



19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 360 751**

51 Int. Cl.:
C08G 65/00 (2006.01)
C08G 65/30 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **08802987 .1**
96 Fecha de presentación : **08.08.2008**
97 Número de publicación de la solicitud: **2176315**
97 Fecha de publicación de la solicitud: **21.04.2010**

54 Título: **Composiciones endurecibles a base de silanos con dos grupos hidrolizables.**

30 Prioridad: **10.08.2007 DE 10 2007 038 030**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
08.06.2011

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
08.06.2011

73 Titular/es: **HENKEL AG. & Co. KGaA**
Henkelstrasse 67
40589 Düsseldorf, DE

72 Inventor/es: **Zander, Lars;**
Bachon, Thomas;
Kunze, Christiane;
Klein, Johann;
Braun, Daniela;
González, Sara y
Neuhausen, Ulrich

74 Agente: **Isern Jara, Jorge**

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 endurecibles a base de silanos con dos grupos hidrolizables

Esta invención se refiere a las composiciones endurecibles que contienen silanos, a su fabricación y a su empleo en sustancias adhesivas y de sellado.

5 Se conocen sistemas poliméricos que disponen de grupos reactivos de alcoxisililo. En presencia de la humedad del aire estos polímeros terminados en alcoxisilano se condensan a temperatura ambiente, y se produce el desdoblamiento de los grupos alcoxi. Según el contenido en grupos alcoxisililo y su estructura se forman principalmente polímeros de cadena larga (termoplastos), estructuras tridimensionales de grandes mallas (elastómeros) o bien sistemas altamente reticulados (duroplastos).

10 Los polímeros presentan en general una estructura base orgánica que lleva en los extremos los grupos alcoxisililos. La estructura base orgánica puede consistir, por ejemplo, en poliuretanos, poliésteres, poliéteres, etc.

15 Para una adherencia elástica se necesitan sustancias adhesivas, que por un lado presenten grandes resistencias, pero por otro lado sean suficientemente elásticas para poder mantener la unión adhesiva durante largo tiempo. Si la resistencia de la sustancia adhesiva aumenta se produce una reducción de las propiedades elásticas. Con ello se consigue una resistencia mayor al aumentar la densidad de reticulación, que va acompañada de una reducción de la elasticidad. Esta se puede recuperar al añadir plastificantes. En general proporciones grandes refuerzan la migración del plastificante y dañan en definitiva la resistencia de la unión adhesiva, lo que no se desea.

20 Los polímeros terminados en grupos alcoxisilano que se emplean en general conforme a la tecnología actual suelen tener grupos γ -alcoxisililo, es decir, grupos alcoxisililo que están enlazados a un polímero de base a través de un grupo propileno y un grupo de enlace. Estos aglutinantes se emplean frecuentemente como sustitutos de los poliuretanos terminados en NCO y presentan claras ventajas toxicológicas ya que no contienen isocianatos.

25 Un desarrollo menor son los aglutinantes que se endurecen por los mencionados compuestos dimetoxi a base de α -silanos. Entre ellos se encuentran los polímeros terminados en alcoxisilano, los cuales presentan una unidad de metileno entre un grupo de enlace que acopla el polímero con la función sililo y el grupo de dimetoxialquilosililo. Estos sistemas presentan en general buenas elasticidades, tienen tiempos de vida muy cortos. La EP 1 363 960 B1 describe, por ejemplo, mezclas espumables libres de isocianatos que se endurecen rápidamente con prepolímeros terminados en α -isocianatosilano, que se caracterizan por una velocidad de endurecimiento elevada.

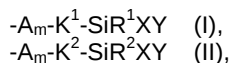
30 La EP 1 396 513 B1 hace referencia a sistemas de mezclas basados en prepolímeros de polioxialquilenos, que tienen en un extremo grupos trialcóxisililo y en el otro, grupos mono o dialcoxisililo. Además se han descrito mezclas de dos prepolímeros de polioxialquilenos, donde uno tiene grupos trialcóxisililo y el otro, grupos di- o monoalcóxisililo. Estos se fabrican por una hidrosililación, que precisa largos tiempos de reacción y no transcurre por completo en lo que se refiere a los grupos finales del prepolímero, de manera que los sistemas así fabricados presentan una adherencia residual algo perjudicial.

35 Se requieren además composiciones sin isocianato para la fabricación de espumas 1K ó 2K, sustancias adhesivas y herméticas, que presenten un tiempo de endurecimiento aceptable y tras el endurecimiento tengan una elasticidad y ductilidad buenas. Además existe el deseo de lograr una eficaz vía de síntesis, y compuestos que no presenten adherencia residual.

40 El cometido de la presente invención es por tanto disponer de compuestos reticulables sin isocianato que tengan una elevada elasticidad y una buena resistencia. Además se desea un periodo de endurecimiento apropiado para el usuario.

45 Sorprendentemente se ha averiguado que los compuestos reticulantes de silano presentan una ductilidad, elasticidad especialmente buenas y una buena resistencia de la unión adhesiva en los tiempos medidos, cuando estos están compuestos por dos grupos distintos de dialcoxisilileno o bien dos grupos distintos de sililo, que contienen dos grupos hidrolizables, de manera que los grupos de sililo se diferencian básicamente en los puentes hidrocarbonados alifáticos entre los grupos de sililo y los grupos de enlace a la estructura polimérica.

50 El objetivo de la invención es una composición endurecible, compuesta por
55 a) un polímero P con al menos dos grupos finales de las fórmulas siguientes (I) y (II)



60 y/o

b) dos polímeros P_1 y P_2 , de manera que el polímero P_1 presenta grupos finales de la fórmula siguiente (I)
 $-A_m-K^1-SiR^1XY$ (I),

c) y el polímero P_2 grupos finales de la fórmula siguiente (II)
 $-A_m-K^2-SiR^2XY$ (II),

donde,

A un grupo de enlace bivalente se elige entre un grupo amida, carbonato, urea, imino, carboxi, carbonato, tio-, mercapto- o sulfonato o bien un átomo de oxígeno,

K^1 y K^2 , independientemente uno del otro, equivale a un grupo hidrocarbonado alifático bivalente, que presenta una cadena principal de 1 hasta 6 átomos de carbono, donde los grupos hidrocarbonados K^1 y K^2 son distintos,

X, Y independientemente uno de otro, son un grupo hidroxilo o bien un grupo hidrolizable,

R^1 , R^2 independientemente uno de otro, equivalen a un radical hidrocarbonado con 1 hasta 20 átomos de C, y m tiene el valor de 0 ó 1.

Las composiciones endurecibles conforme a la invención presentan unas características especialmente preferidas, en particular, una elasticidad elevada, buena ductilidad y resistencia, como la no alcanzada hasta el momento por aglutinantes sin isocianatos conocidos similares, para periodos de endurecimiento moderados, que permiten una buena maniobrabilidad.

Por una composición endurecible se entiende una sustancia o una mezcla de varias sustancias que se endurece por acciones químicas o físicas. Estas acciones químicas o físicas pueden consistir en el aporte de energía en forma de calor, luz o bien otro tipo de radiación electromagnética, pero también por el simple contacto con la humedad del aire, agua o bien un componente reactivo.

Los polímeros P, P_1 y P_2 presentan una estructura polimérica con al menos dos grupos terminales (I) y/o (II). Cada grupo terminal (I), (II) engloba un grupo de enlace bivalente. Por grupo de enlace bivalente A se entiende un grupo químico bivalente, que acopla el andamiaje polimérico de los polímeros P, P_1 y P_2 con el grupo hidrocarbonado K^1 , K^2 de los grupos finales (I), (II).

El grupo de enlace bivalente A también puede intervenir en la síntesis de los polímeros P, P_1 y P_2 , por ejemplo, como grupo uretano a través de la reacción de un poliéter funcionalizado con grupos hidroxilo con un dialcoxisilano de isocianato. El grupo de enlace bivalente se puede diferenciar o no de las características estructurales que aparecen en el andamiaje polimérico establecido. Esto ocurre cuando es idéntico a los puntos de ligadura de las unidades de repetición del andamiaje polimérico.

En los casos en los cuales el grupo de enlace bivalente A se distingue de los grupos funcionales ya existentes de la estructura polimérica de P, P_1 y P_2 , entonces el valor m es 1. Si el grupo de enlace bivalente A no se diferencia de los grupos funcionales de la estructura polimérica, entonces m equivale a 0.

K^1 , K^2 son grupos de hidrocarburos alifáticos bivalentes. Se entiende por ello un grupo alquileo saturado o insaturado, ramificado o no ramificado, con una cadena principal de 1 hasta 6 átomos de carbono, preferiblemente, el metileno, etileno o propileno. Si K^1 ó K^2 se presenta ramificado, entonces la cadena principal se ramifica solamente en uno de los átomos de carbono. K^1 y K^2 son diferentes.

Los radicales R^1 , R^2 son, respectivamente, independientes uno de otro y corresponden a un radical hidrocarbonado lineal o ramificado, saturado o insaturado, con 1 hasta 20 átomos de C, un radical cicloalquilo saturado o insaturado con 4 hasta 20 átomos de C o un radical arilo con 6 hasta 18 átomos de C. Aquí los radicales R^1 del grupo terminal (I) y los radicales R^2 del grupo terminal (II) son iguales o distintos. Esto también es posible cuando los grupos terminales (I) y (II) son grupos finales del mismo polímero. Preferiblemente R^1 , R^2 equivalen a un radical hidrocarbonado con 1 hasta 10 átomos hidrocarbonados, donde este presenta una estructura saturada de cadena lineal.

Conforme a una configuración preferida de la composición según la invención K^2 presenta una cadena principal más larga que K^1 en al menos un átomo de carbono.

Las cadenas de carbonos alifáticas, en particular con enlaces simples, poseen una estructura muy móvil, a la que se atribuyen las propiedades elásticas de las composiciones conforme a la invención. Ya en los extremos reactivos de los polímeros con grupos silano se prefiere especialmente el empleo de polímeros con distintos grupos terminales, que se distinguen además por la longitud de la cadena de carbonos a lo largo de la cadena principal en el radical K^1 , K^2 . De este modo puede variar enormemente la velocidad de endurecimiento y la ductilidad de la composición.

Según otra configuración preferida de la composición conforme a la invención K^1 corresponde a $-CH_2-$. Dichos compuestos presentan una reactividad elevada de los grupos sililo, lo que conduce al acortamiento de los tiempos de reacción y endurecimiento.

- 5 Según otra configuración preferida de la composición conforme a la invención K^2 corresponde a $-(CH_2)_3$. Para K^2 se elige un grupo propileno, de manera que estos compuestos tienen una flexibilidad especialmente elevada. Esta propiedad se atribuye a la cadena de carbonos más larga entre el grupo de enlace bivalente A y el grupo sililo, puesto que los grupos de metileno en general son flexibles y desplazables.
- 10 K^1 equivale preferiblemente a grupos de metileno y K^2 a grupos de propileno. Así se pueden preparar composiciones conforme a la invención, que ofrezcan una proporción ponderada deseada de buena reactividad, es decir, una velocidad de reticulación y un tiempo de elaboración determinado y sean resistentes, flexibles y muy elásticos como compuesto adhesivo.
- 15 Se prefieren especialmente las composiciones conforme a la invención, en las cuales K^1 equivale a un grupo metileno y K^2 a un grupo propileno y estos se presentan como componentes de los grupos finales (I) y (II) en un mismo polímero P. Dichos polímeros son altamente elásticos y extensibles y presentan además buenas resistencias, módulos bajos y definidos tiempos de endurecimiento y enlace.
- 20 Se prefieren en particular las composiciones conforme a la invención, que en total al menos contienen tres polímeros funcionalizados distintos, es decir un polímero P, que presenta dos grupos terminales (I) y (II) distintos, otro polímero P_1 , que presenta el grupo terminal (I) y un tercer polímero P_2 el grupo terminal (II).
- 25 Dichas composiciones presentan una elasticidad incluso mayor y al mismo tiempo una resistencia aceptable. Los valores que se alcanzan con dicha composición para la elasticidad y resistencia al desgarre son claramente superiores a los obtenidos para mezclas de los componentes individuales P_1 y P_2 .
- 30 Según otra configuración preferida de la composición conforme a la invención, X e Y equivalen respectivamente a un grupo hidrolizable que se elige de $-Cl$, $-O-C(=O)R^3$, $-OR^3$, donde R^3 es un radical hidrocarbonado con 1 hasta 20 átomos de C.
- 35 Se eligen preferiblemente como grupos alcoxi X o Y, el $-OR^3$. Esto es lo preferido ya que en el endurecimiento de dichas composiciones no se liberan sustancias que estimulan las mucosas. Los alcoholes formados son impensables en las cantidades liberadas y se diluyen. Por tanto dichas composiciones son adecuadas en particular para el sector del trabajador doméstico. X e Y pueden equivaler a grupos funcionales iguales o distintos.
- 40 Según otra configuración preferida R^3 corresponde a $-CH_3$ o bien $-C_2H_5$. Los compuestos con grupos alcóxilisilo presentan según la naturaleza de los radicales R^3 distintas reactividades en las reacciones químicas. Por lo que dentro de los grupos alcoxi el grupo metoxi presenta la reactividad máxima, los radicales alifáticos superiores como el etoxi y los radicales cíclicos o ramificados como el ciclohexilo presentan una reactividad claramente inferior del grupo alcóxilisilo terminal.
- 45 Los grupos con carga electronegativa elevada como, por ejemplo, un grupo cloruro o un grupo aciloxi aportan una reactividad al grupo sililo superior a la aportada por grupos electronegativos como los grupos alcoxi. Pero en el endurecimiento liberan sustancias estimulantes y que son incómodas. En las aplicaciones donde se acepta la liberación de este tipo de sustancias, se pueden fabricar sistemas que se endurecen rápidamente con ayuda de los grupos cloruro o aciloxi. Con ayuda de estos sustituyentes la velocidad de reacción de los polímeros con cadenas largas de hidrocarburos aumenta. De este modo, se pueden manejar la elasticidad y la velocidad de reacción de los compuestos.
- 50 X e Y se eligen preferiblemente de manera que los radicales X e Y son diferentes para el mismo grupo de alcóxilisilo. Se prefiere que X sea el grupo metoxi e Y el grupo etoxi. Mediante esta elección se puede ajustar en particular la reactividad deseada de los grupos sililo terminales, en el caso de que los grupos sililo que llevan grupos metoxi puros sean considerados como demasiado reactivos para la aplicación prevista y los grupos sililo que llevan grupos etoxi sean considerados demasiado inertes.
- 55 Conforme a otra configuración preferida de la composición conforme a la invención los R^1 y R^2 , independientemente uno de otro, corresponden a $-CH_3$ o $-C_2H_5$. Se ha demostrado que se eligen preferiblemente los grupos metilo o etilo para R^1 y R^2 , puesto que los radicales más largos y en particular más ramificados disminuyen intensamente la velocidad de endurecimiento de los compuestos conforme a la invención. También es posible elegir radicales insaturados R^1 , R^2 , para reticular las composiciones, por ejemplo, mediante un segundo mecanismo, como la irradiación.
- 60 Según otra configuración preferida de la composición conforme a la invención
- a) X e Y y/o
 - b) R^1 y R^2 iguales.

