



19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 367 754**

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

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **08851875 .8**

96 Fecha de presentación : **21.11.2008**

97 Número de publicación de la solicitud: **2222751**

97 Fecha de publicación de la solicitud: **01.09.2010**

54 Título: **Composiciones endurecibles compuestas por silanos con tres grupos hidrolizables.**

30 Prioridad: **22.11.2007 DE 10 2007 056 524**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:  
**08.11.2011**

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:  
**08.11.2011**

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

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

74 Agente: **Isern Jara, Jorge**

ES 2 367 754 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 endurecibles compuestas por silanos con tres grupos hidrolizables

La presente invención se refiere a composiciones endurecibles que llevan grupos silanos y se utilizan en sustancias adhesivas y en sustancias para el sellado.

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

10 Los polímeros presentan en general una estructura de base orgánica, de la que cuelgan en los extremos grupos alcoxisililo. En la estructura básica orgánica pueden aparecer poliuretanos, poliésteres, poliéteres etc..

15 Para la unión elástica se necesitan sustancias adhesivas, que por un lado presenten grandes resistencias, pero por otro lado también sean suficientemente elásticas para poder mantener la unión adhesiva durante largo tiempo. Si la resistencia del adhesivo aumenta, se produce una reducción de las propiedades elásticas. Aumentando la densidad de reticulación principalmente se logra una resistencia superior que va acompañada de una reducción simultánea de la elasticidad. Esta se puede volver a recuperar si se añaden plastificantes. En general grandes proporciones estimulan la migración del plastificante y perjudican en definitiva la resistencia del adhesivo, lo que es algo que no se desea.

20 Los polímeros terminados en grupos alcoxisilano empleados en la práctica conforme a la tecnología actual contienen en general grupos  $\gamma$ -alcoxisililo, es decir grupos alcoxisililo que están unidos a un polímero de la estructura por medio de un grupo propileno y un grupo de enlace. Estos medios de enlace se emplean frecuentemente como sustitutos del poliuretano terminado en un grupo NCO y presentan ventajas toxicológicas claras para el trabajador, ya que no contienen isocianatos.

25 Un desarrollo reciente consiste en medios aglutinantes que se endurecen gracias a los mencionados compuestos dimetoxi a base de alfa-silanos. Entre ellos se encuentran los polímeros terminados en grupos alcoxisilano, que tienen una unidad de metileno entre un grupo de enlace que une el polímero con la función sililo y el grupo dimetoxialquilosililo. Estos sistemas presentan en general buenas elasticidades, pero tienen tiempos de manipulación muy cortos. Por ejemplo, la EP 1 363 960 B1 describe mezclas espumables sin isocianato que se endurecen rápidamente con prepolímeros terminados en grupos  $\alpha$ -isocianatosilano que tienen una velocidad de endurecimiento elevada.

30 La EP 1 396 513 B1 hace referencia a sistemas de mezcla basados en prepolímeros de polioxialquileno, que presentan grupos trialcóxisililo en un extremo y grupos mono- o bien dialcoxisililo en el otro. Además se han descrito mezclas a base de dos polímeros de polioxialquileno, donde uno tiene un grupo trialcóxisililo y el otro un grupo di- o bien monoalcoxisililo. Estos se fabrican por medio de una hidrosililación que requiere largos tiempos de reacción y no se desarrolla totalmente en lo que se refiere a los grupos terminales de los prepolímeros, de manera que los sistemas fabricados presentan una adherencia residual poca apropiada.

35 Existe además la necesidad de compuestos libres de isocianatos para la fabricación de espumas 1K ó 2K, sustancias adhesivas y de sellado hermético, que tengan un periodo de endurecimiento aceptable y presenten tras el endurecimiento una elasticidad y extensibilidad especialmente buenas. Además existe el deseo de lograr una vía de síntesis eficiente y unas composiciones que no tengan adherencia residual.

40 El cometido de la presente invención consiste por tanto en preparar composiciones reticulables libres de isocianato, que tengan una elevada elasticidad y una buena resistencia. Además se pretende conseguir un tiempo de endurecimiento apropiado.

45 Sorprendentemente se ha averiguado que las composiciones que llevan silanos presentan una extensibilidad, estabilidad y elasticidad especialmente altas del compuesto adhesivo en los tiempos de secado medidos, cuando estas constan de polímeros con dos grupos diferentes de trialcóxisilileno o bien con dos grupos de sililo distintos, que contienen a su vez tres grupos hidrolizables, de manera que los grupos sililo se diferencian básicamente en los puentes hidrocarbonados alifáticos entre los grupos sililo y los grupos de enlace a la estructura polimérica.

50 El objetivo de la invención es una composición endurecible que comprenda

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

- $A_m-K^1-SiXYZ$  (I),
- $A_m-K^2-SiXYZ$  (II),

y/o

b) dos polímeros  $P_1$  y  $P_2$  que presenten una estructura o andamiaje polimérico con al menos dos grupos terminales (I) y/o (II),  
donde el polímero  $P_1$  presenta los grupos terminales de la fórmula siguiente(I)

5 -  $A_m-K^1-SiXYZ$  (I),

y el polímero  $P_2$  presenta los grupos terminales de la fórmula siguiente (II)

-  $A_m-K^2-SiXYZ$  (II),

de manera que

10 A equivale a un grupo de enlace bivalente,

$K^1, K^2$  independientemente uno del otro equivalen a un grupo de hidrocarburos alifáticos que tiene una cadena principal de 1 hasta 6 átomos de carbono, donde los grupos hidrocarbonados  $K^1, K^2$  son distintos,

15 X, Y, Z, independientemente uno de otro equivalen a un grupo hidroxilo o a un grupo hidrolizable, y

m adquiere los valores 0 o bien 1,

20 que se caracteriza por que el grupo de enlace bivalente A equivale a un grupo amida, carbamato, urea, imino, carboxi, carbonato, tío, mercapto o sulfonato o bien a un átomo de oxígeno o de nitrógeno, en particular a un grupo uretano.

