



19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 367 468**

51 Int. Cl.:

C08J 3/03 (2006.01)	C08L 83/04 (2006.01)
C09D 183/04 (2006.01)	C09J 183/04 (2006.01)
C09K 3/10 (2006.01)	C08L 23/02 (2006.01)
C08L 25/06 (2006.01)	C08L 25/08 (2006.01)
C08L 31/04 (2006.01)	C08L 33/08 (2006.01)
C08L 33/10 (2006.01)	C08L 75/04 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **08861914 .3**

96 Fecha de presentación : **09.12.2008**

97 Número de publicación de la solicitud: **2231754**

97 Fecha de publicación de la solicitud: **29.09.2010**

54

Título: **Composiciones reticulables que contienen dispersiones acuosas de organopolisiloxanos.**

30

Prioridad: **14.12.2007 DE 10 2007 060 919**
03.01.2008 DE 10 2008 003 155

45

Fecha de publicación de la mención BOPI:
03.11.2011

45

Fecha de la publicación del folleto de la patente:
03.11.2011

73

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

72

Inventor/es: **Plantenberg, Thomas;**
Helpenstein, Klaus;
Dunekake, Ralf y
Klein, Johann

74

Agente: **Isern Jara, Jorge**

ES 2 367 468 T3

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

DESCRIPCIÓN

Composiciones reticulables que contienen dispersiones acuosas de organopolisiloxanos

La presente invención se refiere a composiciones reticulables (curables) basadas en dispersiones acuosas de organopolisiloxanos condensables, en especial provistos de grupos funcionales hidroxilo, y a su utilización como adhesivos o agentes de estanqueidad.

Los agentes de estanqueidad monocomponentes, que con exclusión de agua son estables al almacenaje y en presencia de agua se vulcanizan a temperatura ambiente para formar elastómeros, se conocen con el nombre de "agentes de estanqueidad de silicona". Estos productos se emplean en grandes cantidades por ejemplo en la industria de la construcción. La base de estas mezclas son polímeros terminados en grupos sililo, que llevan sustituyentes reactivos, por ejemplo grupos hidrolizables. Los grupos hidrolizables pueden ser por ejemplo grupos alcoxi, grupos acetoxi, grupos amino o grupos oxima. Estos agentes de estanqueidad se caracterizan porque despliegan un excelente comportamiento adhesivo sobre múltiples sustratos. Pero el inconveniente de estos agentes de estanqueidad estriba en que los grupos hidrolizables se separan de la cadena polimérica en el primer paso del proceso de reticulación (curado) y escapan hacia la atmósfera circundante. Su utilización en recintos cerrados es, pues, posible solamente en grado limitado si se pretende trabajar sin molestias olfativas y/o sin detrimento de la higiene en el trabajo.

Desde hace un cierto tiempo se conocen dispersiones acuosas basadas en aceites de silicona viscosos, que después de la evaporación del agua de la dispersión se reticulan por desprendimiento de agua formando elastómeros. En estos sistemas acuosos, en especial en las dispersiones basadas en aceites de silicona hidroxilados, no se liberan compuestos orgánicos volátiles en cantidades apreciables. Otra ventaja de las composiciones acuosas es su mayor facilidad de procesamiento (transformación).

Es conocido, por ejemplo, que la incorporación de reticulantes (en especial ácido silícico coloidal, silicatos alcalinos, polialcoxisilanos, polialqueniloxisilanos, poliáciloxisilanos, poliacetiminoxisilanos, poliamino- o poliamido-silanos, siliconatos, polisilicatos, resinas de silsesquioxano, resinas de silicona hidroxiladas, alcoxiladas o aciloxiladas reactivas) a una emulsión acuosa de aceite de silicona hidroxilado después de la adición de las cargas de relleno y de los catalizadores organometálicos permite obtener una dispersión que, por desprendimiento de agua, puede reticular para formar un elastómero, véase por ejemplo las patentes US-A-4 221 688; US-A-4 244 849; US-A-3 355 406; US-A-3 294 725; US-A-4 584 341; USA-4 618 642; US-A-4 608 412; US-A-4 554 187; EP-A-266 729; EP-A-332 544; EP-A-304 719; EP-A-365 439; FR-A-2 642 765; FR-A-2 637 606; FR-A-2 638 166).

En los documentos DE-A-2047919; DE-A-2157580; DE-A-2129987 y EP-A-169 098 para obtener una emulsión acuosa de aceite de silicona hidroxilado se propone partir de un aceite hidroxilado ya polimerizado y añadirlo a una emulsión acuosa, estabilizando la emulsión con un tensioactivo aniónico y/o no iónico. Los procedimientos convencionales (uso de dispositivos de tipo molino de bolas, homogenizadores) están limitados a la emulsión de polímeros que tenga una viscosidad inferior a 5000 mPas; pero difícilmente se consigue emulsionar aceites más viscosos, con detrimento de la granulometría y por tanto de la estabilidad de la emulsión resultante, ya que la granulometría continúa siendo muy grosera, muy superior a 1 µm. Por esta razón se obtiene la emulsión de aceite de silicona reactivo empleado en general por polimerización en emulsión de oligómeros cíclicos o lineales de peso molecular bajo, que son fáciles de emulsionar por procedimientos clásicos, es decir, empleando un tensioactivo aniónico, que desempeña también con preferencia la función de catalizador de polimerización (US-A-3 294 725; US-A-3 360 491).