Si tanto X como Y o bien R^1 y R^2 son iguales, la síntesis de los polímeros P, P_1 , P_2 se simplifica. Si tanto X como Y y R^1 y R^2 son iguales, los grupos finales (I) y (II) se diferenciarán solamente en la configuración de los grupos de hidrocarburos bivalentes K^1 o K^2 , de manera que la síntesis de P, P_1 y P_2 se vuelve a simplificar. Además, dichas composiciones conforme a la invención pueden ser manipuladas para lograr productos más homogéneos.

5

En las composiciones conforme a la invención el grupo de enlace A bivalente equivale a una amida, carbamato, urea, imino, carboxi, carbonato, tio, mercapto o sulfonato o bien a un átomo de oxígeno, y se prefiere que sea un grupo uretano. Estos grupos de enlace bivalentes se pueden configurar, por ejemplo, en la fabricación de los polímeros P, P_1 , P_2 mediante la reacción de un polímero estructural con compuestos reactivos que lleven grupos terminales (I), (II). Por tanto, las composiciones conforme a la invención presentan preferiblemente grupos uretano como grupos de enlace bivalentes ya que en la fabricación de la composición conforme a la invención se emplea preferiblemente una estructura polimérica con grupos hidroxilo terminales y compuestos que llevan isocianatosilanos como grupos terminales reactivos.

10

15

Según otra configuración preferida de la composición conforme a la invención los polímeros P, P_1 , P_2 presentan una estructura que se elige de las resinas alquídicas, los (met) acrilatos y las (met) acrilamidas así como de sus sales, resinas fenólicas, polialquilenos, poliamidas, policarbonatos, polioles, poliéteres, poliésteres, poliuretanos, polímeros de vinilo, siloxanos así como copolímeros compuestos por al menos dos de las clases de polímeros mencionadas.

20

Se prefieren especialmente los polioles, en particular el óxido de polietileno y/o el óxido de polipropileno.

25

Los polioles que contienen poliéter como estructura polimérica no solamente tienen una estructura elástica y flexible en los grupos terminales, sino que también en la espina dorsal polimérica. Por tanto se pueden fabricar compuestos, que de nuevo presenten unas propiedades elásticas mejoradas. Los poliéteres no solamente son flexibles en su estructura base, sino que al mismo tiempo son resistentes. Así los poliéteres de agua y bacterias, contrariamente a por ejemplo los poliésteres, no se descomponen o son atacados. Por ello se emplean preferiblemente los óxidos de polietileno y/o óxidos de polipropileno.

30

Conforme a otra configuración especialmente preferida de la composición conforme a la invención, el peso molecular M_n del andamiaje o estructura polimérica se sitúa entre 3000 y 50000 g/mol. Otros márgenes de peso molecular especialmente preferidos son de 5000 hasta 25000 g/mol, en particular de 8000 hasta 19000 g/mol.

35

Estos pesos moleculares son especialmente preferidos puesto que los compuestos con estos pesos moleculares presentan viscosidades que permiten un manejo fácil.

40

Se prefieren en particular los polioxialquilenos, especialmente los óxidos de polietileno o polipropileno, que tienen una polidispersidad PD inferior a 2, preferiblemente inferior a 1,5.

45

Por el peso molecular M_n se entiende el peso molecular numérico medio del polímero. Este, así como el peso molecular medio en peso M_w , se determina mediante cromatografía de permeación en gel (GPC, también: SEC). Este método es conocido por el experto. La polidispersidad se deduce de los pesos moleculares medios M_w y M_n . Se calcula como $PD = M_w/M_n$.

50

Las propiedades viscoelásticas especialmente preferidas se pueden conseguir cuando se emplean como estructuras poliméricas los polímeros de polioxialquileno que poseen una distribución estrecha de la masa molar y por tanto una polidispersidad baja. Por ejemplo, éstas se pueden fabricar mediante la llamada catálisis de doble metal-cianuro (DMC). Estos polímeros de polioxialquileno se caracterizan por una distribución de la masa molar especialmente estrecha, por una masa molar media elevada y por un número muy bajo de dobles enlaces en los extremos de las cadenas poliméricas. Dichos polímeros de polioxialquileno tienen una polidispersidad $PD(M_w/M_n)$ de 1,7, como máximo.

55

Las estructuras orgánicas especialmente preferidas son, por ejemplo, los poliéteres con una polidispersidad de aproximadamente 1,01 hasta 1,3, en particular de 1,05 hasta 1,18, por ejemplo de 1,08 hasta 1,11 o bien de 1,12 hasta 1,14. En una configuración preferida de la invención estos poliéteres presentan un peso molecular medio (M_n) de 5000 hasta 30000, en particular de 6000 hasta 25000. Se prefieren los poliéteres con pesos moleculares medios de 10000 hasta 22000, en particular con pesos moleculares medios de 12000 a 18000.

60

También se puede proponer el empleo de polímeros con un peso molecular elevado. Si la viscosidad del compuesto conforme a la invención es superior a la deseada debido a un peso molecular alto o a unas fuerzas de enlace internas fuertes, la viscosidad de trabajo se puede ajustar añadiendo diluidores reactivos o bien plastificantes, y de este modo fabricar un preparado que presente las propiedades deseadas.

Conforme a la invención se pueden emplear mezclas de varios polímeros con distintos pesos moleculares M_n en lugar de polímeros puros. En este caso, las configuraciones para la polidispersidad y el peso molecular M_n se en-

tenderán de manera que preferiblemente cada polímero de la mezcla presente una polidispersidad en un campo preferido, de manera que los campos de pesos moleculares preferidos se refieran al valor averiguado durante toda la mezcla de los polímeros empleados.

5 Otro objetivo de la presente invención es un método para la fabricación de una composición endurecible, en el cual

- a) un polímero P' con una estructura polimérica con al menos dos grupos funcionales terminales C y
- b) dos compuestos con grupos D funcionales reactivos frente a C de las fórmulas generales (III) y (IV),

$$\text{D-K}^1\text{-SiR}^1\text{XY} \quad (\text{III}) \qquad \text{D-K}^2\text{-SiR}^2\text{XY} \quad (\text{IV}),$$

reaccionan unos con otros,

10 de manera que se añaden las sustancias (III) y (IV) al mismo tiempo o bien primero el compuesto (IV) y luego el compuesto (III) en un intervalo de tiempo de 5-15 minutos, al polímero P', donde C y D se eligen de los grupos

- -OH, NHR^4 , -NH_2 , -Cl, -Br, -SH y
- 15 - -NCO, -NCS, -C(=O)Cl , -C(=O)OR^5

y C y D no pertenecen al mismo grupo,

K^1 , K^2 independientemente uno de otro, equivale a un grupo hidrocarbonado alifático bivalente, que presenta una cadena principal de 1 a 6 átomos de carbono, donde los grupos hidrocarbonados K^1 , K^2 son distintos,

20 X, Y independientemente uno de otro corresponden a un grupo hidroxilo o a un grupo hidrolizable,

R^1 , R^2 , R^4 , R^5 son independientes uno de otro y equivalen a un radical hidrocarbonado con 1 hasta 20 átomos de C.

25 Para la fabricación de los polímeros P' y P'' son en principio adecuados todos los polímeros que tienen al menos dos grupos C funcionales terminales. Se trata preferiblemente de resinas alquídicas, acrilatos y metacrilatos, acrilamidas y metacrilamidas, resinas fenólicas, polialquilenos, poliamidas, policarbonatos, polioles, poliéteres, poliésteres, ésteres de poliéter, poliuretanos, polímeros de vinilo, siloxanos así como copolímeros de al menos dos de las clases de polímeros mencionadas. Son apropiados todos los polímeros que han sido descritos antes como engranaje polimérico del polímero P, P_1 ó P_2 .

30 Se emplean preferiblemente polioxilquilenos, es decir poliéteres, puesto que estos incluso en su estructura base son flexibles y al mismo tiempo resistentes. Así los poliéteres de agua y bacterias, contrariamente a por ejemplo los poliésteres, no se descomponen o son atacados. Por ello se emplean preferiblemente los óxidos de polietileno y/o óxidos de polipropileno, que tienen una polidispersidad PD inferior a 2, preferiblemente inferior a 1,5.

35 Los grupos terminales C pueden derivar de, por ejemplo, la unidad de repetición del polímero básico elegido, es decir pueden ser grupos funcionales del monómero que forma parte del polímero P', P'', o presentarse como otros grupos funcionales. Todos los grupos funcionales que son capaces de formar un enlace pueden ser adecuados como grupos C.

40 Como otros componentes se emplean dos compuestos (III) y (IV) en el método conforme a la invención, que disponen de grupos D reactivos con C. Se presentan como grupos D todos los grupos funcionales que pueden estar acoplados con los grupos funcionales C del polímero P' ó P''.

45 Se eligen preferiblemente los grupos funcionales C y D respectivamente, de uno de los dos grupos siguientes, donde los grupos funcionales C y D no han sido extraídos del mismo grupo en el método conforme a la invención.

- Grupo I: hidroxilo (-OH); amino (- NH_2); amino secundario (-NHR); grupos halógeno, como por ejemplo cloruro (-Cl) o bromuro (-Br); sulfanilo (-SH);
- 50 - Grupo II: Isocianato (-NCO), también: isocianato-, isotiocianato (-NCS), acilcloro (- C(=O)Cl), éster (- C(=O)OR); ácido sulfónico (- SO_3H); cloruro de ácido sulfónico (- SO_3Cl); grupos etilénicamente insaturados.

Por ello se ha de realizar una elección apropiada par que los grupos C y D puedan reaccionar uno con otro.

55 Así, por ejemplo, sirven para reaccionar con un polímero P' o P'', cuyos grupos funcionales C sean grupos halógeno, hidroxilo, amino o sulfanilo, en particular los compuestos (III), (IV) con grupos D elegidos entre los grupos de acilcloro, isocianato, tioisocianato y grupos éster, preferiblemente los grupos isocianato.

Asimismo es previsible que los grupos C se elijan de entre los grupos acilcloro, isocianato, tioisocianato y éster y los grupos D de entre los grupos sulfanilo, amino, hidroxilo o halógeno.

60 Cuando como grupo D se elige un grupo NCO, se pueden emplear preferiblemente los isocianatosilanos siguientes: isocianato de metildimetoxisililmetilo, isocianato de etildimetoxisililmetilo, isocianato de metildietoxisililmetilo, isocianato de etildietoxisililmetilo, isocianato de metildimetoxisililetilo, isocianato de etildimetoxisililetilo, isocianato de metildietoxisililmetilo, isocianato de etildietoxisililmetilo, isocianato de metildimetoxisililpropilo, isocianato de etildimetoxisililpropilo, isocianato de metildietoxisililpropilo, isocianato de metildimetoxisililbuti-

lo, isocianato de etildimetoxisililbutilo, isocianato de metildietoxisililbutilo, isocianato de etildietoxisililbutilo, isocianato de dietiletoxisililbutilo, isocianato de etildietoxibutilo, isocianato de metildimetoxisililpentilo, isocianato de etildimetoxisililpentilo, isocianato de metildietoxisililpentilo, isocianato de etildietoxisililpentilo, isocianato de metildimetoxisililhexilo, isocianato de etildimetoxisililhexilo, isocianato de metildietoxisililhexilo, isocianato de etildietoxisililhexilo.

5 Se prefieren especialmente los isocianatos de metildimetoxisililmetilo, isocianato de metildietoxisililmetilo, isocianato de metildimetoxisililpropilo, isocianato de etildimetoxisililpropilo,

10 En las reacciones en las que se han elegido grupos de isocianato como grupos D, intervienen preferiblemente los polioles y las poliaminas, en particular el polipropilenglicol y el polietilenglicol.

Los métodos conforme a la invención para fabricar un compuesto conforme a la invención tienen dos variantes.

15 En un primer método, un polímero P' con al menos dos grupos C funcionales reacciona con dos compuestos que presentan grupos D reactivos frente a C. Para ello el polímero P' y los dos compuestos con las fórmulas generales (III) y (IV) se añaden al mismo tiempo, y si fuera preciso se añaden catalizadores, disolvente y otros aditivos y se agita. Por lo que la reacción puede llevarse a cabo sin coste alguno en un proceso de un componente.