25 Las composiciones endurecibles conforme a la invención presentan unas propiedades especialmente preferidas, en particular una elevada elasticidad, buena extensibilidad y resistencia, como las que no se han conseguido hasta el momento de los aglutinantes libres de isocianato conocidos similares, en periodos de endurecimiento igualmente moderados, y todo ello permite una capacidad transformadora buena..

30 Por una composición endurecible se entiende una sustancia o una mezcla de varias sustancias, que se endurece por medidas físicas o químicas. Por lo que estas medidas físicas o químicas pueden consistir, por ejemplo, en el aporte de energía en forma de calor, luz o bien una radiación electromagnética, pero también por la puesta en contacto con la humedad del aire, el agua o bien un componente reactivo.

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

40 El grupo de enlace bivalente A se puede configurar también en la fabricación de los polímeros P,  $P_1$ ,  $P_2$ , por ejemplo, como grupo de uretano mediante la reacción de un poliéter funcionalizado con los grupos hidroxilo con un dialcoxilano de isocianato. Por tanto el grupo de enlace bivalente se puede diferenciar de las propiedades estructurales que aparecen en el andamiaje polimérico básico o bien no diferenciarse de las mismas. Finalmente puede ocurrir que sea idéntico a los puntos de acoplamiento de las unidades de repetición de la estructura polimérica.

45 En los casos, en los cuales el grupo de enlace bivalente A se diferencia de los grupos funcionales de la estructura polimérica de P,  $P_1$  o  $P_2$  ya existentes, m corresponde al valor 1. Cuando el grupo de enlace bivalente A no se diferencia de los grupos funcionales de la estructura polimérica, m corresponde al valor 0.

50  $K^1, K^2$  son grupos hidrocarbonados alifáticos bivalentes. Es decir un grupo alquileo saturado o insaturado, de cadena ramificada o lineal con una cadena principal de 1 hasta 6 átomos de carbono, preferiblemente el metileno, etileno o propileno. Cuando  $K^1$  y/o  $K^2$  son ramificados, la cadena principal está ramificada únicamente en uno de los átomos de carbono.  $K^1$  y  $K^2$  son diferentes.

55 Conforme a una configuración preferida de la composición conforme a la invención,  $K^2$  presenta al menos alrededor de un átomo de carbono una cadena principal más larga que  $K^1$ . Las cadenas alifáticas de átomos de carbono, en particular con enlaces simples, poseen una estructura muy móvil que contribuye a 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 diferencian además de en la longitud de la cadena de átomos de carbono a lo largo de la cadena principal en los radicales  $K^1, K^2$ . De este modo, puede modificarse en cierta medida la velocidad de endurecimiento y la extensibilidad de la composición.

60 Según otra configuración preferida de la composición conforme a la invención  $K^1$  equivale a  $CH_2-$

65 Dichos compuestos presentan una elevada reactividad de los grupos sililo terminales, que contribuye a acortar los tiempos de secado o fraguado y de endurecimiento.

Según otra configuración preferida de la composición conforme a la invención  $K^2$  equivale a  $-(CH_2)_3-$

Si se elige un grupo propileno para  $K^2$ , estos compuestos presentan entonces una flexibilidad especialmente elevada. Esta propiedad se atribuye a la larga cadena de carbonos entre el grupo de enlace bivalente A y el grupo sililo, ya que los grupos de metileno en general son flexibles y tienen movilidad.

Es preferible que  $K^1$  sea un grupo metileno y que el  $K^2$  sea un grupo propileno. Así los compuestos conforme a la invención se pueden preparar de manera que exista una relación equilibrada de buena reactividad, es decir una velocidad de reticulación y un tiempo de tratamiento adecuados logrando un compuesto adhesivo altamente elástico, flexible y resistente.

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 éstas 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 buena resistencia, y tiempos de fraguado y endurecimiento adecuados.

Se prefieren especialmente las composiciones conforme a la invención que contienen en total al menos tres polímeros funcionalizados distintos, es decir un polímero P, que tiene dos grupos terminales distintos (I) y (II), otro polímero  $P_1$ , que presenta grupos terminales (I) y un tercer polímero  $P_2$  que tiene grupos terminales (II).

Dichas composiciones tienen una elasticidad todavía mayor y al mismo tiempo una resistencia aceptable. Los valores que se consiguen con dicha composición tanto para la elasticidad como para la resistencia al desgarre son claramente superiores a los obtenidos para las mezclas de los componentes individuales  $P_1$  y  $P_2$ .

Según otra configuración preferida de la composición conforme a la invención X, Y y Z equivalen respectivamente a un grupo hidrolizable que se elige entre el  $-Cl$ ,  $-O-C(=O)R^1$ ,  $-OR^1$ , donde  $R^1$  equivale a un radical hidrocarbonado con 1 hasta 20 átomos.