Según las recomendaciones de la patente US-A-4 608 412 son necesarios polímeros dispersados de pesos moleculares muy elevados (PM > 200 000) para obtener agentes de estanqueidad de buenas propiedades mecánicas, en especial alargamiento a la rotura elevado, antes y después del almacenado de la dispersión en un cartucho cerrado herméticamente; según este procedimiento se obtienen las dispersiones acuosas por polimerización en emulsión en presencia de un tensioactivo iónico, a menudo aniónico, lo cual merma la estabilidad del agente de estanqueidad y reduce sus prestaciones, por ejemplo una adhesión deficiente sobre una serie de sustratos empleados en el sector de la construcción y propiedades mecánicas insuficientes.

En el documento WO 94/09059 se describen dispersiones acuosas que contienen por lo menos un aceite de organopolisiloxano, que puede reticularse por condensación formando un elastómero, eventualmente un reticulante, un silano, una carga de relleno inorgánica y una cantidad catalítica de un compuesto reticulante. Estas dispersiones se obtiene por amasado de una fase de aceite de silicona que tiene una viscosidad por lo menos de 3 Pas, esta fase de aceite de silicona contiene el aceite de organopolisiloxano a reticular y eventualmente un reticulante que contiene un silano, la carga de relleno y el agente de reticulación. La mezcla contiene además una fase acuosa formada por agua y por lo menos un emulsionante. La proporción ponderal entre agua y agua más emulsionante se elige de manera que la viscosidad de la fase acuosa sea por lo menos tan elevada como la viscosidad de la fase del aceite de silicona. Esta mezcla deberá amasarse con cizallamiento suficiente durante un tiempo suficientemente prolongado para que se forme una emulsión de aceite en agua que tenga una tamaño de partículas de 0,1 a 5 µm. Eventual-

mente puede diluirse después esta emulsión con agua hasta un contenido de sólidos del 25 al 97 %. Estas dispersiones son apropiadas para la fabricación de pinturas elastoméricas, productos hidrófugos para fachadas, agentes de estanqueidad y/o productos elastoméricos ignífugos (resistentes a la llama).

5 En el documento EP 0 410 899 se publica una dispersión acuosa de aceite de silicona que contiene una emulsión de aceite en agua de un α,ω -dihidroxipolisiloxano, estabilizado por lo menos con un emulsionante aniónico o no iónico, una dispersión acuosa de un (co)polímero orgánico que tiene un tamaño de partícula entre 0,01 y 0,5 μm y un contenido de sólidos entre el 20 % y el 70 % (en peso), un reticulante, por lo menos una carga de relleno no silicato y opcionalmente un catalizador metálico. Esta dispersión de silicona ha de tener un contenido de sólidos por lo
10 menos del 40 % en peso. En este documento se propone que estas dispersiones puedan utilizarse para composiciones cosméticas capilares, destinadas en especial a elevar la durabilidad de una película de elastómero poroso generada sobre el cabello.

15 Por el documento WO 93/15159 se conocen composiciones de (auto)adhesivos, que contienen autoadhesivo de acrilato. Como aditivo, este adhesivo contiene del 2 al 10 % en peso (porcentaje referido a la sustancia seca) de un polidimetilsiloxano que tiene un peso molecular numérico medio entre 1.300 y 15.000. La función de este aditivo de polisiloxano es mejorar las propiedades de corte del (auto)adhesivo y en especial impedir el corrimiento (derretimiento) de los bordes cortados.

20 En el documento DE 29919310 U1 se describen productos idóneos para dar un tratamiento hidrófugo a las superficies. Estos productos contienen por lo menos dos aceites de silicona de viscosidades diferentes y una dispersión de acrilato y una mezcla de hidrocarburos alifáticos y aromáticos formada por hidrocarburos C_{10} - C_{12} . Estos productos están destinados al tratamiento de superficies de vidrio, para hacerlas repelentes al agua y conferirles una mejor transparencia, de modo que las lunas en cuestión tengan un aspecto más transparente y claro.

Existe, pues, demanda de agentes de estanqueidad de silicona de base acuosa, que tengan propiedades mecánicas plenamente satisfactorias. Deben desplegar en especial una buena adherencia sobre múltiples sustratos, como los empleados en el sector de la construcción, en especial sobre superficies de plástico.

25 Es, pues, objeto de la presente invención desarrollar nuevas composiciones acuosas de aceites de silicona que reticulen (curen) formando elastómeros de una elasticidad elevada y tengan un buen espectro de adherencia. Es deseable además que cuando se aplican tengan un tiempo de reticulación (curado) que facilite el trabajo del usuario.

El objeto de la presente invención se describe en las reivindicaciones, consiste en desarrollar una composición reticulable, que contiene:

- 30 a) por lo menos un organopolisiloxano que contiene grupos hidroxilo y/o grupos hidrolizables en dispersión acuosa,
b) por lo menos un organopolisiloxano que tiene un viscosidad dinámica de 0,05 a 7 Pa.s, por ejemplo de 0,2 a 7 Pa.s (medida con un Brookfield DV-II+, varilla 3, a 23°C) y está libre de grupos hidroxilo y/o grupos hidrolizables, en dispersión acuosa,
35 c) por lo menos un reticulante,
d) por lo menos un emulsionante,
e) por lo menos un catalizador de reticulación,
f) por lo menos una dispersión acuosa de poliuretano libre de silicio,
g) por lo menos una carga de relleno,
h) opcionalmente agua.

40 Aparte de la cantidad de agua contenida en las dispersiones empleadas es posible añadir agua a la composición de la invención, pero no es absolutamente necesario.

