición curable de uretano de acuerdo con la reivindicación 1, en donde la relación de equivalencia (NCO/OH) de los grupos isocianato del poliisocianato (c) con respecto a los grupos hidroxilo del poliol (b) es de 0,5 a 3,0 y más preferentemente de 0,8 a 2,0.

9. La composición curable de uretano de acuerdo con la reivindicación 1, en donde la sílice de las partículas de sílice es sílice pirógena, sílice coloidal o sílice amorfa.

55 10. La composición curable de uretano de acuerdo con la reivindicación 1, en donde el contenido de las partículas de sílice (d) es del 10 % en peso al 80 % en peso con respecto al peso total de los componentes (b) a (d).

11. Un método para formar un producto curado, comprendiendo el método la etapa de calentar una composición curable de uretano de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 10.

60 12. Un producto curado obtenido u obtenible a partir del método de la reivindicación 11.