Se eligen preferiblemente como grupos alcoxi X ó Y el grupo  $-OR^1$ . Este es especialmente preferido puesto que en el endurecimiento de dichas composiciones no se libera ninguna sustancia que irrite las mucosas. Los alcoholes formados son inofensivos en las cantidades liberadas y se evaporan. Por tanto dichas composiciones son adecuadas en particular para el sector del bricolaje. X e Y pueden corresponder a grupos funcionales similares o diferentes.

Conforme a otra configuración preferida,  $R^1$  equivale a  $-CH_3$  o  $-C_2H_5$ . Los compuestos con grupos alcóxisililo presentan según la naturaleza de los radicales  $R^1$  distintas reactividades en las reacciones químicas. Dentro de los grupos alcoxi el grupo metoxi presenta la reactividad máxima, los radicales alifáticos como los grupos etoxi y los radicales ramificados o cíclicos como el grupo ciclohexilo producen una reactividad claramente inferior del grupo terminal alcóxisililo.

Los grupos fuertemente electronegativos como, por ejemplo, un grupo aciloxi o un grupo cloruro aportan al grupo sililo terminal una reactividad claramente superior a la de los grupos menos electronegativos como, por ejemplo, los grupos alcoxi, pero en el endurecimiento se liberan sustancias que se consideran irritantes o sea inadecuadas. En las aplicaciones, donde la liberación de este tipo de sustancias es aceptable, se pueden fabricar sistemas que se endurecen rápidamente con ayuda de grupos cloruro o bien aciloxi. También con ayuda de estos sustituyentes la velocidad de reacción de los polímeros con cadenas de hidrocarburos más largas se puede incrementar en  $K^1$  ó  $K^2$ . De este modo se puede dispersar la elasticidad y la velocidad de reacción de los compuestos.

Se pueden elegir preferiblemente los radicales X, Y y Z de manera que estos radicales sean diferentes para el mismo grupo alcóxisililo. Se elige preferiblemente el grupo metoxi para X y el grupo etoxi para Y. Z puede ser el grupo metoxi o bien etoxi. Mediante esta elección se puede ajustar de forma escalonada la reactividad deseada de los grupos sililo terminales, a menos que se hallen grupos sililo que lleven grupos metoxi puros demasiado reactivos y grupos sililo con grupos etoxi demasiado lentos para el objetivo de aplicación.

Según otra configuración preferida de la composición conforme a la invención X, Y y Z son iguales. De este modo los grupos terminales (I) y (II) se diferencian solamente en la configuración del grupo hidrocarbonado bivalente  $K^1$  ó  $K^2$ , de manera que se simplifica la síntesis de los polímeros P,  $P_1$ ,  $P_2$ . Además dichas composiciones conforme a la invención pueden ser manipuladas para obtener productos más homogéneos.

En las composiciones conforme a la invención el grupo de enlace bivalente A equivale a un grupo amida, carbamato, urea, imino, carboxi, carbonato, tío, mercapto o sulfonato o bien a un átomo de oxígeno o nitrógeno, preferiblemente a un grupo uretano.

Estos grupos de enlace bivalentes pueden configurarse, por ejemplo, en la fabricación de los polímeros P,  $P_1$ ,  $P_2$  por la reacción de un polímero estructural con los compuestos reactivos que llevan los grupos terminales (I), (II). Las composiciones conforme a la invención presentan como grupos de enlace bivalentes preferiblemente grupos de uretano, ya que en la fabricación de la composición conforme a la invención se emplea preferiblemente una estructura polimérica con grupos hidroxilo terminales y como grupos terminales reactivos compuestos que tienen silanos de isocianato o bien alcóxisilanos funcionales de isocianato.