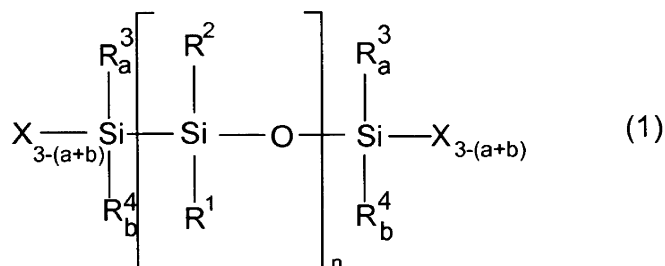
Constituye un objeto de la presente invención esencialmente una dispersión acuosa de aceites de silicona, que contiene:

- 45 a) por lo menos un organopolisiloxano que contiene grupos hidroxilo o grupos hidrolizables,
b) por lo menos un organopolisiloxano de baja viscosidad, libre de grupos hidroxilo o grupos hidrolizables,
c) un reticulante,
d) por lo menos un emulsionante,
e) por lo menos un catalizador de reticulación,
f) por lo menos una dispersión acuosa de poliuretano libre de silicio,
50 g) por lo menos una carga de relleno,
h) agua.

Otro objeto de la presente invención es el uso de una composición del tipo recién mencionado como adhesivo o agente de estanqueidad o composición de recubrimiento reticulables, que tengan una mejor adherencia.

El organopolisiloxano que contiene grupos hidroxilo y/o grupos hidrolizables es con preferencia un organopolisiloxano con grupos funcionales en las posiciones α y ω , que tiene por lo menos dos grupos funcionales por molécula, que
5 son condensables, eventualmente después de la hidrólisis.

Los organopolisiloxanos de este tipo pueden representarse mediante la fórmula general (1).



En la fórmula (1):

- 10 - a es el número 0 ó 1,
- b es el número 0 ó 1,
- a+b suman 0; 1 ó 2;
- n tiene un valor suficiente para conferir al polímero de la fórmula (1) la viscosidad deseada, n es con preferencia un valor de 500 a 10.000 o bien de 750 a 10.000, con preferencia especial de 1.100 a 6.000, en especial de 1.500 a 2.000;
- 15 - los restos X son iguales o diferentes y significan:
 - un grupo OH cuando a + b suman 2,
 - un resto alcoxi o alquenioksi de 1 a 10 átomos de carbono,
 - un resto ariloxi de 6 a 13 átomos de carbono,
 - un resto aciloxi de 1 a 13 átomos de carbono,
 - 20 - un grupo cetiminoxi de 1 a 8 átomos de carbono o
 - un grupo funcional amino o amido de 1 a 6 átomos de carbono, que está unido al silicio mediante un enlace Si-N;
- los restos R^1 y R^2 son iguales o distintos y significan restos alquilo o alqueniilo alifáticos orgánicos, de 1 a 10 átomos de carbono o restos aromáticos, en especial restos fenilo, dichos restos pueden estar opcionalmente sustituidos por átomos de halógeno o por grupos ciano; pero con preferencia por lo menos el 80% de los restos son grupos metilo;
- 25 - los restos R^3 y R^4 son iguales o distintos y significan restos alquilo, aminoalquilo, poliaminoalquilo, epoxialquilo, alqueniilo alifáticos orgánicos, de 1 a 13 átomos de carbono, restos arilo aromáticos de 6 a 13 átomos de carbono; pero están presentes por lo menos 2 grupos funcionales condensables, eventualmente después de la hidrólisis, y con preferencia por lo menos 3 por molécula y con preferencia por lo menos el 80% de los restos de R^1 a R^4 significa grupos metilo.
- 30

Como ejemplos de restos X cabe mencionar los grupos siguientes:

- 35 - alcoxi, por ejemplo metoxi, etoxi, octiloxi,
- alqueniloxilo, por ejemplo viniloxi, hexenioksi, isopropenioksi,
- ariloxi, por ejemplo feniloxi,
- aciloxi, por ejemplo acetoxi,
- cetiminoxi, por ejemplo $ON=C(CH_3)C_2H_5$,
- derivados de amino, por ejemplo etilamino, fenilamino,
- derivados de amido, por ejemplo metilacetamido.

40 Como restos alifáticos o aromáticos orgánicos cabe mencionar:

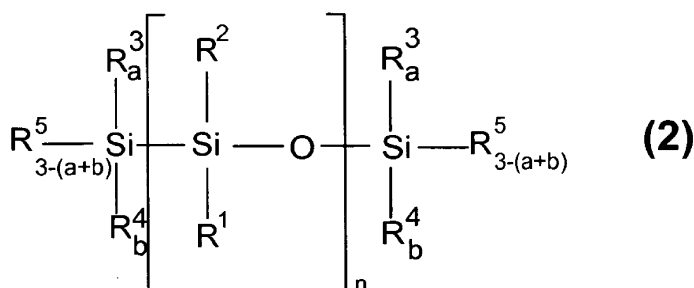
- para R^1 , R^2 por ejemplo los grupos metilo, etilo, octilo, trifluorpropilo, vinilo, fenilo;
- para R^3 , R^4 : por ejemplo los grupos metilo, etilo, octilo, vinilo, alilo, fenilo; $-(CH_2)_3-NH_2$; $-(CH_2)_3-NH-(CH_2)_2-NH_2$.

En una forma preferida de ejecución de la composición reticulable según la invención, el o los organopolisiloxano(s) que contiene(n) grupos hidroxilo y/o grupos hidrolizables está(n) funcionalizado(s) en ambos extremos de la cadena

5 en cada caso con un grupo hidroxilo y no contiene(n) otros grupos hidroxilo ni grupos hidrolizables. Estos organopolisiloxanos terminados en grupos OH son especialmente ventajosos porque pueden condensarse directamente entre sí. Para la reticulación final no se requiere, pues, ningún paso de hidrólisis, que se traduzca en la liberación de grupos hidrolizables que conllevan una molestia olfativa y/o un deterioro de la higiene laboral. Durante la condensación se libera únicamente agua.