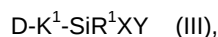
20 Alternativamente a ello se puede tener un polímero P' y si fuera preciso catalizadores, disolvente y otros aditivos y en una primera etapa añadir agitando el compuesto (IV) poco tiempo después del compuesto (III) durante la reacción. Esta forma de proceder se puede elegir preferiblemente cuando se pretenden conseguir unas condiciones de reacción determinadas. Por ejemplo, si se fabrican un polímero P con los grupos terminales (I) y (II), tal como se describe en la reivindicación principal, y el compuesto (III) se caracteriza por una reactividad considerablemente superior a la del compuesto (IV), de este modo se puede lograr una reacción equilibrada de los compuestos (III) y (IV) con el polímero P', entendiéndose por equilibrada, que el número de grupos terminales (I) y (II) debe ser el mismo tras la reacción en el polímero P considerado. Este método también se puede llevar a cabo como método de reacción de un componente.

25 Si se añaden los compuestos (III) y (IV) en un intervalo de tiempo de 5-15 minutos, se entiende con ello que primero se añadirá el compuesto (IV) y después el compuesto (III).

Entre la adición de ambos compuestos transcurre un lapso de tiempo de 5 a 15 minutos.

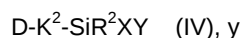
35 Otro objetivo de la presente invención es lograr un método para fabricar una composición endurecible, en el cual inicialmente

- a) un polímero P' con una estructura polimérica con al menos dos grupos funcionales terminales C reaccione con el compuesto (III)



40 y aparte de ello

- b) un polímero P'' con una estructura polimérica con al menos dos grupos funcionales C reaccione con el compuesto (IV)



- 45 c) a continuación los productos de reacción de a) y b) se mezclen, de manera que C y D se elijan de uno de los grupos

- 50 - -OH, NHR^4 , $-NH_2$, -Cl, -Br, -SH y
- -NCO, -NCS, $-C(=O)Cl$, $-C(=O)OR^5$

y C y D no pertenezcan al mismo grupo,

55 K^1 , K^2 independientemente uno de otro, equivale a un grupo hidrocarbonado alifático bivalente, que presenta una cadena principal de 1 a 6 átomos de carbono, donde los grupos hidrocarbonados K^1 , K^2 son distintos, X , Y independientemente uno de otro corresponden a un grupo hidroxilo o a un grupo hidrolizable, R^1 , R^2 , R^4 , R^5 son independientes uno de otro y equivalen a un radical hidrocarbonado con 1 hasta 20 átomos de C.

60 En este procedimiento, pueden reaccionar dos polímeros P' y P'' o bien dos cargas del mismo polímero P', con los compuestos (III) y (IV). Con ello se lleva a cabo la reacción y la elección de los componentes adecuados conforme a las siguientes configuraciones, con la diferencia de que se emplea por polímero P', P'' o bien por carga P', respectivamente, solo un compuesto (III) o (IV).

Ambas reacciones se llevan a cabo por separado. A continuación se mezclan los productos de reacción obtenidos, polímeros P_1 y P_2 .

5 De este modo los polímeros P_1 y P_2 pueden intervenir en la mezcla en partes iguales pero también distintas, pero existe preferiblemente un cociente de mezcla del polímero P_1 y P_2 , entre 2:1 y 1:2, en particular 1,5:1 y 1:1,5.

10 Para la fabricación de los polímeros P_1 y P_2 conforme a este método sirven en principio todos los polímeros P' , que al menos tengan dos grupos funcionales terminales C. Se emplean preferiblemente las resinas alquídicas, acrilatos y metacrilatos, acrilamidas y metacrilamidas, resinas fenólicas, polialquilenos, poliamidas, policarbonatos, polioles, poliéteres, poliésteres, poliuretanos, polímeros de vinilo, siloxanos así como copolímeros compuestos por al menos dos de las clases de polímeros mencionadas. Además sirven todos los polímeros que tengan como estructura polimérica los polímeros P , P_1 o P_2 .

15 Se prefieren especialmente los óxidos de polietileno o polipropileno, en particular aquellos que presentan una polidispersidad inferior a 2, preferiblemente inferior a 1,5.

20 Los grupos C terminales pueden Los grupos terminales C pueden derivar de, por ejemplo, la unidad de repetición del polímero básico elegido, es decir pueden ser grupos funcionales del monómero que forma parte del polímero P' , P'' , o presentarse como otros grupos funcionales. Todos los grupos funcionales que son capaces de formar un enlace pueden ser adecuados como grupos C.

25 Como otros componentes se emplean dos compuestos (III) y (IV) en el método conforme a la invención, que disponen de grupos D reactivos con C. Se presentan como grupos D todos los grupos funcionales que pueden estar acoplados con los grupos funcionales C del polímero P' ó P'' .

Se eligen preferiblemente los grupos funcionales C y D respectivamente, de uno de los dos grupos siguientes, donde los grupos funcionales C y D no han sido extraídos del mismo grupo en el método conforme a la invención.

- 30
- Grupo I: hidroxil (-OH); amino (-NH₂); amino secundario (-NHR); grupos halógeno, como por ejemplo cloruro (-Cl) o bromuro (-Br); sulfanilo (-SH);
 - (Grupo II: Isocianato (-NCO), también: isocianato-), isotiocianato (-NCS), acilcloro (-C(=O)Cl), ester (-C(=O)OR); ácido sulfónico (-SO₃H); cloruro de ácido sulfónico (-SO₃Cl); grupos etilénicamente insaturados.

35 Por ello se ha de realizar una elección apropiada par que los grupos C y D puedan reaccionar uno con otro. Así, por ejemplo, sirven para reaccionar con un polímero P' o P'' , cuyos grupos funcionales C sean grupos halógeno, hidroxil, amino o sulfanilo, en particular los compuestos (III), (IV) con grupos D elegidos entre los grupos de acilcloro, isocianato, tioisocianato y grupos éster, preferiblemente los grupos isocianato.

40 Asimismo es previsible que los grupos C se elijan de entre los grupos acilcloro, isocianato, tioisocianato y éster y los grupos D de entre los grupos sulfanilo, amino, hidroxil o halógeno.

45 Cuando como grupo D se elige un grupo NCO, se pueden emplear preferiblemente los isocianatosilanos siguientes: isocianato de metildimetoxisililmetilo, isocianato de etildimetoxisililmetilo, isocianato de metildietoxisililmetilo, isocianato de etildietoxisililmetilo, isocianato de metildimetoxisililetilo, isocianato de etildimetoxisililetilo, isocianato de metildietoxisililpropilo, isocianato de etildimetoxisililpropilo, isocianato de metildietoxisililpropilo, isocianato de etildietoxisililbutilo, isocianato de etildimetoxisililbutilo, isocianato de metildietoxisililbutilo, isocianato de etildietoxisililbutilo, isocianato de dietiletoxilisililbutilo, isocianato de etildietoxibutilo, isocianato de metildimetoxisililpentilo, isocianato de etildimetoxisililpentilo, isocianato de metildietoxisililpentilo, isocianato de etildietoxisililhexilo, isocianato de etildietoxisililhexilo, isocianato de etildietoxisililhexilo.

50 Se prefieren especialmente los isocianatos de metildimetoxisililmetilo, isocianato de metildietoxisililmetilo, isocianato de metildimetoxisililpropilo, isocianato de etildimetoxisililpropilo,

55 En las reacciones en las que se han elegido grupos de isocianato como grupos D, intervienen preferiblemente los polioles y las poliaminas, en particular el polipropilenglicol y el polietilenglicol.

60 Además el método conforme a la invención se puede llevar a cabo en presencia de catalizadores, Para el caso de que, por ejemplo, se presenten grupos hidroxil o amino como grupo C y grupos de isocianatos como grupos D o bien para el grupo C grupos de isocianatos y para el grupo D grupos hidroxil o amino, se pueden emplear todos los catalizadores conocidos de la síntesis del poliuretano.

Entre los que normalmente se emplean en la síntesis del poliuretano se encuentran, por ejemplo, las amidas fuertemente básicas como la 2,3-dimetil-3,4,5,6-tetrahidropirimidina, tris-(dialquilaminoalquil)-s-hexahidrotiazina, por

- ejemplo, tris-(N,N-dimetilaminopropil)-s-hexahidrotiazina o las aminas terciarias usuales, por ejemplo, la trietilamina, tributilamina, dimetilbenzilamina, N-etil-, N-metil-, N-ciclohexilmorfolina, dimetilciclohexilamina, éter dimorfolinodietílico, 2-(dimetilaminoetoxi)-etanol, 1,4-diazabicyclo(2,2,2)octano, 1-azabicyclo(3,3,0)octano, N,N,N',N'-tetrametiletildiamina, N,N,N',N'-tetrametilbutanodiamina, N,N,N',N'-tetrametilhexanodiamina-1,6, pentametildietil-lentriamina, éter tetrametildiaminoetílico, bis-(dimetilaminopropil)-urea, N,N'-dimetilpiperazina, 1,2-dimetilimidazol, di-(4,N,N-dimetilaminociclohexil)-metano y similares, así como compuestos metálicos orgánicos como el éster de ácido de titanio, los compuestos de hierro como, por ejemplo, acetilacetato de hierro (III), compuestos de estaño, por ejemplo, sales de estaño (II) de ácidos carboxílicos orgánicos, por ejemplo, acetato de estaño(II), sal de estaño (II) del ácido 2-etilhexanoico (octoato de estaño(II)), dilaurato de estaño(II) o sales de dialquilo de estaño(IV) de ácidos carboxílicos como, por ejemplo, diacetato de dibutilestaño-(IV), dilaurato de dibutilestaño-(IV), maleato de dibutilestaño-(IV) o diacetato de dibutilestaño-(IV), dilaurato de dibutilestaño (IV), maleato de dibutilestaño(IV) o diacetato de dioctilestaño (IV) o similares, así como el dimercaptido de dibutilestaño(IV) o mezclas de dos o más de los catalizadores mencionados para controlar la velocidad de endurecimiento.
- Se prefieren especialmente los catalizadores de bismuto, ya que estos requieren el acoplamiento de los grupos C y D a los grupos de uretano e isocianurato, una activación de los grupos sililo, en particular de los grupos alcóxidos y por tanto no se produce un endurecimiento prematuro.
- Como catalizadores de bismuto se pueden emplear los carboxilatos de bismuto, por ejemplo, el bismuto-(2-etilhexanoato), bismutoneodecanoato, bismuto-tetrametilheptanodionato, diacetato de bismuto(II), dilaurato de bismuto(II) o bien las sales de dialquibismuto(IV), por ejemplo, diacetato de dibutibismuto(IV), dilaurato de dibutibismuto(IV), maleato de dibutibismuto(IV) o diacetato de dioctibismuto(IV) o similares, así como el dibutibismuto-(IV)-dimercaptida o mezclas de dos o más de los catalizadores mencionados.
- Los catalizadores se pueden emplear en las cantidades convencionales, por ejemplo, en un 0,002 hasta un 5% en peso respecto a los polialcoholes.
- Según otra configuración preferida de los métodos conforme a la invención estos se llevan a cabo a una temperatura elevada, en particular en un intervalo entre 60 y 100°C, especialmente entre 75 y 85°C.
- Preferiblemente aumentando la temperatura se puede acelerar la reacción o bien si se diera el caso ponerla en marcha.
- Además la reacción se puede llevar a cabo a presión reducida, es decir en un vacío parcial. Se ajusta una presión entre 10 y 1000 Pa. Con ello se pueden formar productos secundarios en la reacción, en particular, se separan los de bajo peso molecular con un peso molecular inferior a 200 g/mol, como el agua o el amoníaco. Con ello se puede alcanzar una pureza elevada del producto de reacción P, P₁ o P₂. Además también es posible conseguir un grado de reacción elevado, es decir una eficacia elevada de la reacción.
- También es posible llevar a cabo el método conforme a la reacción a una temperatura alta y a una presión reducida. De este modo se puede acelerar la reacción y al mismo tiempo conseguir una pureza elevada del producto de reacción.
- Según otra configuración preferida del método conforme a la invención el cociente de los grupos funcionales D frente a C puede situarse entre 3:1 y 1:1.
- Se ha demostrado que los compuestos con los grupos funcionales D, que reaccionan con los grupos terminales funcionales C del polímero P' o P'', se emplean en exceso en lo que se refiere al número de grupos funcionales. De este modo se puede conseguir un grado de reacción superior respecto a los grupos C de P' o de P''. En el caso de que después de la reacción todavía estén presentes grupos funcionales D en el producto de reacción, las sustancias pueden ser eliminadas con estos grupos según procedimientos convencionales, como por ejemplo, la destilación o la extracción. Además se puede eliminar un exceso de grupos funcionales D añadiendo compuestos de bajo peso molecular, que asimismo reaccionen con los grupos D. Aquí se pueden emplear compuestos de bajo peso molecular que presenten los grupos C anteriormente descritos. Se entiende por compuesto de bajo peso molecular aquel que tiene un peso molecular inferior a 200 g/mol. Por ejemplo, se puede emplear metanol o etanol, cuando el grupo D es el NCO.
- En la reacción de los polímeros P' y P'' sus grupos terminales C reaccionan con los grupos D de los compuestos (III) o (IV), formándose grupos de enlace A bivalentes a los polímeros P, P₁, P₂. Se distingue el llamado grupo de enlace A bivalente común de las propiedades estructurales de los polímeros P₁ o P₂, que tienen grupos funcionales asimismo, por ejemplo, como componentes de las unidades de repetición.
- En los casos, en los que el grupo de enlace bivalente A es distinto de los grupos funcionales de la estructura polimérica de P, P₁ o P₂, m corresponde al valor 1.