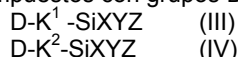
- De acuerdo con otra configuración preferida de la composición conforme a la invención los polímeros P, P<sub>1</sub>, P<sub>2</sub> tienen una estructura o un andamiaje polimérico que se elige respectivamente de las resinas alquídicas, los (met)acrilatos y las (met)acrilamidas así como sus sales, las resinas fenólicas, los polialquilenos, las poliamidas, los policarbonatos, los polioles, poliéteres, poliésteres, poliuretanos, polímeros vinílicos, siloxanos así como los copolímeros que constan de cómo mínimo dos de las mencionadas clases de polímeros.
- Se prefieren en particular los polioles, poliésteres y poliuretanos, en especial el óxido de polietileno y/o bien el óxido de polipropileno.
- El empleo de poliuretanos y poliésteres abre múltiples posibilidades de aplicación porque con ambas clases de polímeros se pueden realizar según la elección y las condiciones estequiométricas de las sustancias de partida unas propiedades mecánicas muy distintas. Los poliésteres pueden ser descompuestos además por agua y bacterias y por lo tanto son interesantes para aplicaciones en las cuales es importante una capacidad de degradación biológica.
- Los polioles que contienen poliéteres como andamiaje polimérico poseen una estructura flexible y elástica no solo en los grupos terminales, sino que también en el raquis polimérico. Por lo tanto se pueden fabricar composiciones, que tengan unas propiedades elásticas muy mejoradas. Los poliéteres no solamente son flexibles en su estructura de base sino que al mismo tiempo son resistentes. Así los poliéteres no son atacados o descompuestos por el agua y las bacterias, por ejemplo, contrariamente a los poliésteres. En el ámbito de la presente invención se emplean especialmente poliéteres a base de óxido de polietileno y/o polipropileno en base a su gran disponibilidad y a sus propiedades extraordinariamente elásticas.
- Conforme a una configuración especialmente preferida de la composición conforme a la invención los polímeros P, P<sub>1</sub>, P<sub>2</sub> presentan una estructura básica de poliéter o poliuretano y el grupo de enlace A es un grupo de uretano o de urea.
- Conforme a otra configuración preferida de la composición conforme a la invención el peso molecular M<sub>n</sub> de la estructura polimérica se sitúa entre 3000 y 50.000 g/mol. Otros sectores del peso molecular especialmente preferidos son el intervalo de 5.000 hasta 25.000 g/mol, y en particular se prefiere el intervalo de 8.000 a 19.000 g/mol, especialmente el de 12.000 hasta 15.000 g/mol.
- Estos pesos moleculares son especialmente preferidos ya que las composiciones con estos pesos moleculares tienen unas viscosidades que facilitan una manejabilidad simple. Además las composiciones presentan una relación ponderada de viscosidad (elaboración o manejo fácil), resistencia y elasticidad. Se prefiere esta combinación en un margen de peso molecular de 8.000 a 18.000, en particular de 8.000 hasta 12.000.
- Se emplean preferiblemente los polioxialquilenos, en particular los óxidos de polietileno o polipropileno, que presentan una polidispersidad PD inferior a 2, preferiblemente inferior a 1,5.
- Por el peso molecular M<sub>n</sub> se entiende el peso molecular medio del polímero. Este puede ser determinado, al igual que el peso molecular medio M<sub>w</sub>, mediante cromatografía de permeación en gel (GPC, también: SEC). Este método es conocido por el experto. La polidispersidad se deriva de los pesos moleculares medios M<sub>w</sub> y M<sub>n</sub>. Se calcula como  $PD = M_w/M_n$
- Las propiedades viscoelásticas especialmente preferidas se pueden calcular cuando se emplean polímeros de polioxialquileno como polímeros de base, los cuales tienen una distribución estrecha de la masa molar y por tanto una polidispersidad mínima. Estos se fabrican, por ejemplo, mediante la llamada catálisis doble de cianuro metálico (catálisis 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 la cadena polimérica.
- Dichos polímeros de polioxialquileno tienen una polidispersidad PD (M<sub>w</sub>/M<sub>n</sub>) de 1,7 como máximo.
- Las estructuras o el andamiaje básico orgánico especialmente preferido 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 hasta 1,12 o 1,14.
- En una configuración especialmente preferida de la invención estos poliéteres tienen un peso molecular medio (M<sub>n</sub>) de aproximadamente 5000 hasta unos 30000, en particular de 6000 hasta 25000. Se prefieren especialmente los poliéteres como pesos moleculares medios de 10.000 hasta unos 22000, en particular con pesos moleculares medios de 12000 hasta 18000.
- También puede ocurrir que se empleen polímeros con un peso molecular elevado. Si debido por ejemplo a un peso molecular elevado o a unas fuerzas de enlace internas fuertes la viscosidad de la composición conforme a la invención es mayor de lo deseado, se puede ajustar la viscosidad de manipulación mediante la adición de diluidores reac-

tivos o plastificantes y fabricar de ese modo un preparado, que presente las características deseadas.

De acuerdo con la invención se pueden asimismo emplear mezclas de varios polímeros con distintos pesos moleculares  $M_n$  en lugar de polímeros puros. En este caso las configuraciones o los tipos de polidispersidad y peso molecular se entenderán de manera que preferiblemente cada polímero de la mezcla tenga una polidispersidad en un margen preferido, pero los márgenes o intervalos de peso molecular preferidos se referirán al valor determinado del polímero a emplear en toda la mezcla.

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

- a) Un polímero P' con un andamiaje polimérico a base de dos grupos funcionales terminales C como mínimo y  
b) Dos compuestos con grupos D funcionales reactivos de fórmulas generales (III) y (IV),



reaccionan uno con otro,

de forma que las sustancias (III) y (IV) se añaden al polímero P' en la reacción al mismo tiempo o bien primero el compuesto (IV) y luego el compuesto (III) en un intervalo corto de tiempo,

De manera que C y D se eligen de uno de los grupos

- -OH,  $\text{NHR}^2$ , -NH<sub>2</sub>, -Cl, -Br, -SH y
- -NCO, -NCS, -C(=O)Cl, -C(=O)OR<sup>3</sup>

y C y D no pertenecen al mismo grupo,

$K^1$  y  $K^2$ , independientemente uno de otro, equivalen a un grupo alifático bivalente de hidrocarburos, que presenta una cadena principal de 1 hasta 6 átomos de carbono, donde los grupos hidrocarbonados  $K^1$ ,  $K^2$  son diferentes, X, Y, Z independientemente uno del otro corresponden a un grupo hidroxilo o un grupo hidrolizable, y  $R^2$ ,  $R^3$  corresponden independientemente uno del otro a un radical hidrocarbonado con 1 hasta 20 átomos de C.

Para la fabricación de los polímeros P' o bien P'' son en principio adecuados todos los polímeros que poseen al menos dos grupos C funcionales terminales. Entre ellos se encuentran preferiblemente las resinas alquídicas, los acrilatos y metacrilatos, las acrilamidas y metacrilamidas, las resinas fenólicas, los polialquilenos, las poliamidas, policarbonatos, polioles, poliéteres, ésteres de poliéteres, poliuretanos, polímeros de vinilo así como copolímeros de al menos dos de las clases de polímeros mencionadas. Son también adecuados todos los polímeros que se han descrito como andamiaje polimérico de los polímeros P, P1 ó P2.