El o los organopolisiloxano(s) que contiene(n) grupos hidroxilo y/o grupos hidrolizables de la fórmula (1) tiene(n) una viscosidad dinámica de 35 a 1000 Pa.s, con preferencia de 50 a 1000 Pa.s, con preferencia de 75 a 500 Pa.s, en especial de 100 a 160 Pa.s (medida con un Brookfield DV-II+, varilla 3, a 23°C con un gradiente de cizallamiento de 1 s⁻¹).

10 El organopolisiloxano de baja viscosidad, libre de grupos hidroxilo, puede representarse mediante la siguiente fórmula (2).



15 En ella, los restos de R¹ a R⁴ tienen los mismos significados que se han definido para la anterior fórmula (1), R⁵ puede tener el mismo significado que R¹ o R². Son especialmente preferidos los organopolisiloxanos de baja viscosidad, en los que por lo menos el 80 % de los restos de R¹ a R⁵ significan un grupo metilo; n es un número de 3 a 100, con preferencia de 5 a 50, en especial de 8 a 15.

20 El organopolisiloxano de baja viscosidad tiene con preferencia una viscosidad dinámica a 23°C de 0,05 a 7 Pa.s, por ejemplo de 0,2 a 7 Pa.s, con preferencia de 0,4 a 3,5 Pa.s, en especial de 0,5 a 1,5 Pa.s. La viscosidad dinámica mencionada se mide normalmente en un viscosímetro rotativo, por ejemplo en un viscosímetro Brookfield RVP. La cantidad de organopolisiloxano de baja viscosidad empleado en la composición puede variar dentro de amplios márgenes, añadiéndose con preferencia entre 1 y 30 partes en peso o partes del organopolisiloxano de baja viscosidad por cada 100 partes en peso o partes del organopolisiloxano provisto de grupos hidroxilo o de grupos hidrolizables.

25 Los reticulantes que pueden utilizarse en los agentes de estanqueidad de silicona son de por sí conocidos, como ejemplos concretos y preferidos de agentes reticulantes a emplear cabe mencionar: el ácido silícico coloidal, el silicato sódico, el ácido silícico pirógeno o precipitado, los organosilicatos de metales alcalinos, las microemulsiones de una resina de silsesquioxano, las resinas de silicona reactiva que tienen peso molecular bajo, en especial un peso molecular entre 1000 y 4000, las resinas de silicona de peso molecular elevado que tienen grupos alcoxi y/o aciloxi (insolubles en tolueno), en especial un peso molecular superior a 4000-10000, las resinas de silicona hidroxiladas, los alcoxisilanos, los alquilaminosilanos, los alquilamidossilanos. Pueden utilizarse también mezclas de los reticulantes recién nombrados. Se emplean de 0,1 a 100 partes en peso de reticulante por cada 100 partes en peso de organopolisiloxano o de la mezcla de los organopolisiloxanos.

35 El tensioactivo (emulsionante) empleado para la fabricación de la composición de la invención puede ser en principio un emulsionante aniónico, catiónico o no iónico. Normalmente y también en el marco de la presente invención es preferido como emulsionante un emulsionante no iónico. El emulsionante o la mezcla de emulsionantes tiene con preferencia un valor HLB (hydrophilic lipophilic balance = equilibrio hidrófilo-lipófilo) de 8 a 15. Los emulsionantes no iónicos preferidos con productos de etoxilación de alcoholes grasos de cadena larga, productos de alcoxilación de alquifenoles o pueden utilizarse incluso los copolímeros de bloques de poli(óxido de propileno)/poli(óxido de etileno). Otros ejemplos de emulsionantes apropiados con los alquilglucósidos, los alquilpoliglucósidos, los amidas grasas polialcoxiladas, los éteres de azúcar y los ésteres de azúcar. Opcionalmente pueden utilizarse también mezclas de varios de los emulsionantes citados. Los emulsionantes se emplean en una cantidad de 1 a 20 partes en peso por cada 100 partes en peso del organopolisiloxano o de la mezcla de organopolisiloxanos.

45 Como catalizadores de reticulación (curado) pueden utilizarse un gran número de los catalizadores habituales de la química de los silanos, con preferencia son sales metálicas de ácidos carboxílicos, por ejemplo sales de plomo, de cinc, de circonio, de titanio, de hierro, de bario, de calcio, de manganeso y, en especial, de estaño. Pueden emplear-

se también compuestos quelatos, por ejemplo los quelatos dicarbonilo de los metales recién mencionados. En el caso de los compuestos de estaño pueden utilizarse en especial los dicarboxilatos de diorganoestaño, p.ej. el dilaurato de dibutil-estaño (DBTL), el dilaurato de dioctil-estaño, el diacetato de dibutil-estaño o el diacetato de dioctil-estaño. Los intervalos ponderales típicos para los catalizadores de reticulación empleados se sitúan entre 0,01 y 3 partes en peso del catalizador de reticulación por cada 100 partes en peso del organopolisiloxano u organopolisiloxanos.

Un componente esencial de la composición de la invención es por lo menos una dispersión acuosa de poliuretano libre de silicio. La o las dispersiones acuosas pueden elegirse entre poliacrilatos, polimetacrilatos y copolímeros de acrilato/metacrilato, poliestireno, copolímeros de estireno, en especial con acrilatos o metacrilatos, polímeros de acetato de vinilo o copolímeros de acetato de vinilo, en especial con etileno y/o acrilatos o estireno, y poliolefinas. Es posible además emplear mezclas de dispersiones de polímeros libres de silicio. La adición de dispersiones de este tipo contribuye a ampliar el espectro de adherencia y mejora la adherencia de la composición en especial sobre plásticos.