En los casos, en los que los grupo de enlace bivalente A son distintos de los grupos funcionales de la estructura polimérica, m corresponde al valor 0. El índice m no informa sobre la existencia del grupo de enlace bivalente A, sino que sobre su diferencia respecto a la estructura del andamiaje polimérico.

- 5 Se prefiere que la relación de los grupos funcionales D respecto a los grupos C funcionales se sitúe entre 2:1 y 1,3:1. Mediante la elección de estas condiciones preferidas se puede conseguir que el exceso en compuestos con grupos funcionales D respecto a los polímeros P', P'' con grupos funcionales C en relación a los grupos D y C sea baja. Idealmente se emplea un pequeño exceso de compuestos con grupos funcionales D para que a ser posible reaccionen totalmente los grupos C terminales de los polímeros P' y P'' y así se obtengan los polímeros P, P₁ ó P₂.
- 10 Preferiblemente se emplean los compuestos con los grupos D en exceso, ya que es más sencillo eliminar del producto de reacción un compuesto de bajo peso molecular, como por ejemplo uno con grupos D, que los polímeros P' ó P'', en los cuales no todos los grupos C reaccionan.
- 15 Otro método de fabricación para fabricar los polímeros conforme a la invención P, P₁ o P₂ parte de los polímeros P' o P'' con grupos terminales C etilénicamente insaturados. En este caso el grupo D equivale a un átomo de hidrógeno del compuesto (III) ó (IV). Dichas reacciones se llevan a cabo normalmente a temperaturas se 30 hasta 150°C, preferiblemente de 60 a 120°C, en presencia de un catalizador durante varias horas. Como catalizadores sirven los compuestos de platino, rodio, cobalto, paladio o níquel. Se prefieren los catalizadores de platina como platino metal, cloruro de platino y el ácido cloroplátnico.
- 20 Otro objetivo de la presente invención en una composición endurecible que se puede fabricar según un método conforme a la invención.
- 25 Estas composiciones se caracterizan por una elevada elasticidad, flexibilidad y ductilidad para unos tiempos de enlace y endurecimiento determinados.
- Otro objetivo de la presente invención es una composición que contiene la composición endurecible conforme a la invención o bien una composición que se ha fabricado conforme a un método según la invención.
- 30 Estos preparados engloban composiciones que tienen buenas propiedades elásticas y una capacidad de recuperación mejorada. Además presentan un tiempo largo de manejo y se endurecen sin dificultad. Los preparados conforme a la invención pueden contener otras sustancias con las cuales se podrán adaptar en lo que se refiere a la finalidad deseada.
- 35 Según otra configuración preferida del preparado conforme a la invención ésta contiene además de cómo mínimo un compuesto elegido del grupo formado por plastificantes, estabilizadores, antioxidantes, catalizadores, materiales de relleno, diluidores de reactivo, desecantes, adherentes y estabilizadores UV, medios reológicos y/o disolventes.
- 40 También es imaginable que la viscosidad del material adhesivo o impermeabilizante sea demasiado alta para determinadas aplicaciones. Esto se puede resolver en general utilizando un diluyente reactivo sin llegar a migraciones de plastificante, por ejemplo, en la masa endurecida.
- 45 Preferiblemente el diluyente reactivo presenta al menos un grupo funcional que reacciona tras la aplicación, por ejemplo, con humedad o bien el oxígeno del aire. Ejemplos de este tipo de grupos son los grupos de sililo, los grupos de isocianato, los grupos insaturados vinílicos y los sistemas varias veces insaturados.
- Como diluyente reactivo se pueden emplear todos los compuestos que son miscibles con sustancia adhesiva o impermeabilizante disminuyendo la viscosidad, y disponen de al menos un grupo reactivo con el aglutinante.
- 50 La viscosidad del diluyente reactivo es preferiblemente inferior a 20.000 mPas, en especial de 0,1-6000 mPas, en particular de 1-1000 mPas (Brookfield RVT, 23°C, Spindel 7, 10 U/min).
- 55 Como diluyente reactivo se pueden emplear las sustancias siguientes: los polialquilenglicoles que reaccionan con los isocianatosilanos (por ejemplo, Synalox 100-50B, DOW), el carbamatopropiltrimetoxisilano, alquiltrimetoxisilano, alquiltriethoxisilano, metiltrimetoxisilano, metiltriethoxisilano así como el viniltrimetoxisilano (XL 10, Wacker), viniltriethoxisilano, feniltrimetoxisilano, feniltriethoxisilano, octiltrimetoxisilano, tetraetoxisilano, vinildimetoxisilano (XL 12, Wacker), viniltriethoxisilano (GF56, Wacker), viniltriacetoxisilano (GF62, Wacker), isoociltrimetoxisilano (IO trimetoxi), isoociltriethoxisilano (IO trietoxi, Wacker), carbamato de N-trimetoxisililmetil-O-metilo (XL63, Wacker), carbamato de N-dimetoxi(metil)sililmetil-O-metilo (XL65, Wacker), hexadeciltrimetoxisilano, 3-octanoiltio-1-propiltriethoxisilano e hidrolizados parciales de estos compuestos.
- 60 Además se emplean los siguientes polímeros de Kaneka Corp., como diluyentes reactivos: MS S203H, MS S203H, MS SAT 010 y MS SAX 350.

Asimismo se pueden emplear poliéteres modificados por silano, que se derivan de la reacción del isocianatosilano con los tipos Synalox.

5 Además como diluyente reactivo se pueden emplear polímeros que se fabrican a partir de una estructura orgánica mediante injertos con un vinilsilano o por reacción del poliol, poliisocianato y alcoxisilano.

Por un poliol se entiende un compuesto que puede contener en la molécula uno o varios grupos OH. Los grupos OH pueden ser tanto primarios como secundarios.

10 Entre los alcoholes alifáticos adecuados se encuentran el etilenglicol, propilenglicol y los glicoles superiores, así como otros alcoholes polifuncionales. Los polioles pueden contener además otros grupos funcionales, como por ejemplo, ésteres, carbonatos, amidas.

15 Para la fabricación de los diluyentes reactivos preferidos conforme a la invención se emplean los correspondientes componentes del poliol con al menos un isocianato difuncional. Como isocianato difuncional se utiliza cualquier isocianato con al menos dos grupos isocianato, pero en general en el ámbito de la presente invención se prefieren los compuestos con dos hasta cuatro grupos isocianato, en particular con dos grupos isocianato.

20 Preferiblemente el compuesto que se utiliza como diluyente reactivo tiene un grupo alcoxisililo, y entre los grupos alcoxisililo se prefieren los grupos di- y tri-alcoxisililos.

25 Como poliisocianatos para fabricar un diluyente reactivo sirven, por ejemplo, el diisocianato de etileno, diisocianato de 1,4-trimetileno, diisocianato de 1,4-tetrametoxibutano, diisocianato de 1,6-hexametileno (HDI), diisocianato de ciclobutano-1,3, diisocianato de ciclohexano-1,3 y -1,4, el fumarato de bis(2-isocianato-etilo), así como mezclas de dos o más de los mismos, 1-isocianato-3,3,5-trimetil-5-isocianatometilciclohexano (Diisocianato de isoforona, IPDI), diisocianato de 2,4- y 2,6-hexahidrotoluleno, diisocianato de hexahidro-1,3- o bien 1,4-fenileno, diisocianato de benzina, diisocianato de naftalin-1,5-, 1,6-diisocianato-2,2,4-trimetilhexano, 1,6-diisocianato-2,4,4-trimetilhexano, diisocianato de xilileno (XDI), diisocianato de tetrametilxilileno (TMXDI), diisocianato de 1,3- y 1,4-fenileno, diisocianato de 2,4- o 2,6-toluleno (TDI), diisocianato de 2,4'-difenilmetano, diisocianato de 2,2'-difenilmetano, o diisocianato de 4,4'-difenilmetano (MDI), o bien sus derivados cicloalquílicos total o parcialmente hidrogenados, por ejemplo, MDI(H12-MDI) totalmente hidrogenado, diisocianato de difenilmetano alquilsustituido, por ejemplo, diisocianato de mono-, di-, tri- o tetraalquildifenilmetano así como sus derivados cicloalquílicos total o parcialmente hidrolizables, 4,4'-diisocianatofenilperfluoroetano, éster del ftálico-bis-isocianato etílico, diisocianato de 1-clorometilfenil-2,4- o 2,6, diisocianato de 1-bromometilfenil-2,4- o 2,6, diisocianato de 3,3'-bisclorometiléter-4,4'-difenílico, los diisocianatos que contienen azufre, como los que se obtienen por reacción de 2 moles de diisocianato con 1 mol de tiodiglicol o sulfuro de dihidroxihexilo, los di- y triisocianatos de los ácidos grasos di- y trimeros, o bien mezclas de dos o más de los mencionados diisocianatos.

40 Asimismo se pueden emplear como poliisocianatos los isocianatos tri o polivalentes, como los que se obtienen por oligomerización de los diisocianatos, en particular, por la oligomerización de los isocianatos mencionados. Ejemplos de dichos poliisocianatos tri y polivalentes son los tri-isocianuratos de HDI o IPDI o sus mezclas o sus triisocianuratos mezclados así como los poliisocianatos de polifenilmetileno, como los que se obtienen por fosgenación de los productos de condensación de anilina-formaldehído.

45 Para reducir la viscosidad del compuesto conforme a la invención se pueden emplear además o en lugar de un diluyente reactivo, disolventes y/o plastificantes.

50 Como disolventes se emplean los hidrocarburos alifáticos o aromáticos, los hidrocarburos halogenados, alcoholes, cetonas, éteres, ésteres, alcoholes de ésteres, cetoalcoholes, cetoéteres, cetoésteres y ésteres etéreos. Preferiblemente se emplean alcoholes, puesto que aquí la estabilidad al almacenamiento aumenta. Los alcoholes C₁-C₁₀, en particular el metanol, etanol, i-propanol, alcohol isoamílico y hexanol son los preferidos.

55 El preparado conforme a la invención puede contener además plastificantes hidrófilos. Estos sirven para mejorar la absorción de la humedad y por tanto para mejorar la reactividad a temperaturas bajas. Como plastificantes son adecuados, por ejemplo, los ésteres de ácido abietínico, de ácido adípico, azelaínico, benzoico, los átomos 44C, ácidos grasos epoxidados o que llevan grupos OH de los ésteres, ésteres de ácidos grasos y grasas, éster de ácido glicólico, éster de ácido fosfórico, éster de ácido ftálico, alcoholes ramificados o lineales que contienen 1 hasta 12 átomos de C, éster de ácido propiónico, éster de ácido sebáico, éster de ácido sulfónico, éster de ácido tiobutírico, éster de ácido trimelítico, éster de ácido cítrico, así como ésteres de base de nitrocelulosa y de acetato de polivinilo, así como mezclas de dos o más de ellos. Son especialmente adecuados los ésteres asimétricos del éster monoalquílico del ácido adipínico con 2-etilhexanol (Edenol DOA, Fa. Cognis Deutschland GmbH, Düsseldorf).

60 Por ejemplo de los ésteres de ácido ftálico sirven el ftalato de dioctilo, ftalato de dibutilo, ftalato de diundecilo o ftalato de butilbencilo, y de los adipatos, el adipato de dioctilo, adipato de diisodecilo, succinato de diisodecilo, sebacato

de dibutilo o bien oleato de butilo.

Asimismo como plastificantes sirven los éteres puros o mixtos de alcoholes monofuncionales, lineales o ramificados C₄₋₁₆ o bien de mezclas de dos o más éteres distintos de dichos alcoholes, por ejemplo, éter de dioctilo (que se obtiene como Cetiol OE, Fa. Cognis Deutschland GmbH, Düsseldorf).

Además como plastificantes sirven los alcoholes de polietilenglicol, cerrados de grupos terminales. Por ejemplo, el éter de polietilen- o polipropilenglicoldi-C₁₋₄-alquiléter, en particular, el éter dimetílico o dietílico del dietilenglicol o dipropilenglicol, así como mezclas de dos o más de ellos.

Se prefieren, sin embargo los polietilenglicoles cerrados de grupos terminales como el éter dialquílico del polietilenglicol o del polipropilenglicol, donde el radical alquilo lleva uno hasta cuatro átomos de C, y en particular el éter dimetílico y dietílico del dietilenglicol y del dipropilenglicol. En particular con el dimetildietilenglicol se consigue un endurecimiento aceptable en unas condiciones no favorables (escasa humedad del aire, baja temperatura). Para otras características respecto a los plastificantes se hace referencia a la literatura de la Química Técnica.

Asimismo en el campo de la presente invención sirven como plastificantes los diuretanos, que se pueden sintetizar mediante la reacción de los dioles con grupos terminales OH con isocianatos monofuncionales, de forma que la estequiometría se elige de manera que esencialmente reaccionan todos los grupos OH libres. Si fuera preciso el isocianato en exceso se puede separar por destilación de la mezcla de reacción. Otro método para fabricar diuretanos consiste en la reacción de los alcoholes monofuncionales con diisocianatos, de manera que a ser posible reaccionen grupos NCO.