Se emplean preferiblemente los polioialquilenos, es decir poliéteres, puesto que estos también en su estructura de base son flexibles pero al mismo tiempo resistentes. Así los poliéteres normalmente no son atacadas o destruidos por el agua y las bacterias contrariamente a lo que les ocurre a los poliésteres.

Se prefieren en particular el óxido de polietileno o de polipropileno, especialmente aquellos que presentan una polidispersidad inferior a 2, por ejemplo inferior a 1,5.

Los grupos C terminales se pueden derivar de la unidad de repetición del polímero de base elegido, es decir pueden ser grupos funcionales del monómero compuesto del polímero P', P'', que se introducen por funcionalización de los grupos terminales C del andamiaje polimérico, o bien presentarse como otros grupos funcionales. Son adecuados como grupos C todos los grupos funcionales que se están capacitados para un acoplamiento o unión por enlace.

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. Como grupos D se trata de todos los grupos funcionales que pueden acoplarse con los grupos funcionales C del polímero P' ó P''.

Se eligen preferiblemente los grupos funcionales C y D de uno de los grupos siguientes, donde los grupos funcionales C y D no son extraídos del mismo grupo en un método conforme a la invención.

Grupo 1: Hidroxilo (-OH); amino (-NH<sub>2</sub>); amino secundario (-NHR); grupos halógeno, como por ejemplo cloruro (-Cl) o bromuro (-Br); sulfanilo (-SH);

Grupo II: Isocianato (-NCO, también: isocianat-); isotiocianato (-NCS), acilcloro (-C(=O)Cl), éster (-C(=O)OR); ácido sulfónico (-SO<sub>3</sub>H), cloruro de ácido sulfónico (-SO<sub>3</sub>Cl); grupos insaturados etilénicamente.

Por lo tanto el experto debe saber elegir lo adecuado para que los grupos C y D puedan reaccionar unos con otros.

Así por ejemplo para la reacción con un polímero P' ó P'', cuyos grupos funcionales C son los grupos halógeno, hidroxilo, amino o sulfanilo, se prefieren los compuestos (III), (IV) con los grupos D, los cuales se eligen entre los grupos de acilcloro, isocianato, tioisocianato y éteres, en particular isocianato.

Asimismo es posible imaginarse que los grupos C se eligen entre los grupos acilcloro, isocianato, tioisocianato y éster y los grupos D se eligen entre los grupos halógeno, hidroxilo, amino o sulfanilo.

Cuando como grupo D se elige un grupo NCO, se pueden emplear preferiblemente los isocianatosilanos o los al-

coxisilanos isocianato funcionales siguientes: isocianato de trimetoxisililmetilo, isocianato de trietoxisililmetilo, isocianato de trimetoxisililetilo, isocianato de trietoxisililetilo, isocianato de trimetoxisililpropilo, isocianato de trietoxisililpropilo, isocianato de trimetoxisililbutilo, isocianato de trietoxisililbutilo, isocianato de trimetoxisililpentilo, isocianato de trietoxisililpentilo, isocianato de trimetoxisililhexilo, isocianato de trietoxisililhexilo.

5 Se prefieren especialmente el isocianato de trimetoxisililmetilo, isocianato de trietoxisililmetilo, isocianato de trimetoxisililpropilo e isocianato de trimetoxisililpropilo.

10 Como compañeros de la reacción para los compuestos en los que se han elegido grupos de isocianatos como grupos D, se especialmente adecuados los polioles y las poliaminas, en particular los polietilenglicoles y los polipropilenglicoles.

15 Los métodos conforme a la invención para la fabricación de la composición conforme a la invención pueden presentar dos variantes.

20 En un primer método se hace reaccionar un polímero P' con al menos dos grupos C funcionales terminales con dos compuestos, que tienen grupos D reactivos frente a C. El polímero P' y los dos compuestos con las fórmulas generales (III) y (IV) se añaden simultáneamente, y si fuera preciso se añaden catalizadores, disolventes y otros aditivos y se mezclan agitando. De este modo se puede llevar a cabo la reacción de forma económica en un proceso de un solo componente.

25 Alternativamente a ello se puede colocar un polímero P' y si fuera preciso catalizadores, disolventes y otros aditivos y en una primera etapa se agita el compuesto (IV) seguido en un intervalo corto del compuesto (III) durante la reacción.

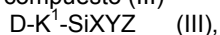
30 Esta forma de proceder se puede elegir preferiblemente cuando se pretenden ajustar unas condiciones del entorno especialmente preferidas. Por ejemplo, se debe fabricar un polímero P con los grupos terminales (I) y (II), tal como se describe en la reivindicación principal, y por ejemplo, el compuesto (III) se caracteriza por una reactividad claramente superior a la del compuesto (IV). Se puede de esta forma conseguir una reacción de los compuestos (III) y (IV) más uniforme con el polímero P', de manera que por uniforme se debe entender que el número de grupos terminales (I) y (II) del polímero P considerado debe ser similar tras la reacción. Este método también se puede llevar a cabo como reacción de un solo componente.

35 La adición del compuesto (III) y del compuesto (IV) en un intervalo corto se entiende de tal forma que primero se añade el compuesto (IV) y luego el compuesto (III).

40 Por un intervalo corto de tiempo se entiende entre justo inmediatamente después y al cabo de unos minutos de retraso. Entre la adición de ambos compuestos puede transcurrir un intervalo de 1, 2, 5, 10, 15, 20 ó 30 minutos. Es preferible un intervalo de 5 hasta 15 minutos.