La composición reticulable de la invención contiene una dispersión acuosa de poliuretano libre de silicio. Una dispersión de este tipo aporta en grado especialmente alto una mejora de la adherencia sobre plásticos, en especial si se compara con las dispersiones de acrilato o de estireno-acrilato y con las dispersiones de copolímeros de acetato de vinilo.

La fabricación de la dispersión acuosa de poliuretano se realiza por procedimientos de por sí conocidos. Para ello se obtiene en primer lugar un prepolímero terminado en grupos NCO por reacción de alcoholes bi- o polifuncionales (polioles) con di- o poli-isocianatos. Opcionalmente, estos pueden seguir transformándose por alargamiento de la cadena, p.ej. con diaminas, en poliuretanos de peso molecular más elevado. Para obtener una dispersión de poliuretano que se emulsione incluso en agua se incrustan en la molécula grupos hidrófilos, p.ej. grupos carboxi o ácido sulfónico aniónicos o incluso grupos catiónicos. Estos poliuretanos pueden obtenerse en primer lugar en disolventes orgánicos inertes, por razones de viscosidad. En este caso, después de la dispersión se elimina el disolvente o la mezcla de disolventes por destilación de la emulsión.

En otra forma preferida de ejecución de la composición reticulable de la invención el polímero de poliuretano se obtiene a partir de polieterpolioles, poliesterpolioles, polioxialquilenos terminados en grupos amino y/o poliolefinas provistas de grupos funcionales hidroxilo así como a partir de di- o poli-isocianatos y ácidos dihidroxicarboxílicos.

Como isocianatos pueden utilizarse en principio todos los di- y poli-isocianatos aromáticos, alifáticos o cicloalifáticos industrialmente disponibles. Pero son especialmente preferidos los siguientes diisocianatos alifáticos o cicloalifáticos:

4,4'-diclohexilmetanodiisocianato (H₁₂MDI), 1-isocianatometil-3-isocianato-1,5,5-trimetil-ciclohexano (isoforona-diisocianato, IPDI), ciclohexano-1,4-diisocianato, xilileno-diisocianato hidrogenado (H₆XDI), 1-metil-2,4-diisocianato-ciclohexano, m- o p-tetrametilxilenodiisocianato (m-TMXDI, p-TMXDI), dímeros de ácido graso-diisocianato, tetrametoxibutano-1,4-diisocianato, butano-1,4-diisocianato, hexano-1,6-diisocianato (HDI), 1,6-diisocianato-2,2,4-trimetilhexano, 1,6-diisocianato-2,4,4-trimetilhexano, butano-1,4-diisocianato y 1,12-dodecanodiisocianato (C₁₂DI). Opcionalmente pueden utilizarse también los correspondientes productos trímeros de formación de biuret o de formación de isocianurato de los diisocianatos recién mencionados.

Como polioles se emplean los polieterpolioles, polialquilendioles, poliesterpolioles. Como polieterpolioles se emplean los polipropilenglicoles o polibutilenglicoles por sí conocidos. Son ejemplos de ellos los polipropilenglicoles di- o trifuncionales, que tienen dos o tres grupos hidroxilo por molécula y un peso molecular comprendido entre 400 y 20000, con preferencia entre 1000 y 6000. Pueden utilizarse también copolímeros estadísticos y/o de bloques del óxido de etileno y del óxido de propileno. Otro grupo de poliéteres que pueden utilizarse con preferencia son los politetrametilenglicoles (polibutilenglicoles, poli(oxitetrametilen)glicoles, poli-THF), dichos politetrametilenglicoles tienen un peso molecular comprendido entre 600 y 6000.

Como poliesterpolioles son idóneos los que se obtienen por condensación de ácidos di- o tricarboxílicos, p.ej. el ácido adípico, el ácido sebácico, el ácido glutárico, el ácido azelaico, el ácido subérico, el ácido undecanodioico, el ácido dodecanodioico, el ácido 3,3-dimetilglutárico, el ácido tereftálico, el ácido isoftálico, el ácido hexahidroftálico, los ácidos grasos dímeros o sus mezclas con dioles o triles de bajo peso molecular, p.ej. etilenglicol, propilenglicol, dietilenglicol, trietilenglicol, dipropilenglicol, 1,4-butanodiol, 1,6-hexanodiol, 1,8-octanodiol, 1,10-decanodiol, 1,12-dodecanodiol, dímeros de alcoholes grasos, glicerina, trimetilolpropano o sus mezclas. Otro grupo de polioles es el formado por los poliésteres basados en la ε-caprolactona, también llamados "policaprolactonas".

Pueden utilizarse también poliesterpolioles de origen petroquímico. Los poliesterpolioles de este tipo pueden obtenerse por ejemplo por apertura total del anillo de triglicéridos epoxidados de una mezcla de grasas que contiene ácidos grasos por lo menos parcialmente olefinicamente insaturados, que tienen de 1 a 12 átomos de C y posterior

transesterificación parcial de los derivados triglicéridos para formar los alquilesterpolioles de 1 a 12 átomos de C en el resto alquilo. Otros polioles apropiados con los policarbonato-polioles y los dimerdioles (empresa Cognis) así como el aceite de ricino y sus derivados, p.ej. el aceite de ricino parcialmente deshidratado.