Como catalizadores para controlar la velocidad de endurecimiento de las composiciones endurecibles conforme a la invención son adecuados, por ejemplo, los compuestos orgánicos metálicos como los compuestos de hierro o estaño, en particular, los compuestos de 1,3-dicarbonilo de hierro o de estaño bivalente o cuatrivalente, los carboxilatos de estaño (II) o los dicarboxilatos de dialquilestaño (IV) o bien los correspondientes dialcoxilatos, por ejemplo, dilaurato de dibutilestaño, diacetato de dibutilestaño, diacetato de dioctilestaño, maleato de dibutilestaño, octoato de estaño(II), fenolato de estaño(II) o bien los acetatos de acetilo de estaño bi- y cuatrivalente. Además se pueden emplear también los titanatos de alquilo, los compuestos de titanio orgánicos de silicio o el tris-2-etilhexanoato de bismuto, los compuestos ácidos como el ácido fosfórico, ácido p-toluolsulfónico o el ácido ftálico, las aminas alifáticas como el butil-, hexil-, octil-, decil-, o laurilamina, las diaminas alifáticas como la etilendiamina, hexildiamina o incluso las poliaminas alifáticas como la dietilentriamina, trietilentetramina, tetraetilenpentamina, los compuestos N heterocíclicos, por ejemplo, piperidina, piperazina, aminas aromáticas como la m-fenilendiamina, etanolamina, trietilamina y otros catalizadores de endurecimiento para epóxidos.

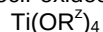
Además sirven los compuestos de estaño siguientes: Di(n-butil)estaño(IV)-di(metilmaleato), Di(n-butil)estaño(IV)-di(butilmaleato), Di(n-octil)estaño(IV)-di(metilmaleato), Di(n-octil)estaño(IV)-di(butilmaleato), Di(n-octil)estaño(IV)-di(iso-octilmaleato), Di(n-butil)estaño(IV)-sulfuro, Di(n-butil)estaño(IV)-óxido, Di(n-octil)estaño(IV)-óxido, (n-butil)₂(SCH₂COO), (n-octil)₂Sn(SCH₂COO), (n-octil)₂Sn(SCH₂CH₂ COO), (n-octil)₂Sn(SCH₂CH₂ COOCH₂CH₂OCOCH₂S), (n-butil)₂Sn(SCH₂COO-1-C₈H₁₇)₂, (n-octil)₂Sn(SCH₂COO-i-C₈H₁₇)₂, (n-butil)₂Sn(SCH₂COO-n-C₈H₁₇)₂

Organilos de estaño que forman quelatos también se pueden emplear. Por ejemplo, Di(n-butil)estaño(IV)-di(acetilacetato), Di(n-octil)estaño(IV)-di(acetilacetato), (n-octil)(n-butil)estaño(IV)-di(acetilacetato),

Como catalizadores de endurecimiento se pueden emplear además los halogenuros de boro como el fluoruro de boro, tricloruro de boro, tribromuro de boro, triioduro de boro o halogenuros de boro mezclados. Se prefieren especialmente los complejos de trifluoruro de boro como, por ejemplo, eterato de trifluoruro de boro dietílico (CAS-Nr.(109-63-7)), que se manejan más fácilmente como líquidos que los halogenuros de boro en forma de gas.

Además como catalizadores se pueden emplear preferiblemente los compuestos de titanio, aluminio y zirconio o bien mezclas de uno o varios catalizadores de uno o varios de los grupos mencionados. Estos catalizadores son adecuados como catalizadores de endurecimiento para los polímeros de alcoxisilano. Por un lado se puede evitar así el empleo de compuestos de estaño, por otro se puede mejorar una adherencia ya buena a las superficies orgánicas de mala adherencia como los acrilatos. Entre los catalizadores de titanio, aluminio y zirconio se prefieren los catalizadores de titanio puesto que con ellos se consiguen los mejores resultados en el endurecimiento.

Como catalizadores de titanio sirven los compuestos que contienen grupos hidroxilo y/o grupos alcoxi sustituidos o no sustituidos, es decir óxidos de titanio de la fórmula general



donde R^z equivale a un grupo orgánico, preferiblemente un grupo hidrocarbonado sustituido o no sustituido con 1 hasta 20 átomos de C y los 4 grupos alcoxi con -OR^z iguales o distintos. Además se pueden sustituir uno o varios de los radicales -OR^z por grupos aciloxi -OCOR^z.

Asimismo como catalizadores de titanio los más adecuados son los óxidos de titanio, en los cuales uno o más grupos alcoxi son sustituidos por halógenos.

- 5 Como catalizadores de titanio se pueden emplear por ejemplo los siguientes alcóxidos de titanio sustituidos o mezclados:

Tetrametoxititanio, tetraetoxititanio, tetraalcóxido de titanio, Tetra-n-propoxititanio, tetraisopropoxititanio, tetra-n-butoxi-titanio, Tetraisobutoxititanio, tetra-(2-butoxi)titanio, tetra(t-butoxi)titanio, Tetrapentoxititanio, tetraciclopentoxititanio, tetrahexoxititanio, Tetraciclohexoxititanio, tetrabenzoxititanio, tetraoctoxititanio, Tetrakis(2-etilhexoxi)-titanio, tetradecoxititanio, tetradodecoxititanio, Tetraestearoxititanio, tetrabutoxititanio-dímero, tetrakis(8-hidroxioceto)titano, Titandiisopropoxi-bis(2-etil-1,3-hexanodiolato), bis(2-etilhexoxi)bis(2-etil-1,3-hexanodiolato) de titanio, Tetrakis(2-cloroetoxi)titanio, Tetrakis(2-bromoetoxi)titanio, Tetrakis(2-metoxietoxi)titanio, Tetrakis(2-etoxietoxi)titanio, Butoxitri-metoxititanio, dibutoxidimetoxititanio, butoxitrietoxititanio, dibutoxidietoxititanio, butoxitriisopropoxititanio,

- 15 Dibutoxidiisopropoxititanio, tetrafenoxititanio, Tetrakis(o-clorofenoxi)titanio, Tetrakis(m-nitrofenoxi)titanio, Tetrakis(p-metilfenoxi)titanio, Tetrakis(trimetilsiloxi)titanio,

Además se pueden emplear los acilatos de titanio: triisopropoxititanio, metacrilato de triisopropoxititanio, dimetacrilato de diisopropoxititanio, trimetacrilato de isopropoxititanio, hexanoato de triisopropoxititanio, estearato de triisopropoxititanio y similares.

- 20 Como catalizadores de titanio halogenados se pueden emplear, por ejemplo, los compuestos siguientes: Cloruro de triisopropoxititanio, dicloruro de diisopropoxititanio, tricloruro de isopropoxititanio, bromuro de triisopropoxititanio, fluoruro de triisopropoxititanio, cloruro de trietoxititanio, cloruro de tributoxititanio.

- 25 Además se pueden emplear complejos de quelato de titanio: bis(etilacetoacetato) de dimetoxititanio, bis(acetilacetoacetato) de dimetoxititanio, bis(etilacetoacetato) de dietoxititanio, bis(acetilacetoacetato) de dietoxititanio, bis(etilacetoacetato) de diisopropoxititanio, bis(metilacetoacetato) de diisopropoxititanio, bis(t-butilacetoacetato) de diisopropoxititanio, bis(metil-3-oxo-4,4-dimetilhexanoato) de diisopropoxititanio, bis(etil-3-oxo-4,4,4-trifluorbutanoato) de diisopropoxititanio, bis(acetilacetonato) de diisopropoxititanio, bis(2,2,6,6-tetrametil-3,5-heptanodionato) de diisopropoxititanio, bis(etilacetoacetato) de di(n-butoxi)titanio, bis(acetilacetato) de di(n-butoxi)titanio, bis(etilacetoacetato) de diisobutoxititanio, bis(acetilacetonato) de diisobutoxititanio, bis(etilacetoacetato) de di(t-butoxi)titanio, bis(etilacetoacetato) de di(2-etilhexoxi)titanio, bis(acetilacetato) de di(2-etilhexoxi)titanio, bis(etilacetoacetato) de bis(1-metoxi-2-propoxi)titanio, bis(etilacetoacetato) de bis(3-oxo-2-butoxi)titanio, bis(etilacetoacetato) de bis(3-dietilaminopropoxi)titanio, Etilacetoacetato de triisopropoxititanio, Dietil-malonato de triisopropoxititanio, Alilacetoacetato de triisopropoxititanio, Metacriloxietilacetoacetato de triisopropoxititanio, Bis(etilacetoacetato) de 1,2-dioxietanotitanio, bis(etilacetoacetato) de 1,3-dioxipropantitanio, bis(etilacetoacetato) de 2,4-dioxipentantitanio, bis(etilacetoacetato) de 2,4-dimetil-2,4-dioxipentantitanio, bis(trietanolaminato) de diisopropoxititanio, tetrakis(etilacetoacetato) de titanio, tetrakis(acetilacetonato) de titanio, bis(etilacetoacetato) de bis(trimetilsiloxi)titanio, bis(acetilacetonato) de bis(trimetilsiloxi)titanio,

Se emplean preferiblemente los complejos de quelatos de titanio siguientes, que se obtienen en el comercio y presentan una elevada actividad catalítica:

- 45 bis(etilacetoacetato) de dietoxititanio, bis(acetilacetonato) de dietoxititanio, bis(etilacetoacetato) de diisopropoxititanio, bis(acetilacetonato) de diisopropoxititanio, bis(etilacetoacetato) de dibutoxititanio y bis(acetilacetonato) de dibutoxititanio.

- 50 Se prefieren especialmente los bis(etilacetoacetato) de dietoxititanio, bis(etilacetoacetato) de diisopropoxititanio, y bis(etilacetoacetato) de dibutoxititanio, en particular el bis(etilacetoacetato) de diisopropoxititanio.

Además se pueden emplear los siguientes catalizadores de titanio: tris(dioctilfosfato) de isopropoxititanio, tris(dodecilbenzilsulfonato) de isopropoxititanio, bislactato de dihidroxititanio.

- 55 También se pueden emplear catalizadores de aluminio como catalizadores de endurecimiento, por ejemplo, alcóxidos de aluminio



- 60 donde R^z es un grupo orgánico, preferiblemente un radical hidrocarbonado sustituido o no sustituido con 1 hasta 20 átomos de C y los tres radicales R^z son iguales o distintos.

También en los alcóxidos de aluminio uno o varios de los radicales alcoxi pueden ser sustituidos por radicales aciloxi $-\text{OC}(\text{O})\text{R}^z$.

Además se pueden emplear alcóxidos de aluminio en los cuales uno o varios de los radicales alcoxi sean sustituidos por grupos halógeno.

5 De los catalizadores de aluminio descritos se prefieren los alcoholatos de aluminio puros en lo que se refiere a su estabilidad frente a la humedad y estabilidad de las mezclas a las que se añaden. Además se prefieren los complejos quelatos de aluminio.

10 Como alcóxidos de aluminio se pueden emplear, por ejemplo, los compuestos siguientes: Trimetoxialuminio, trietoxialuminio, trialiloxialuminio, tri(n-propoxi)aluminio, triisopropoxialuminio, tri(n-butoxi)aluminio, triisobutoxialuminio, tri(sec-butoxi)aluminio, Tri(t-butoxi)aluminio, tri(n-pentoxi)aluminio, triciclopentoxialuminio, trihexoxialuminio, Triciclohexoxialuminio, tribenzoxialuminio, trioctoxialuminio, tri(2-etilhexoxi)aluminio, Tridecioxialuminio, tridodecioxialuminio, triestearoxialuminio, tributoxialuminio dímero, tris(8-hidroxi octoxi)aluminio, bis(2-etil-1,3-hexanodiol) de isopropoxialuminio, (2-etil-1,3-hexanodiolato) de diisopropoxialuminio, bis(2-etil-1,3-hexanodiolato) de (2-etilhexoxi)aluminio, (2-etil-1,3-hexanodiolato) de bis(2-etilhexiloxi)aluminio, tris(2-cloroetoxi)aluminio, tris(2-bromoetoxi)aluminio, tris(2-metoxietoxi)aluminio, tris(2-etoxietoxi)aluminio, butoxidimetoxialuminio, metoxidibutoxialuminio, butoxidietoxialuminio, etoxidibutoxialuminio, butoxidisopropoxialuminio, isopropoxidibutoxialuminio, trifenoxialuminio, tris(o-clorofenoxi)aluminio, tris(m-nitrofenoxi)aluminio, tris(p-metilfenoxi)aluminio.

20 También se pueden emplear acilatos de aluminio como: Acrilato de diisopropoxialuminio, metacrilato de diisopropoxialuminio, dimetacrilato de isopropoxialuminio, hexanoato de diisopropoxialuminio, estearato de diisopropoxialuminio.

25 Además se pueden emplear compuestos halogenados de aluminio como, por ejemplo, cloruro de diisopropoxialuminio, dicloruro de diisopropoxialuminio, bromuro de diisopropoxialuminio, fluoruro de diisopropoxialuminio, cloruro de dietoxialuminio, cloruro de dibutoxialuminio.