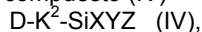
Otro objetivo de la presente invención es un método para la fabricación de una composición endurecible, en el cual inicialmente

45 a) Un polímero P' con un andamiaje polimérico que consta de al menos dos grupos C funcionales terminales reacciona con el compuesto (III)



Aparte de ello

50 b) Un polímero P'' con un andamiaje polimérico que consta de al menos dos grupos funcionales terminales C reacciona con el compuesto (IV)



y

55 c) Finalmente los productos de reacción de los apartados a) y b) se mezclan uno con el otro, de manera que C y D se eligen de uno de los grupos

- -OH,  $NHR^2$ , -NH<sub>2</sub>, -Cl, -Br, -SH y
- -NCO, -NCS, -C(=O)Cl, -C(=O)OR<sup>3</sup>

y C y D no pertenecen al mismo grupo,

60 K<sup>1</sup> y K<sup>2</sup> independientemente uno de otro equivalen a un grupo alifático bivalente de hidrocarburos, que presenta una cadena principal de 1 hasta 6 átomos de carbono, donde los grupos hidrocarbonados K<sup>1</sup>, K<sup>2</sup> son diferentes, X, Y, Z independientemente uno del otro corresponden a un grupo hidroxilo o un grupo hidrolizable, y R<sup>2</sup>, R<sup>3</sup> corresponden independientemente uno del otro a un radical hidrocarbonado con 1 hasta 20 átomos de C.

65 En este método se pueden hacer reaccionar tanto dos polímeros P' y P'' como también dos lotes del mismo polímero P', con los compuestos (III) y (IV). Por tanto la reacción y la elección de los componentes adecuados se realiza conforme a las configuraciones siguientes, con la diferencia de que por polímero P', P'' o bien por lote P' se emplea solamente un compuesto (III) ó (IV). Ambas reacciones se realizan por separado. A continuación los productos de reacción así obtenidos, los polímeros P1 y P2, se mezclarán uno con otro.

Por lo tanto los polímeros  $P_1$  y  $P_2$  se pueden añadir a la mezcla en proporciones iguales pero también en proporciones distintas, pero es preferible una relación de mezcla de polímero  $P_1$  y polímero  $P_2$  entre 2:1 y 1:2, preferiblemente entre 1,5:1 y 1:1,5.

5

Para la fabricación de los polímeros  $P_1$  ó bien  $P_2$  conforme a este método son en principio adecuados todos los polímeros  $P'$ , que posean al menos dos grupos C funcionales terminales. Por lo tanto se emplean preferiblemente resinas alquídicas, acrilatos y metacrilatos, acrilamidas y metacrilamidas, resinas fenólicas, polialquilenos, poliamidas, polioles, poliéteres, poliésteres, poliuretanos, polímeros de vinilo así como copolímeros de al menos dos de las clases poliméricas mencionadas. Son también adecuados todos los polímeros que se han descrito antes como andamiaje polimérico de los polímeros  $P$ ,  $P_1$  o  $P_2$ .

10

Se emplean preferiblemente los polioxilquilenos, es decir los poliéteres, puesto que estos también son flexibles en su estructura base y al mismo tiempo resistentes. Así los poliéteres normalmente no son atacados o destruidos por el agua y las bacterias, en contraposición a los poliésteres, por ejemplo.

15

Se prefieren en particular el óxido de polietileno y el óxido de polipropileno, especialmente los que tienen una polidispersidad inferior a 2, en particular inferior a 1,5.

20

Los grupos C terminales se pueden derivar de la unidad de repetición del polímero de base elegido, es decir pueden ser grupos funcionales del monómero compuesto del polímero  $P'$ ,  $P''$ , que se introducen por funcionalización del los grupos terminales C del andamiaje polimérico, o bien presentarse como otros grupos funcionales. Son adecuados como grupos C todos los grupos funcionales que se están capacitados para un acoplamiento o unión por enlace.

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. Como grupos D se trata de todos los grupos funcionales que pueden acoplarse con los grupos funcionales C del polímero  $P'$  ó  $P''$ .

30

Se eligen preferiblemente los grupos funcionales C y D de uno de los grupos siguientes, donde los grupos funcionales C y D no son extraídos del mismo grupo en un método conforme a la invención.

Grupo 1: Hidroxi-(-OH); amino-(-NH<sub>2</sub>); amino secundario (-NHR); grupos halógeno, como por ejemplo cloruro (-Cl) o bromuro (-Br); sulfanilo (-SH);

35

Grupo II: Isocianato (-NCO, también: isocianat-); isotiocianato -(NCS), acilcloro-(-C(=O)Cl), éster- (-C(=O)OR); ácido sulfónico- (-SO<sub>3</sub>H), cloruro de ácido sulfónico (-SO<sub>3</sub>Cl); grupos insaturados etilénicamente.

Por lo tanto el experto debe saber elegir lo adecuado para que los grupos C y D puedan reaccionar unos con otros.

40

Así por ejemplo para la reacción con un polímero  $P'$  ó  $P''$ , cuyos grupos funcionales C son los grupos halógeno, hidroxi, amino o sulfanilo, se prefieren los compuestos (III), (IV) con los grupos D, los cuales se eligen entre los grupos de acilcloro, isocianato, tioisocianato y éteres, en particular isocianato.

45

Asimismo es posible imaginarse que los grupos C se eligen entre los grupos acilcloro, isocianato, tioisocianato y éster y los grupos D se eligen entre los grupos halógeno, hidroxi, amino o sulfanilo.