5 Como grupos hidrófilos pueden incorporarse a la molécula del poliuretano grupos catiónicos en forma de poliaminas, pero la dispersión de poliuretano presenta con preferencia grupos aniónicos, en especial grupos ácidos sulfónico y con preferencia especial grupos carboxilo. Los ácidos carboxílicos idóneos para incorporarse a la estructura del poliuretano son los ácidos dihidroxicarboxílicos, por ejemplo el ácido dihidroxipropanoico, el ácido dihidroxicinámico, dihidroxibenzoico o los ácidos α,α -dimetilolalcanoicos, p.ej. el ácido 2,2-dimetilolacético, el ácido 2,2-dimetilolpropiónico, el ácido 2,2-dimetilolbutírico y el ácido 2,2-dimetilolpentanoico. Para emulsionar o dispersar el poliuretano carboxilado en la fase acuosa se neutralizan los grupos carboxilo con un agente neutralizador, para ello se emplean con preferencia las aminas terciarias, por ejemplo la trimetilamina, la trietilamina, la tributilamina, la dietilanilina, la trifetilamina, la dimetiletanolamina, la dietiletanolamina, la metildietanolamina o la trietanolamina. El paso de la neutralización puede realizarse tanto en la fase orgánica como en la fase acuosa. Es posible además emplear para el agente de estanqueidad de la invención las formulaciones de poliuretano que son productos comerciales, ejemplos de ello son los productos U-5200VP o U-350VP de la empresa Alberdingk-Boley.

Las dispersiones acuosas de polímeros que no contienen silicio se emplean en cantidades comprendidas entre 0,01 y 50 partes en peso, con preferencia entre 15 y 40 o por ejemplo también entre 0,5 y 10 partes en peso de la dispersión de polímero por cada 100 partes en peso del organopolisiloxano del aceite de organopolisiloxano o de la mezcla de organopolisiloxanos.

20 Como cargas de relleno pueden utilizarse cargas de relleno (o de refuerzo) que contengan silicio y ciertamente en la cantidad en la que los aditivos que contienen silicio no se emplean como reticulantes. Son ejemplos de ello el ácido silícico coloidal, el ácido silícico pirógeno, el ácido silícico precipitado. Son ejemplos de cargas de relleno semirreforzantes las tierras de diatomeas, el cuarzo molido y la cristobalita. Son ejemplos de cargas de relleno que no contienen silicio el carbonato cálcico natural, molido o precipitado, el óxido de aluminio hidratado, el hidróxido magnésico, el negro de humo, el dióxido de titanio, el óxido de aluminio, la mica, el óxido de cinc, el talco, el óxido de hierro, el sulfato bórico, la cal apagada o las mezclas de estas cargas de relleno. Las cargas de relleno, en especial las cretas (carbonatos cálcicos) pueden haberse tratado también en su superficie ("gecoated"). El tamaño medio de partícula de estas cargas de relleno deberá situarse entre 0,001 y 300 μm . Las cargas de relleno se emplean en cantidades comprendidas entre 50 y 400 partes en peso de carga de relleno por cada 100 partes en peso del aceite de organopolisiloxano o de la mezcla de organopolisiloxanos.

En otra forma preferida de ejecución de la composición reticulable de la invención, dicha composición contiene además por lo menos un silano organofuncional. Este tipo de silanos se emplean con preferencia como adherentes. Se entiende por adherente aquella sustancia que mejora las propiedades adherentes de las capas adhesivas sobre las superficies.

35 Son ejemplos de silanos organofuncionales el 3-isocianatopropiltrióxosilano, el 3-isocianatopropiltrimetoxisilano, 3-(2,3-epoxipropoxi)propiltrimetoxisilano, 3-(2,3-epoxipropoxi)propiltrióxosilano, 3-(2,3-epoxipropoxi)propildietoximetilsilano, 3-(2,3-epoxipropoxi)propiletóxidimetilsilano, 3-mercaptopropiltrimetoxisilano, 3-mercaptopropiltrióxosilano, 3-mercaptopropildietoximetilsilano, 3-mercaptopropiletóxidimetilsilano y las mezclas de los silanos recién nombrados. Pueden emplearse también oligómeros de los silanos recién nombrados. Ejemplos de ello son el Dynasytan[®] 1146, Dynasytan[®] 6490, Dynasytan[®] 6498, Dynasytan[®] 6598, Dynasytan[®] 9896, Dynasytan[®] HYDROSIL 1151, Dynasytan[®] HYDROSIL 2627, Dynasytan[®] HYDROSIL 2776, Dynasytan[®] HYDROSIL 2909 o Dynasytan[®] HYDROSIL 2926 de la empresa EvoniK. La cantidad de los silanos organofuncionales adherentes o intensificadores de adherencia a utilizar dependerá de los sustratos a pegar, pero se situará con preferencia en una cantidad inferior al 5 % en peso, con preferencia especial inferior al 2 % en peso, porcentaje referido a la composición total de la dispersión del agente de estanqueidad.

Como otros auxiliares y aditivos habituales podrán estar presentes en las composiciones de la invención resinas adherentes, otros aditivos adherentes, pigmentos, plastificantes y/o estabilizadores, catalizadores o sus mezclas, en una cantidad de 0 a 50 partes en peso por cada 100 partes en peso del organopolisiloxano o del aceite de organopolisiloxano o de la mezcla de organopolisiloxano o de la mezcla de aceites de organopolisiloxano.

50 La cantidad de agua añadida a la formulación o la composición de la invención dependerá del contenido de agua de la dispersión de aceite de organopolisiloxano empleada y/o de la dispersión de polímero que no contiene silicio, así como de las propiedades reológicas requeridas de la composición. Normalmente contienen de 1 a 30 partes en peso de agua, con preferencia de 2 a 20 partes en peso, por cada 100 partes en peso del aceite de organopolisiloxano o de la mezcla de aceites de organopolisiloxano.