30 Se pueden emplear también complejos de quelatos de aluminio como catalizadores. Por ejemplo, bis(etilacetoacetato) de metoxialuminio, bis(acetilacetato) de metoxialuminio, bis(etilacetoacetato) de etoxialuminio, bis(acetilacetato) de etoxialuminio, bis(etilacetoacetato) de isopropoxialuminio, bis(metilacetoacetato) de isopropoxialuminio, bis(t-butilacetoacetato) de isopropoxialuminio, etilacetoacetato de dimetoxialuminio, acetilacetato de dimetoxialuminio, etilacetoacetato de dietoxialuminio, acetilacetato de dietoxialuminio, etilacetoacetato de diisopropoxialuminio, metilacetoacetato de diisopropoxialuminio, t-butilacetoacetato de diisopropoxialuminio, bis(metil-3-oxo-4,4-dimetilhexanoato) de isopropoxialuminio, bis(etil-3-oxo-4,4,4-trifluorpentanoato) de isopropoxialuminio, bis(acetilacetato) de isopropoxialuminio, bis(2,2,6,6-tetrametil-3,5-heptanodionato) de isopropoxialuminio, bis(etilacetoacetato) de di(n-butoxi)aluminio, bis(acetilacetato) de (n-butoxi)aluminio, bis(etilacetoacetato) de isobutoxialuminio, bis(acetilacetato) de isobutoxialuminio, bis(etilacetoacetato) de t-butoxialuminio, bis(etilacetoacetato) de di(2-etilhexoxi)aluminio, bis(acetilacetato) de (2-etilhexoxi)aluminio, bis(etilacetoacetato) de 1,2-dioxietanoaluminio, bis(etilacetoacetato) de 1,3-dioxipropanoaluminio, bis(etilacetoacetato) de 2,4-dioxipentanoaluminio, (etilacetoacetato) de 2,4-dimetil-2,4-dioxipentanoaluminio, bis(trietanolaminato) de isopropoxialuminio, tris(etilacetoacetato) de aluminio, tris(acetilacetato) de aluminio, bis(etilacetoacetato) de acetilacetato de aluminio.

45 Se prefieren los complejos de quelato de aluminio como catalizadores, ya que se obtienen en el comercio y presentan elevadas actividades catalíticas: Bis(etilacetoacetato) de etoxialuminio, bis(acetilacetato) de etoxialuminio, bis(etilacetoacetato) de isopropoxialuminio, bis(acetilacetato) de isopropoxialuminio, bis(etilacetoacetato) de butoxialuminio, bis(acetilacetato) de butoxialuminio, metilacetoacetato de dimetoxialuminio, acetilacetato de dimetoxialuminio, metilacetoacetato de dietoxialuminio, acetilacetato de dietoxialuminio, metilacetoacetato de diisopropoxialuminio, metilacetoacetato de diisopropoxialuminio, y t-butilacetoacetato de diisopropoxialuminio.

50 Se prefieren en particular el bis(etilacetoacetato) de etoxialuminio, bis(etilacetoacetato) de isopropoxialuminio, bis(etilacetoacetato) de butoxialuminio, metilacetoacetato de dimetoxialuminio, metilacetoacetato de dietoxialuminio y metilacetoacetato de diisopropoxialuminio.

55 Se prefieren en particular el bis(etilacetoacetato) de isopropoxialuminio y el metilacetoacetato de diisopropoxialuminio.

Se pueden emplear, por ejemplo, también los siguientes catalizadores de aluminio:

60 Bis(dioctilfosfato)isopropoxialuminio, bis(dodecilbenzilsulfonato)isopropoxialuminio, bislactato de hidroxialuminio.

Como catalizadores de circonio son adecuados:

Tetrametoxicirconio, tetraetoxicirconio, tetraaliloxizirconio, tetra-n-propoxizirconio, tetraisopropoxizirconio, tetra-n-butoxizirconio, tetraisobutoxizirconio, tetra-(2-butoxi)zirconio, tetra(t-butoxi)zirconio, tetrapentoxi(zirconio), tetraciclopentoxizirconio, tetrahexoxizirconio, tetraciclohexoxizirconio, tetrabenzoxizirconio, tetraoctoxizirconio, tetrakis(2-

- etilhexoxi)-zirconio, tetradecoxizirconio, tetradodecoxizirconio, tetraestearoxicirconio, tetrabutiroxizirconio, tetrabutirozirconio-dímero, tetrakis(8-hidroxiectoxi)zirconio, diisopropoxi-bis(2-etil-1,3-hexanodiolato) de zirconio, bis(2-etilhexiloxi)bis(2-etil-1,3-hexanodiolato) de zirconio, tetrakis(2-cloroetoxi)zirconio, tetrakis(2-bromoetoxi)zirconio, tetrakis(2-bromoetoxi)zirconio, tetrakis(2-metoxietoxi)zirconio, tetrakis(2-etoxietoxi)zirconio, butoxi-trimetoxizirconio, dibutoxidimetoxizirconio, butoxitrietoxizirconio, dibutoxidietoxizirconio, butoxitriisopropoxizirconio, dibutoxidiisopropoxizirconio, tetrafenoxibutano, tetrakis(o-clorofenoxi)zirconio, tetrakis(m-nitrofenoxi)zirconio, tetrakis(p-metilfenoxi)zirconio, tetrakis(trimetilsiloxi)zirconio, bis(etilacetoacetato) de diisopropoxizirconio, bis(acetilacetato) de diisopropoxizirconio, bis(etilacetoacetato) de dibutoxizirconio, bis(acetilacetato) de dibutoxizirconio, etilacetoacetato de triisopropoxizirconio, acetilacetato de triisopropoxizirconio, etilacetoacetato de tris(n-butoxi)zirconio, acetilacetato de tris(n-butoxi)zirconio, tris(etilacetoacetato) de isopropoxizirconio, tris(acetilacetato) de isopropoxizirconio, tris(etilacetoacetato) de n-butoxizirconio, tris(acetilacetato) de n-butoxizirconio, bis(etilacetoacetato) de n-butoxizirconio(acetilacetato). Se prefieren, por ejemplo, el bis(etilacetoacetato) de dietoxizirconio, bis(etilacetoacetato) de diisopropoxizirconio, bis(etilacetoacetato) de dibutoxizirconio, (etilacetoacetato) de triisopropoxizirconio, etilacetoacetato de tris(n-butoxi)zirconio, etilacetoacetato de isopropoxizirconio, tris(etilacetoacetato) de n-butoxizirconio y bis(etilacetoacetato) de n-butoxizirconio(acetilacetato). En particular se prefiere el bis(etilacetoacetato) de diisopropoxizirconio, el etilacetoacetato de triisopropoxizirconio y el tris(etilacetoacetato) de isopropoxizirconio.
- Se pueden emplear, por ejemplo, acilatos de zirconio: triisopropoxizirconio, metacrilato de triisopropoxizirconio, dimetacrilato de diisopropoxizirconio, trimetacrilato de isopropoxizirconio, hexanoato de triisopropoxizirconio, estearato de triisopropoxizirconio y similares.
- Además se pueden emplear compuestos halogenados de zirconio como, por ejemplo, cloruro de triisopropoxizirconio, dicloruro de diisopropoxizirconio, tricloruro de isopropoxizirconio, bromuro de triisopropoxizirconio, fluoruro de triisopropoxizirconio, cloruro de trietoxizirconio, cloruro de tributoxizirconio.
- Además también se pueden emplear complejos de quelato de zirconio: bis(etilacetoacetato) de dimetoxizirconio, bis(acetilacetato) de dimetoxizirconio, bis(etilacetoacetato) de dietoxizirconio, bis(acetilacetato) de dietoxizirconio, bis(etilacetoacetato) de diisopropoxizirconio, metilacetoacetato de diisopropoxizirconio, t-butilacetoacetato de diisopropoxizirconio, bis(metil-3-oxo-4,4-dimetilhexanoato) de diisopropoxizirconio, bis(etil-3-oxo-4,4,4-trifluoropentanoato) de isopropoxizirconio, bis(acetilacetato) de diisopropoxizirconio, bis(2,2,6,6-tetrametil-3,5-heptanodionato) de diisopropoxizirconio, bis(etilacetoacetato) de di(n-butoxi)zirconio, bis(acetilacetato) de (n-butoxi)zirconio, bis(etilacetoacetato) de diisobutoxizirconio, bis(acetilacetato) de diisobutoxizirconio, bis(etilacetoacetato) de t-butoxizirconio, bis(acetilacetato) de t-butoxizirconio, bis(etilacetoacetato) de di(2-etilhexoxi)zirconio, bis(acetilacetato) de di(2-etilhexoxi)zirconio, bis(etilacetoacetato) de bis(1-metoxi-2-propoxi)zirconio, bis(etilacetoacetato) de bis(3-oxo-2-butoxi)-zirconio, bis(etilacetoacetato) de bis(3-dietilaminopropoxi)zirconio, etilacetoacetato de triisopropoxizirconio, dietilmalonato de triisopropoxizirconio, alilacetoacetato de triisopropoxizirconio, metacriloxietilacetoacetato de triisopropoxizirconio, bis(etilacetoacetato) de 1,2-dioxiptanozirconio, bis(etilacetoacetato) de 1,3-dioxipropanozirconio, bis(etilacetoacetato) de 2,4-dioxipentanozirconio, bis(etilacetoacetato) de 2,4-dimetil-2,4-dioxipentanozirconio, bis(trietanolaminato) de diisopropoxizirconio, tetrakis(etilacetoacetato)zirconio, tetrakis(acetilacetato)zirconio, bis(etilacetoacetato) de bis(trimetilsiloxi)zirconio, bis(acetilacetato) de bis(trimetilsiloxi).
- Los siguientes complejos de quelato de zirconio se emplean preferiblemente ya que se obtienen en el comercio y presentan una actividad catalítica alta: bis(etilacetoacetato) de dietoxizirconio, bis(acetilacetato) de dietoxizirconio, bis(etilacetoacetato) de diisopropoxizirconio, bis(acetilacetato) de diisopropoxizirconio, bis(etilacetoacetato) de dibutoxizirconio y bis(acetilacetato) de dibutoxizirconio.
- Se prefiere especialmente el bis(etilacetoacetato) de dietoxizirconio, etilacetoacetato de diisopropoxizirconio y el bis(etilacetoacetato) de dibutoxizirconio, y en particular el bis(etilacetoacetato) de diisopropoxizirconio.
- Además se pueden emplear los catalizadores de zirconio siguientes: tris(dioctilfosfato) de isopropoxizirconio, tris(dodecilbenzilsulfonato) de isopropoxizirconio, bislactato de dihidroxizirconio.
- Además como catalizadores de endurecimiento se pueden emplear las sales de los ácidos carboxílicos o bien mezclas de dichas sales, elegidas de los carboxilatos de los metales siguientes: calcio, vanadio, hierro, titanio, potasio, bario, manganeso, níquel, cobalto y/o circonio. Entre los carboxilatos se prefieren los carboxilatos de calcio, vanadio, hierro, titanio, potasio, bario, manganeso y zirconio puesto que presentan una elevada actividad.
- Se prefieren especialmente los carboxilatos de calcio, vanadio, hierro, titanio y zirconio. En particular los de hierro y titanio.

Se pueden emplear, por ejemplo, los compuestos siguientes:

2-etilhexanoato de hierro(II), 2-etilhexanoato de hierro(III), 2-etilhexanoato de titanio(IV), 2-etilhexanoato de vanadio(III), 2-etilhexanoato de calcio(II), 2-etilhexanoato de potasio, 2-etilhexanoato de bario(II), 2-etilhexanoato de manganeso(II), 2-etilhexanoato de níquel(II), 2-etilhexanoato de cobalto(II), 2-etilhexanoato de zirconio(IV), neodecanoato de hierro(II), neodecanoato de hierro(III), neodecanoato de titanio(IV), neodecanoato de vanadio(III), neodecanoato de calcio(II), neodecanoato de potasio, neodecanoato de bario(II), neodecanoato de zirconio(IV), oleato de hierro(II), oleato de hierro(III), oleato de titanio(IV), oleato de vanadio(III), oleato de calcio(II), oleato de potasio, oleato de bario(II), oleato de manganeso(II), oleato de níquel(II), oleato de cobalto(II), oleato de zirconio(IV), naftenato de hierro(II), naftenato de hierro(III), naftenato de titanio(IV), naftenato de vanadio(III), dinaftenato de calcio, naftenato de potasio, dinaftenato de bario, dinaftenato de manganeso, dinaftenato de níquel, dinaftenato de cobalto, naftenato de zirconio(IV),

En lo que se refiere a la actividad catalítica se prefieren el 2-etilhexanoato de hierro(II), 2-etilhexanoato de hierro(III), 2-etilhexanoato de titanio(IV), neodecanoato de hierro(II), neodecanoato de hierro(III), neodecanoato de titanio(IV), oleato de hierro(II), oleato de hierro(III), oleato de titanio(IV), naftenato de hierro(II), naftenato de hierro(III), naftenato de titanio(IV), y el 2-etilhexanoato de hierro(III), neodecanoato de hierro(III), oleato de hierro(III) y naftenato de hierro(III) son los preferidos.

En lo que se refiere a la no penetración de colorantes se prefieren: 2-etilhexanoato de titanio(IV), 2-etilhexanoato de calcio(II), 2-etilhexanoato de potasio, 2-etilhexanoato de bario(II), 2-etilhexanoato de zirconio(IV), neodecanoato de titanio(IV), neodecanoato de calcio(II), neodecanoato de potasio, neodecanoato de bario(II), neodecanoato de zirconio(IV), oleato de titanio(IV), oleato de calcio(II), oleato de potasio, oleato de bario(II), oleato de zirconio(IV), naftenato de titanio(IV), naftenato de calcio, naftenato de potasio, naftenato de bario, naftenato de zirconio(IV).

Los carboxilatos de calcio, vanadio, hierro, titanio, potasio, bario, manganeso, níquel, cobalto y zirconio pueden emplearse solos o como mezcla de varios catalizadores de uno o varios de los grupos mencionados. Además se pueden emplear estos carboxilatos metálicos en unión con los carboxilatos de estaño, de plomo, de bismuto y de cerio.

El catalizador, preferiblemente mezclas de varios catalizadores se emplea en una cantidad de 0,01 hasta un 5% en peso respecto al peso total del preparado.