45

Cuando como grupo D se elige un grupo NCO, se pueden emplear preferiblemente los isocianatosilanos o los alcoxilanos isocianato funcionales siguientes: isocianato de trimetoxisililmetilo, isocianato de trietoxisililmetilo, isocianato de trimetoxisililetilo, isocianato de trietoxisililetilo, isocianato de trimetoxisililpropilo, isocianato de trietoxisililpropilo, isocianato de trimetoxisilibutilo, isocianato de trietoxisililbutilo, isocianato de trimetoxisililpentilo, isocianato de trietoxisililpentilo, isocianato de trimetoxisilihexilo, isocianato de trietoxisililhexilo.

50

Se prefieren especialmente el isocianato de trimetoxisililmetilo, isocianato de trietoxisililmetilo, isocianato de trimetoxisililpropilo e isocianato de trimetoxisililpropilo.

55

Como compañeros de la reacción para los compuestos en los que se han elegido grupos de isocianatos como grupos D, se especialmente adecuados los polioles y las poliaminas, en particular los polietilenglicoles y los polipropilenglicoles.

60

Además el método conforme a la invención se puede llevar a cabo en presencia de catalizadores. Para el caso en que, por ejemplo, como grupo C existen los grupos hidroxi o amino y como grupo D los grupos de isocianato o bien para el grupo C existen los grupos de isocianato y para el grupo D los grupos hidroxi o amino, se pueden emplear todos los catalizadores conocidos y empleados en la fabricación del poliuretano.

65

Entre los catalizadores que habitualmente se emplean en el sector de la fabricación de los poliuretanos se encuentran, por ejemplo, las amidas fuertemente básicas como la 2,3-dimetil-3,4,5,6-tetrahidropirimidina, trisdialquilaminoalquil-s-hexahidrotiazina, por ejemplo, la tris-(N,N-dimetilaminopropil)s-hexahidrotiazina, por ejemplo,



la trietilamina, tributilamina, dimetilbenzilamina, N-etilo-, N-metilo-, N-ciclohexilmorfolina, dimetilciclohexilamina, éter dietílico de dimorfolina, 2-(dimetilaminoetoxi)-etanol, 1,4-diazabicyclo(2,2,2)octano, 1-azabicyclo(3,3,0)octano, N,N,N',N'-tetrametiletilendiamina, N,N,N',N'-tetrametilbutanodiamina, N,N,N',N'-tetrametilhexanodiamina-1,6, penta-  
 5 metildietilentriamina, éter tetrametildiaminoetílico, bis-(dimetil)aminopropil-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, compuestos de hierro como, por ejemplo, acetilacetato férrico (III), compuestos de estaño, por ejemplo, sales de estaño(II) de ácidos carboxílicos orgánicos, por ejemplo, diacetato de estaño(II), sal  
 10 de estaño(II) de ácido 2-etilhexánico (octoato de estaño(II)), dilaurato de estaño(II) o sales de dialquilestaño(IV) de ácidos carboxílicos orgánicos, como el diacetato de dibutilestaño(IV), dilaurato de dibutilestaño(IV) (DBTL), maleato de dibutilestaño(IV) o bien diacetato de dioctilestaño(IV) o similares, así como dimercaptida de dibutilestaño(IV) o mezclas de dos o más de los mismos. Como catalizadores para controlar la velocidad de endurecimiento se emplean mezclas de las aminas fuertemente básicas y compuestos metálicos orgánicos.

Se prefieren los catalizadores de bismuto, ya que estos estimulan la unión de los grupos C y D a los grupos de uretano e isocianurato, pero no se produce una activación de los grupos sililo, en particular de los grupos alcoxisililo o sea que no existe un endurecimiento prematuro.

Como catalizadores de bismuto se pueden emplear los carboxilatos de bismuto, como el 2-etilhexanoato de bismuto, neodecanoato de bismuto, tetrametilheptanodionato de bismuto, diacetato de bismuto(II), dilaurato de bismuto(II) o bien sales de dialquibismuto(IV), por ejemplo, diacetato de dibutilbismuto(IV), dilaurato de dibutilbismuto(IV), maleato de dibutilbismuto(IV) o diacetato de dioctilbismuto(IV) o similares, así como dimercaptida de dibutilbismuto(IV) o mezclas de dos o más de los catalizadores mencionados.

Los catalizadores se pueden emplear en las cantidades convencionales, por ejemplo de un 0,002 hasta un 5% en peso, respecto a los polialcoholes.

Según una configuración preferida del método conforme a la invención, éste método se lleva a cabo a temperatura elevada, especialmente entre 60 y 100°C, en particular entre 75 y 85°C.

La reacción se puede poner en marcha o acelerar aumentando la temperatura.

Además la reacción se puede llevar a cabo a una presión reducida, es decir en un vacío parcial. Preferiblemente a una presión entre 10 y 1000 Pa. Se pueden eliminar de la reacción los productos secundarios formados eventualmente, especialmente los compuestos de bajo peso molecular con un peso molecular inferior a 200 g/mol, como el agua o el amoníaco. Por tanto se alcanza una pureza elevada del producto de reacción P, P<sub>1</sub> ó P<sub>2</sub>. Además es también posible alcanzar un grado de reacción alto, es decir una efectividad elevada de la reacción.

También es posible realizar el método conforme a la invención a una temperatura alta y a una presión reducida. De ese modo se puede acelerar la reacción y al mismo tiempo se logra una pureza elevada del producto de reacción.