En otra forma preferida de ejecución de la composición reticulable de la invención, dicha composición contiene por cada 100 partes en peso de organopolisiloxano o de mezcla de organopolisiloxanos o por cada 100 partes en peso de aceite de organopolisiloxano o de mezcla de aceites de organopolisiloxano

- a) de 0,1 a 100 partes en peso por lo menos de un reticulante,
- 5 b) de 1 a 20 partes en peso de un emulsionante o de una mezcla de emulsionantes no iónicos,
- c) de 0,001 a 3 partes en peso, con preferencia de 0,01 a 3, de un catalizador o de una mezcla de catalizadores de reticulación,
- d) de 0,01 a 50 partes en peso, con preferencia de 15 a 40 o incluso de 0,5 a 10 partes en peso de por lo menos una dispersión acuosa de poliuretano,
- 10 e) de 50 a 400 partes en peso por lo menos de una carga de relleno,
- f) de 1 a 50 partes en peso de agua, con preferencia de 2 a 20 partes en peso,
- g) de 0 a 50 partes en peso de otros auxiliares y aditivos.

Las composiciones de la invención pueden fabricarse por métodos de por sí conocidos en máquinas mezcladoras, con fuerte acción cizalladora, entre ellas cabe mencionar p.ej. las amasadoras, las mezcladoras planetarias, las 15 mezcladoras internas, las llamadas mezcladoras "Banbury", las extrusoras de doble husillo y máquinas similares que los expertos ya conocen.

Frente a los agentes de estanqueidad conocidos hasta el momento, los adhesivos y agentes de recubrimiento basados en dispersiones acuosas de organopolisiloxano, las composiciones de la invención se caracterizan por una mejor adherencia sobre múltiples sustratos, en especial sobre las superficies de plástico habituales en el sector 20 sanitario y en la cocina.

Con los siguientes ejemplos de ejecución se pretende ilustrar la invención con mayor detalle, pero los ejemplos elegidos no constituyen una limitación del alcance del objeto de la invención.

Ejemplos

Ejemplo de fabricación de una emulsión de silicona (emulsión básica)

- 25 Se emulsionan 372 g de polidimetilsiloxano α,ω -dihidroxilado (Bluestar Rhodorsil 48V135000), 28 g de polidimetilsiloxano de baja viscosidad, 4 g de resina de silicona (Bluestar Resine 4509) y 28 g de una solución acuosa de alcoholes grasos etoxilados al 85% en 8,5 g de agua. A continuación se añaden a la emulsión otros 60 g de agua, 9 g de dióxido de titanio y 400 g de creta con agitación constante.

Ejemplo de fabricación de una composición a la que se añade látex (composición de la invención)

- 30 Se emulsionan entre sí 180 g de la emulsión básica y 20 g de dispersión de látex. Se les añaden 4,7 g de emulsión de silano (γ -aminopropiltrihiidroxisilano) y 0,25 g de emulsión de catalizador (laurato de dioctil-estaño). Finalmente se envasa el producto acabado en un cartucho. Después de aprox. una semana de maduración, el producto está listo para el uso.

Para los ensayos descritos a continuación se ajustan todas las dispersiones, eventualmente diluyendo con agua, a un contenido de sólidos del 40 %. Se mide el aumento de la fuerza necesaria para el pelado con respecto a la fuerza necesaria para el pelado de la emulsión básica que lleva incorporada la emulsión de silano y de catalizador. Se aplica un cordón de un diámetro aprox. de 0,5-1 cm sobre el sustrato, que se reticula durante una semana en condiciones climáticas controladas (23°C y un 50 % de humedad relativa del aire). La medición de la fuerza de pelado se realiza en un dinamómetro (Zwick Z010) arrancando el cordón por tracción en un ángulo de 90° con respecto a la superficie del sustrato. Sobre azulejos y sobre vidrio se observa un cuadro de rotura cohesiva para todas las composiciones de la invención ensayadas igual que para la composición de referencia. Los resultados se recogen en la 40 tabla 1.

Tabla 1

nº	emulsión básica porcentaje en peso (%)	dispersión de polímero porcentaje en peso (%)	tipo de dispersión de polímero	material de superficie	aumento de la fuerza de pelado (%)
1	90	10	poliuretano (U 350 VP) ¹	policarbonato	300
2	90	10	poliuretano (U 5200 VP) ¹	poliéster	200
3	95	5	poliuretano ²	policarbonato, poli(cloruro de vinilo),	150

				poli(metacrilato de metilo)	
4	90	10	poliuretano ²	poli(metacrilato de metilo)	200
5	90	10	poliuretano (U 3251) ¹	poli(metacrilato de metilo)	300
6*	90	10	acrilato Acronal 81D) ³	poli(metacrilato de metilo)	100
7*	90	10	acrilato (Primal 3362) ⁴	poli(metacrilato de metilo)	100
8*	90	10	estireno-acrilato (Acronal 290D) ³	poli(metacrilato de metilo)	25
9*	90	10	estireno-acrilato (Rhoimat DS 910 / Axilat DS 910) ⁵	poli(metacrilato de metilo)	25
10*	90	10	copolímero de etileno-acetato de vinilo	poli(metacrilato de metilo)	25

¹ fabricante: Alberdingk-Boley; ² fabricación: se fabrica un prepolímero de poliuretano por procedimientos ya conocidos a partir de 19,4 g de poli(THF) (PM = 1000 g/moles), 3,2 g de ácido dimetilolpropiónico y 12,6 g de TMXDl y después se dispersa en 64 g agua; ³ BASF; ⁴ fabricante: Rohm & Haas; ⁵ fabricante: Rhodia/Hexion Speciality Chemicals

* no pertenece a la invención

Los resultados indican que la adición de dispersiones de polímeros se traduce en una mejora significativa de la adherencia de las composiciones sobre superficies de plástico. Se obtienen resultados especialmente buenos con las dispersiones de poliuretano.