El preparado conforme a la invención puede contener además hasta un 20% en peso de los agentes aglomerantes convencionales (agentes adherentes). Como aglomerantes son apropiados, por ejemplo, las resinas, oligómeros de terpeno, resinas de cumaron/indeno, resinas alifáticas, petroquímicas y resinas fenólicas modificadas. En el marco de la presente invención son adecuadas, por ejemplo, las resinas hidrocarbonadas que se obtienen por la polimerización de los terpenos, principalmente, o bien de pinenos, dipentenos o limones. La polimerización de estos monómeros se realiza en general de forma catiónica y se inicia por la acción de catalizadores Friedel-Crafts. Entre las resinas de terpeno se calculan, por ejemplo, también copolímeros de terpeno y otros monómeros, por ejemplo, estireno, α -metilestireno, isopreno y similares. Las mencionadas resinas encuentran utilidad como agentes aglomerantes para adhesivos y materiales de revestimiento. Asimismo son adecuadas las resinas fenólicas de terpeno que se fabrican por adición catalizada por ácidos de fenoles a terpenos o colofonia. Las resinas fenólicas de terpeno son solubles en la mayoría de disolventes orgánicos y aceites y se mezclan con otras resinas, ceras y caucho. Asimismo las resinas de colofonia y sus derivados son adecuadas en el ámbito de la presente invención como aditivo en el sentido ya mencionado.

Además el preparado conforme a la invención puede contener hasta un 7% en peso, en particular hasta un 5% en peso de antioxidantes.

El preparado conforme a la invención puede contener hasta un 2% en peso, preferiblemente hasta un 1% en peso, de estabilizadores UV. Como estabilizadores UV son adecuados los llamados Hindered Amine Light Stabilisators (HALS). En el ámbito de la presente invención se prefiere emplear un estabilizador UV que tenga un grupo sililo y se incorpore al producto final por reticulado o endurecimiento. Son adecuados los productos Lowilite 77 (Fa. Great Lakes, USA). Además se pueden añadir también benzotriazoles, benzofenonas, benzoatos, cianoacrilatos, acrilatos, fenoles impedidos estéricamente, fósforo y/o azufre.

Frecuentemente es importante estabilizar los preparados conforme a la invención por la humedad que contienen y para ello se añade un medio desecante y se aumenta así su capacidad de almacenamiento (shelf-life).

Dicha mejoría se puede conseguir empleando medios desecantes. Como medios desecantes son apropiados todos los compuestos que reaccionan con agua formando un grupo inerte frente a los grupos reactivos presentes en el preparado, y por tanto a ser posible sufren pocas modificaciones de su peso molecular. Además la reactividad del medio desecante frente a la humedad que ha penetrado en el preparado debe ser mayor que la reactividad de los grupos terminales del polímero que lleva grupos sililo conforme a la invención presente en el preparado.

Como medio desecante son apropiados, por ejemplo, los isocianatos.

También es imaginable emplear isocianatosilanos en un pequeño exceso como compuesto con el grupo D funcional, en una relación 1,3:1. Cuando queda un exceso de isocianatosilano en el preparado procedente de la reacción del

5

polímero con el compuesto (III) o (IV), este puede servir directamente como medio desecante.

Preferiblemente se emplean como desecantes los silanos. Por ejemplo, silanos de vinilo como el 3-vinil-propiltrietoxisilano, oximsilano como el metil-O,O',O''-butano-2-ona-trioximosilano o bien O,O',O'',O'''-butano-2-ona-tetraoximosilano (CAS Nr.022984-54-9 y 034206-40-1) o bien benzamidosislanos como el bis(N-metilbenzamido)metiletoxilisano (CAS Nr. 16230-35-6) o carbamatosilanos como el carbamatometiltrimetoxisilano. Pero también es posible el empleo de metil-, etil o viniltrimetoxisilano, tetrametil- o etiletoxilisano. Se prefieren especialmente aquí el viniltrimetoxisilano y tetraetoxisilano en cuanto a eficacia y costes.

10

Asimismo son adecuados como desecantes los diluyentes reactivos ya mencionados, siempre que presenten un peso molecular (Mn) inferior a unos 5000 g/mol y dispongan de grupos terminales, cuya reactividad frente a la humedad sea al menos tan grande, preferiblemente mayor a la reactividad de los grupos reactivos del polímero que lleva grupos sililo conforme a la invención.

15

Finalmente también se pueden emplear como medios desecantes los ortoformiatos o bien ortoacetatos de alquilo o bien el ortoformiato de metilo o etilo, el ortoacetato de metilo o etilo.

20

Las sustancias adhesivas e impermeabilizantes conforme a la invención contienen en general aproximadamente un 0 hasta un 6% en peso de desecante.

25

El preparado conforme a la invención pueden contener además materiales de relleno. Aquí son adecuados, por ejemplo, las cretas, harina de cal, ácido silícico pirógeno y/o precipitado, zeolitas, bentonita, carbonato de magnesio, tierra de diatomeas, tierra de arcilla, arcilla, sebo, óxido de titanio, óxido de hierro, óxido de zinc, arena, cuarzo, flint, mica, polvo de vidrio y otras sustancias minerales trituradas. Además se pueden emplear materiales de relleno orgánico, en particular, hollín, grafito, fibras de madera, harina o polvo de madera, virutas, celulosa, lana, pulpa, paja cortada y avena, picado de madera, corteza de nogal triturada y otros pedazos de fibras. Además se pueden añadir fibras cortas como fibras de vidrio, filamentos de vidrio, poliacrilonitrilo, fibras de carbono, fibras de polietileno. El polvo de aluminio es también adecuado como material de relleno.

30

Los ácidos silícicos pirógenos y/o precipitados presentan preferiblemente una superficie BET de 10 hasta 90 m²/g. En su empleo no producen ningún aumento adicional de la viscosidad del preparado conforme a la invención, pero si un incremento de preparado endurecido.

35

Es imaginable también el empleo de ácidos silícicos pirógenos y/o precipitados con una superficie BET elevada, preferiblemente con 100-250 m²/g, en particular 110-170 m²/g, como material de relleno. Debido a su elevada superficie BET se puede conseguir el mismo efecto, por ejemplo, el aumento del preparado endurecido, con un porcentaje en peso inferior. Por tanto se pueden emplear otras sustancias para mejorar el preparado conforme a la invención en lo que se refiere a otros requisitos.

40

Además sirven como material de relleno las bolitas huecas con una vaina o envuelta mineral o de plástico. Puede tratarse de bolitas de vidrio huecas que se obtienen en el comercio bajo el nombre de Glass Bubbles®. Bolitas huecas a base de plástico, por ejemplo, Expancel® o Dualite® se han descrito en la EP 0 520 426 B1. Estas están compuestas de sustancias inorgánicas o bien orgánicas, con un diámetro de 1 mm o menos, preferiblemente de 500 µm o menos.

45

Para la mayoría de aplicaciones se prefieren materiales de relleno que aportan tixotropía a los preparados. Dichos materiales de relleno se han descrito como medios reológicos, por ejemplo, aceite de ricino hidrogenado, amidas de ácidos grasos o plásticos hinchables como el PVC. Para poder ser dosificados de la mejor manera del dispositivo correspondiente (por ejemplo, tubo), dichos preparados poseen una viscosidad de 3000 hasta 15000, preferiblemente de 40.000 a 80.000 mPas o bien 50.000 a 60.000 mPas.

55

Los materiales de relleno se emplean preferiblemente en una cantidad de 1 hasta 80% en peso, respecto al peso total del preparado.

La fabricación del preparado conforme a la invención se lleva a cabo según un método conocido mediante la mezcla de componentes en los agregados de dispersión adecuados, por ejemplo, en un mezclador de corte.

60

Otro objetivo de la presente invención es la utilización de la composición conforme a la invención o del compuesto conforme a la invención como material adhesivo, masa impermeabilizante, emplaste y para la fabricación de piezas moldeadas. Otro sector de aplicación de los preparados conforme a la invención es el uso como emplaste para grietas.

tas, agujeros o tacos.

Los preparados y los compuestos conforme a la invención sirven también para pegar plásticos, metales, vidrio, cerámica, madera, papel, materiales a base de plástico, materiales de papel, gomas y tejidos, para adherir bases, sellar piezas de estructuras, ventanas, revestimientos de suelos y paredes así como ranuras en general. Los materiales se pueden pegar unos con otros.

Una configuración preferida del preparado conforme a la invención puede contener:

- 5 hasta 50% en peso, preferiblemente un 10 hasta un 40% en peso de uno o varios compuestos de los preparados conforme a la invención,
- 0 hasta 30% en peso, menos del 20% en peso, en particular menos del 10% en peso de plastificantes,
- 0 hasta 80% en peso, menos del 20 hasta el 60% en peso, en particular entre el 30 y el 55% en peso de materiales de relleno. Además la configuración modelo puede contener materiales de relleno.

La totalidad de los componentes suma hasta el 100% en peso, de manera que la suma de los componentes principales mencionados no debe llegar al 100% en peso.

A continuación se aclara la invención con ayuda de los ejemplos y métodos de fabricación.

Ejemplos y métodos de fabricación

Representación de los isocianatosilanos

I. Representación del metil-(dimetoximetilsililpropil)-carbamato

En un matraz de tres bocas de 2L con agitador KPG, sensor de temperatura y embudo de 500 ml se disuelven 8,83g de una solución de metilato sódico (30% en peso) en 500 g de carbonato de dimetilo anhidro y luego lentamente se añaden gota a gota 630g de 3-aminopropilmetildimetoxisilano. La temperatura en el reactor se mantiene enfriando por debajo de 30°C. Tras la adición de amina se enfría el preparado durante otras tres horas. Tras disminuir el número de aminas por debajo de 10, se ajusta el preparado a un pH de 7 con anhídrido de ácido maleico.

A continuación se separa por destilación el disolvente y se purifica el producto bruto. El punto de ebullición del producto es de aproximadamente T=117°C (p=3,8 mbar).

II. Representación del 3-isocianatopropilmetildimetoxisilano

(Un método adecuado se ha descrito, por ejemplo, en la EP 0 870 769 A2 del 02.04.1998)

En un matraz de tres bocas de 2L con sensor de temperatura, columna de destilación y embudo de 500 ml se colocan aproximadamente 200 ml de aceite de bomba rotatoria de paletas (un aceite B de Fa. Vacuubrand). El aceite se calienta para t=1h a p=0,2 mbar a T=250°C, para limpiar los componentes volátiles. A continuación se pesan 110,5 g de carbamato de metil-dimetoximetilsililpropilo en el embudo de decantación y el aceite se calienta a p=38 mbar a una T=315°C. Luego se añade el carbamato muy lentamente procurando que solamente un reflujo moderado salga de la columna de destilación. Además la temperatura debe descender durante todo el proceso por debajo de 300°C.

La temperatura de la parte superior o cabeza de la columna se encuentra preferiblemente entre 93 y 103°C. Rendimiento hasta del 90% en peso.

Ejemplos

Polímero I (exclusivo a la funcionalización del dimetoximetilsililo)

Se secan al vacío 328 g (18 mmol) de polipropilenglicol 18000 (OHZ=6,2) (Acclaim 18200 N, Bayer Material Science AG, 51368 Leverkusen) en un matraz de tres bocas de 500 ml a 80°C. A continuación se añaden 0,07g de dilaurato de dibutilestano y 9,1 g (44 mmol) de 3-isocianatopropilmetildimetoxisilano bajo una atmósfera de nitrógeno a 80°C y se agita durante una hora a 80°C.

La mezcla de prepolímero remanente se enfría y se mezcla con 7,0 g de N-trimetoxisililmetil-O-metilcarbamato (Geniosil XL 63, CAS-Nr. (23432-64-6), Wacker Chemie AG, D-81737 München) y 5,3 g de una mezcla (Tinuvin 765, Ciba Spec. Chem., D-68623 Lampertheim) del 70% en peso de bis(1,2,2,6,6-pentametil-4-piperidil)sebacato y del 30% de metil-1,2,2,6,6-pentametil-4-piperidilsebacato.

El producto se almacena en un recipiente de cristal hermético a la humedad bajo una atmósfera de nitrógeno antes de que se manipule conforme a la fórmula global para dar lugar a un compuesto endurecible.

Polímero II (funcionalización del 80% dimetoxi- 20%-dimetoximetilsililo)

5 Se secan 328 g (18 mmol) de polipropilenglicol 18000 (OHZ=6,2) en un matraz de tres bocas de 500 ml a 80°C al vacío. A continuación se añaden 0,07g de dilaurato de dibutilestano, 7,0 g (35 mmol) de 3-isocianatopropilmetildimetoxisilano y 1,6 g (9 mmol) de 1-isocianatometilmetildimetoxisilano (Geniosil XL 42, CAS-Nr.(406679-89-8), Wacker Chemie AG, D-81737 München) y se agita durante una hora a 80°C. La mezcla de prepolímero remanente se enfría y se mezcla con 7,0 g de Geniosil XL 63 y 5,3 g de una mezcla (Tinuvin 765) del 70% en peso de bis(1,2,2,6,6-pentametil-4-piperidil)sebacato y del 30% de metil-1,2,2,6,6-pentametil-4-piperidilsebacato.

El producto se almacena en un recipiente de cristal hermético a la humedad bajo una atmósfera de nitrógeno antes de que se manipule conforme a la fórmula global para dar lugar a un compuesto endurecible.