5 Se determinan además los parámetros mecánicos de la composición del ejemplo 5 en función del porcentaje ponderal de la dispersión de polímero, que se recogen en la tabla 2.

Tabla 2

nº	porcentaje ponderal de emulsión básica	porcentaje ponderal de látex	alargamiento a la rotura (%)	fuerza de rotura (N/mm ²)	módulo en un alargamiento del 100 %
5a (no pertenece a la invención)	100	0	580	0,28	0,12
5b	90	1	600	0,29	0,12
5c	95	2	700	0,30	0,10
5d	90	3	750	0,33	0,12
5e	90	5	810	0,30	0,10
5f	90	10	840	0,24	0,08

REIVINDICACIONES

1. Composición reticulable (curable) que contiene
 - a) por lo menos un organopolisiloxano, que contiene grupos hidroxilo y/o grupos hidrolizables, en dispersión acuosa,
 - b) por lo menos un organopolisiloxano que tiene una viscosidad dinámica de 0,05 a 7 Pa.s (medida con un Brookfield DV-II+, varilla 3, a 23°C) y está libre de grupos hidroxilo y/o grupos hidrolizables, en dispersión acuosa,
 - c) por lo menos un reticulante,
 - d) por lo menos un emulsionante,
 - e) por lo menos un catalizador de reticulación,
 - f) por lo menos una dispersión acuosa de poliuretano libre de silicio,
 - g) por lo menos una carga de relleno,
 - h) opcionalmente agua.
2. Composición reticulable según la reivindicación 1, caracterizada porque el organopolisiloxano que contiene grupos hidroxilo y/o grupos hidrolizables en ambos extremos de su cadena está funcionalizado en cada caso con un grupo hidroxilo y no contiene ningún otro grupo hidroxilo ni grupos hidrolizables.
3. Composición reticulable según la reivindicación 1 ó 2, caracterizada porque dicha composición contiene además por lo menos un silano organofuncional.
4. Composición reticulable según por lo menos una de las reivindicaciones de 1 a 3, caracterizada porque el reticulante se elige entre ácido silícico coloidal, el silicato sódico, el ácido silícico pirógeno o precipitado, los organosilicatos de metales alcalinos, las microemulsiones de una resina de silsesquioxano, las resinas de silicona reactiva que tienen peso molecular entre 1000 y 4000 con grupos alcoxi y/o aciloxi, las resinas de silicona que tienen un peso molecular superior a 4000-10000, las resinas de silicona hidroxiladas, los alcoxisilanos, los alquilaminosilanos, los alquilamidosisilanos o sus mezclas.
5. Composición reticulable según por lo menos una de las reivindicaciones de 1 a 4, caracterizada porque el emulsionante es un emulsionante no iónico.
6. Composición reticulable según por lo menos una de las reivindicaciones de 1 a 5, caracterizada porque el emulsionante o la mezcla de emulsionantes tiene un valor HLB entre 8 y 15.
7. Composición reticulable según por lo menos una de las reivindicaciones de 1 a 6, caracterizada porque contiene una dispersión de polímero libre de silicio, elegida entre las dispersiones acuosas de poli(met)acrilatos, poliestireno, copolímeros de estireno, polímeros y copolímeros de acetato de vinilo, poliolefinas y sus mezclas.
8. Composición reticulable según lo una de las reivindicaciones de 1 a 7, caracterizada porque la dispersión de poliuretano contiene grupos aniónicos.
9. Composición reticulable según la reivindicación 8, caracterizada porque el polímero de poliuretano está formado por polieterpolioles, poliesterpolioles, polioxialquilenos terminados en grupos amino y/o poliolefinas provistas de grupos hidroxilo así como por di- o poliisocianatos y ácidos dihidroxicarboxílicos.
10. Composición reticulable según por lo menos una de las reivindicaciones de 1 a 9, caracterizada porque el organopolisiloxano que contiene grupos hidroxilo y/o grupos hidrolizables tiene una viscosidad dinámica de 35 a 1000 Pa.s, en especial de 100 a 160 Pa.s (medida con un Brookfield DV-II+, varilla 3, a 23°C).
11. Composición reticulable según por lo menos una de las reivindicaciones de 1 a 10, que por cada 100 partes en peso de aceite de organopolisiloxano o de mezcla de aceites de organopolisiloxano contiene:
 - a) de 0,1 a 100 partes en peso por lo menos de un reticulante,
 - b) de 1 a 20 partes en peso de un emulsionante o de una mezcla de emulsionantes no iónicos,
 - c) de 0,001 a 3 partes en peso de un catalizador o de una mezcla de catalizadores de reticulación,
 - d) de 0,01 a 50 partes en peso, con preferencia de 15 a 40 partes en peso de por lo menos una dispersión acuosa de poliuretano,
 - e) de 50 a 400 partes en peso por lo menos de una carga de relleno,
 - f) de 1 a 50 partes en peso de agua, con preferencia de 2 a 20 partes en peso,
 - g) de 0 a 50 partes en peso de otros auxiliares y aditivos.
12. Uso de una composición reticulable según por lo menos una de las reivindicaciones de 1 a 11 como adhesivo o agente de estanqueidad o producto de recubrimiento reticulable con propiedades adhesivas mejoradas.