Polímero III (funcionalización del 50% dimetoxi- 50%-dimetoximetilsililo)

20 Se secan 330 g (18 mmol) de polipropilenglicol 18000 (OHZ=6,2) en un matraz de tres bocas de 500 ml a 80°C al vacío. A continuación se añaden 0,07g de dilaurato de dibutilestano, 4,4 g (22 mmol) de 3-isocianatopropilmetildimetoxisilano y 4,1 g (22 mmol) de 1-isocianatometilmetildimetoxisilano (Geniosil XL 42) a 80°C bajo atmósfera de nitrógeno y se agita durante una hora a 80°C. La mezcla de prepolímero remanente se enfría y se mezcla con 7,0 g de Geniosil XL 63 y 5,3 g de una mezcla (Tinuvin 765) del 70% en peso de bis(1,2,2,6,6-pentametil-4-piperidil)sebacato y del 30% de metil-1,2,2,6,6-pentametil-4-piperidilsebacato.

25 El producto se almacena en un recipiente de cristal hermético a la humedad bajo una atmósfera de nitrógeno antes de que se manipule conforme a la fórmula global para dar lugar a un compuesto endurecible.

Polímero IV (funcionalización del 20% dimetoxi- 80%-dimetoximetilsililo)

30 Se secan 330 g (18 mmol) de polipropilenglicol 18000 (OHZ=6,2) en un matraz de tres bocas de 500 ml a 80°C al vacío. A continuación se añaden 0,07g de dilaurato de dibutilestano, 1,7 g (9 mmol) de 3-isocianatopropilmetildimetoxisilano y 6,5 g (35 mmol) de 1-isocianatometilmetildimetoxisilano (Geniosil XL 42) a 80°C bajo atmósfera de nitrógeno y se agita durante una hora a 80°C. La mezcla de prepolímero remanente se enfría y se mezcla con 7,0 g de Geniosil XL 63 y 5,3 g de una mezcla (Tinuvin 765) del 70% en peso de bis(1,2,2,6,6-pentametil-4-piperidil)sebacato y del 30% de metil-1,2,2,6,6-pentametil-4-piperidilsebacato.

El producto se almacena en un recipiente de cristal hermético a la humedad bajo una atmósfera de nitrógeno antes de que se manipule conforme a la fórmula global para dar lugar a un compuesto endurecible.

Polímero V (exclusivo a la funcionalización del dimetoximetilsililo)

40 Se secan al vacío 328 g (18 mmol) de polipropilenglicol 18000 (OHZ=6,2) en un matraz de tres bocas de 500 ml a 80°C. A continuación se añaden 0,07g de dilaurato de dibutilestano y 8,1 g (44 mmol) de 1-isocianatometilmetildimetoxisilano bajo una atmósfera de nitrógeno a 80°C y se agita durante una hora a 80°C.

45 La mezcla de prepolímero remanente se enfría y se mezcla con 7,0 g de Geniosil XL 63 y 5,3 g de una mezcla (Tinuvin 765) del 70% en peso de bis(1,2,2,6,6-pentametil-4-piperidil)sebacato y del 30% de metil-1,2,2,6,6-pentametil-4-piperidilsebacato.

50 El producto se almacena en un recipiente de cristal hermético a la humedad bajo una atmósfera de nitrógeno antes de que se manipule conforme a la fórmula global para dar lugar a un compuesto endurecible.

Polímero VI – Ejemplo de comparación (solamente -funcionalización del trimetoxisililo)

55 Se secan al vacío 328 g (18 mmol) de polipropilenglicol 18000 (OHZ=6,2) en un matraz de tres bocas de 500 ml a 80°C. A continuación se añaden 0,07g de dilaurato de dibutilestano y 8,9 g (44 mmol) de 3-isocianatopropiltrimetoxisilano (Genosil GF 40) bajo una atmósfera de nitrógeno a 80°C y se agita durante una hora a 80°C. La mezcla de prepolímero remanente se enfría y se mezcla con 7,0 g de Geniosil XL 63 y 5,3 g de una mezcla (Tinuvin 765) del 70% en peso de bis(1,2,2,6,6-pentametil-4-piperidil)sebacato y del 30% de metil-1,2,2,6,6-pentametil-4-piperidilsebacato.

60 El producto se almacena en un recipiente de cristal hermético a la humedad bajo una atmósfera de nitrógeno antes de que se manipule conforme a la fórmula global para dar lugar a un compuesto endurecible.

Prescripción general para la fabricación de compuestos endurecibles conforme a la invención:

Un 25% en peso de la mezcla polimérica fabricada en los ejemplos se mezcla en un recipiente batidor con un 20% de diisoundecilfitalato durante 30 segundos. A esta mezcla se añaden un 45% de carbonato de calcio precipitado (50% Socal U1S2 y Omya BLP3), 3,35% en peso de dióxido de titanio estabilizado del tipo rutilo (Kronos 2056), 1,5% en peso de trimetoxisilano de vinilo (Wacker Geniosil XL 10), un 0,95% en peso de 3-aminopropiltrimetoxisilano (Wacker Geniosil GF96) así como un 0,05% en peso de dilaurato de dibutilestano, y la mezcla así formada se agita en un mezclador rápido durante 30 segundos.

Condiciones de ensayo

Los polímeros se mezclan respectivamente con un 1% en peso de N-aminoetil-3-aminopropiltrimetoxisilano (Geniosil GF 40, Wacker Chemie AG) y un 0,2% en peso de Metatina 740. De estas mezclas se averiguaba el tiempo de formación de la piel (Skin over time / SOT) y el tiempo para la formación de una capa sin adherencia (Tack free time/TFT).

Además se aplicaban las mezclas anteriormente mencionadas con un grosor de capa de 2 mm sobre unas placas de vidrio recubiertas de una lámina de poliéster. Sobre estas películas después de un almacenamiento de 7 días (23°C, 50% humedad relativa del aire) se colocaban unos cuerpos de muestra (huesos S2) y se determinaban los datos mecánicos (módulo, alargamiento, capacidad de retroceso) conforme a DIN EN 27389 y DIN EN 28339.

Evaluación

De los resultados en la tabla 1 se puede deducir que el alargamiento de la masa para juntas con una mezcla física de distintos polímeros (VI,VII) que reticulan silano es mejor que el que se obtiene con la mezcla que contiene solamente un polímero (I,V) que reticula silano. En los ejemplos conforme a la invención (II)-(VII) se han observado claramente tiempos de endurecimiento más cortos que en la fórmula de comparación (ejemplo VI). Las capacidades de alargamiento especialmente elevadas presentan masas para juntas conforme a los ejemplos (II)-(IV). El ejemplo II presenta tanto una capacidad de alargamiento muy elevada como una resistencia a la rotura y desgarre alta y por tanto una combinación especialmente preferida de las propiedades.

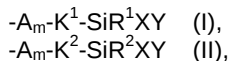
Tabla 1: Masas para juntas

Polímero nr.	V1	I	II	III	IV	V	VI	VII
Estructura polimérica	PPG 18000	PPG 18000	PPG 18000	PPG 18000	PPG 18000	PPG 18000	PPG 18000	PPG 18000
*grupos terminales de dimetoxisileno(%)	-	100	80	50	20	-	50	20
*grupos terminales de α -dimetoxisilileno(%)	-	-	20	50	80	100	50	80
*grupos terminales de trimetoxisilileno(%)	100	-	-	-	-	-	-	-
Viscosidad(mPa.s/23°C/sp. 7/50rpm)	~30.000	25.760	28.480	30.640	32.960	32.000	n.b.	n.b.
Resistencia a la rotura(N/mm ²)	1,08	X	0,48	0,89	1,03	0,95	1,03	1,10
Alargamiento(%)	215%	X	506%	468%	454%	332%	265%	205%
E-50(N/mm ²)	0,58	X	0,10	0,18	0,25	0,31	0,43	0,46
E-100(N/mm ²)	0,74	X	0,17	0,30	0,37	0,45	0,60	0,65
*respecto a los grupos funcionales(grupos terminales) de la estructura polimérica n.b.= no determinado x= ninguna medición es posible ya que al cabo de 7 días no ha endurecido E-50 y E-100 equivalen a los módulos de elasticidad para un alargamiento del cuerpo de prueba del 50 o 100%								

REIVINDICACIONES

1. Composición endurecible que comprende

- a) un polímero P con al menos dos grupos finales de las fórmulas siguientes (I) y (II)



y/o

- b) dos polímeros P_1 y P_2 , de manera que el polímero P_1 presenta grupos finales de la fórmula siguiente (I),



y el polímero P_2 grupos finales de la fórmula siguiente (II)



donde,

A equivale a un grupo de enlace bivalente, **que se caracteriza por que** el grupo de enlace A bivalente equivale a un grupo amida, carbonato, urea, imino, carboxi, carbonato, tio-, mercapto- o sulfonato o bien un átomo de oxígeno, K^1 y K^2 , independientemente uno del otro, equivale a un grupo hidrocarbonado alifático bivalente, que presenta una cadena principal de 1 hasta 6 átomos de carbono, donde los grupos hidrocarbonados K^1 y K^2 son distintos, X, Y independientemente uno de otro, son un grupo hidroxilo o bien un grupo hidrolizable, R^1 , R^2 independientemente uno de otro, equivalen a un radical hidrocarbonado con 1 hasta 20 átomos de C, y m tiene el valor de 0 ó 1

2. Composición conforme a la reivindicación 1, **que se caracteriza por que** K^1 equivale a $-CH_2$.

3. Composición conforme a la reivindicación 1 ó 2, **que se caracteriza por que** K^2 equivale a $-(CH_2)_3$

4. Composición conforme a una de las reivindicaciones anteriores, **que se caracteriza por que** R^1 y R^2 equivalen independientemente uno de otro a $-CH_3$ ó C_2H_5 .

5. Composición conforme a una de las reivindicaciones anteriores, **que se caracteriza por que**

c) X e Y y/o

d) R^1 y R^2

son iguales

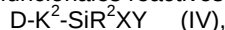
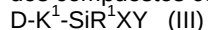
6. Composición conforme a una de las reivindicaciones anteriores, **que se caracteriza por que** los polímeros P, P_1 , P_2 presentan una estructura que se elige de las resinas alquídicas, los (met) acrilatos y las (met) acrilamidas así como de sus sales, resinas fenólicas, polialquilenos, poliamidas, policarbonatos, polioles, poliéteres, poliésteres, poliuretanos, polímeros de vinilo, siloxanos así como copolímeros compuestos por al menos dos de las clases de polímeros mencionadas, en particular el óxido de polietileno y/o el óxido de polipropileno.

7. Composición conforme a la reivindicación 6, **que se caracteriza por que** el peso molecular M_n de la estructura polimérica se sitúa entre 3000 y 5000 g/mol.

8. Procedimiento para la fabricación de una composición endurecible, en la que

- a) un polímero P' con una estructura polimérica con al menos dos grupos funcionales terminales C y

- b) dos compuestos con grupos D funcionales reactivos frente a C de las fórmulas generales (III) y (IV),



reaccionan unos con otros,

de manera que se añaden las sustancias (III) y (IV) al mismo tiempo o bien primero el compuesto (IV) y luego el compuesto (III) en un intervalo de tiempo de 5-15 minutos, al polímero P', donde C y D se eligen de los grupos

- $-OH$, NHR^4 , $-NH_2$, $-Cl$, $-Br$, $-SH$ y
- $-NCO$, $-NCS$, $-C(=O)Cl$, $-C(=O)OR^5$

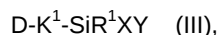
y C y D no pertenecen al mismo grupo,

K^1 , K^2 independientemente uno de otro, equivale a un grupo hidrocarbonado alifático bivalente, que presenta una cadena principal de 1 a 6 átomos de carbono, donde los grupos hidrocarbonados K^1 , K^2 son distintos, X, Y independientemente uno de otro corresponden a un grupo hidroxilo o a un grupo hidrolizable,

R^1, R^2, R^4, R^5 son independientes uno de otro y equivalen a un radical hidrocarbonado con 1 hasta 20 átomos de C.

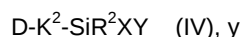
9. Procedimiento para la fabricación de una composición endurecible, en la que inicialmente

- a) un polímero P' con una estructura polimérica con al menos dos grupos funcionales terminales C reacciona con el compuesto (III)



y aparte de ello

- b) un polímero P'' con una estructura polimérica con al menos dos grupos funcionales C reacciona con el compuesto (IV)



- c) a continuación los productos de reacción de a) y b) se mezclen, de manera que C y D se elijan de uno de los grupos

- -OH, NHR^4 , $-NH_2$, -Cl, -Br, -SH y
- -NCO, -NCS, $-C(=O)Cl$, $-C(=O)OR^5$

y C y D no pertenezcan al mismo grupo,

K^1, K^2 independientemente uno de otro, equivale a un grupo hidrocarbonado alifático bivalente, que presenta una cadena principal de 1 a 6 átomos de carbono, donde los grupos hidrocarbonados K^1, K^2 son distintos,

X, Y independientemente uno de otro corresponden a un grupo hidroxilo o a un grupo hidrolizable,

R^1, R^2, R^4, R^5 son independientes uno de otro y equivalen a un radical hidrocarbonado con 1 hasta 20 átomos de C.

10. Procedimiento conforme a la reivindicación 8 o a la reivindicación 9, **que se caracteriza por que** el procedimiento se lleva a cabo a una temperatura elevada, en particular entre 60 y 100°C.

11. Procedimiento conforme a una de las reivindicaciones 8 hasta 10, **que se caracteriza por que** la relación de los grupos funcionales D respecto a C se encuentra entre 3:1 hasta 1:1, en particular entre 2:1 y 1,3:1.

12. Composición, que se fabrica mediante un procedimiento conforme a una de las reivindicaciones 8 hasta 11.

13. Preparado, que contiene una composición conforme a una de las reivindicaciones 1 hasta 7 o bien la reivindicación 12.

14. Uso de una composición conforme a una de las reivindicaciones 1 hasta 7 o bien la reivindicación 12, o bien de un preparado conforme a la reivindicación 13 como sustancia adhesiva o sellante.