Conforme a otra configuración preferida del método conforme a la invención la relación de los grupos D funcionales frente a los grupos C funcionales se sitúa entre 3:1 y 1:1.

Se ha demostrado que es preferible que se empleen los compuestos con los grupos D funcionales que reaccionan con los grupos C funcionales terminales del polímero P' o P'', en lo que se refiere al número de grupos funcionales. De este modo se puede conseguir un grado de reacción mayor respecto a los grupos C de P' o P''. En el caso de que todavía existan grupos D funcionales en el producto de reacción, éstos se pueden eliminar siguiendo métodos convencionales como la destilación o extracción. Se puede eliminar también un exceso de grupos D funcionales mediante la adición de compuestos de bajo peso molecular, que asimismo reaccionen con los grupos D. Aquí se pueden emplear compuestos de bajo peso molecular que presente los grupos C antes mencionados. Por compuestos de bajo peso molecular se entienden los que presentan un peso molecular inferior a 200 g/mol. Por ejemplo, se pueden emplear metanol o etanol cuando D equivale a 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 los grupos de enlace bivalentes A a los polímeros P, P<sub>1</sub>, P<sub>2</sub>. El llamado grupo de enlace bivalente A se distingue de las características estructurales del polímero P<sub>1</sub> ó P<sub>2</sub> en que en general presenta grupos funcionales, por ejemplo, como unión o como componentes de las unidades de repetición.

En los casos, en los cuales el grupo de enlace bivalente A es distinto de los grupos funcionales del andamiaje polimérico de P, P<sub>1</sub> o P<sub>2</sub>, m equivale al valor 1.

En los casos en que el grupo de enlace bivalente A no es distinto de los grupos funcionales del andamiaje polimérico de P, P<sub>1</sub> ó P<sub>2</sub>, m equivale a 0. Como consecuencia de ello el índice m no significa que exista grupo de enlace bivalente A, sino que existe una diferencia respecto a la estructura del polímero de base.

Es preferible que la relación de los grupos funcionales D respecto a los grupos funcionales C se encuentre entre 2:1

- 5 y 1,3:1. Mediante la elección de las condiciones preferidas se puede lograr que el exceso de compuestos con grupos D funcionales respecto a los polímeros P', P'' con grupos C funcionales en lo que se refiere a los grupos D y C sea mínima. Idealmente se instituye un pequeño exceso de compuestos con grupos D funcionales para que exista una reacción completa con los grupos C terminales de los polímeros P' y P'' y así se puedan obtener los polímeros P, P<sub>1</sub> o P<sub>2</sub>. Preferiblemente se colocan compuestos con grupos D en exceso ya que es más fácil eliminar un compuesto de bajo peso molecular, como por ejemplo uno con grupos D, del producto de reacción, que los polímeros P' o P'', en los cuales no hayan reaccionado todos los grupos C.
- 10 Otro método de fabricación para fabricar los polímeros conforme a la invención P, P<sub>1</sub> ó P<sub>2</sub> parte de los polímeros P' ó P'' con grupos terminales C etilénicamente insaturados. En este caso el grupo D del compuesto (III) ó (IV) equivale a un átomo de hidrógeno. Dichas reacciones se llevan a cabo normalmente a temperaturas de 30 hasta 150°C, preferiblemente entre 60 y 120°C en presencia de un catalizador durante varias horas. Como catalizadores son adecuados los compuestos de platino, rodio, cobalto, paladio o níquel. Se prefieren los catalizadores de platino como el platino metal, el cloruro de platino y el ácido de cloroplatino.
- 15 Otro objetivo de la presente invención es una composición endurecible, que se pueda crear siguiendo uno de los métodos conforme a la invención.
- 20 Estas composiciones se caracterizan por una elevada elasticidad, flexibilidad y extensibilidad en unos tiempos de fraguado y endurecimiento determinados.
- Otro objetivo de la presente invención es un preparado que contenga la composición endurecible conforme a la invención o bien una composición que se haya fabricado conforme a un método según la invención.
- 25 Estos preparados incluyen composiciones que poseen las mejores propiedades elásticas y una capacidad de reversión o recuperación muy mejorada. Además presentan un tiempo de manipulación suficientemente largo y se endurecen rápido. Los preparados conforme a la invención pueden contener otras sustancias con las cuales se pueden adaptar a nuevas aplicaciones.
- 30 Según otra configuración preferida del preparado conforme a la invención éste contiene además un compuesto que se elige del grupo formado por plastificantes, estabilizador, antioxidante, catalizadores, materiales de relleno, diluyentes, o bien diluyentes de reactivos, secantes, agentes aglomerantes y estabilizadores de rayos UV, fungicidas, productos de ignifugación, pigmentos, medios auxiliares reológicos y/o disolventes.
- 35 También se puede pensar que la viscosidad del adhesivo o del sellante sea demasiado elevada para determinadas aplicaciones. Esta se podrá ajustar de forma conveniente utilizando un diluyente reactivo (por ejemplo, migración de plastificante) en la masa endurecida.
- 40 Preferiblemente el diluyente reactivo tiene al menos un grupo funcional que reacciona, por ejemplo, con la humedad o el oxígeno del aire después de la aplicación. Ejemplos de grupos de este tipo son los grupos sililo, los grupos de isocianato, los grupos insaturados vinílicos y los sistemas insaturados varias veces.
- 45 Como diluyente reactivo se puede emplear cualquier compuesto que sea miscible con el adhesivo o sellante disminuyendo la viscosidad, y que disponga de al menos un grupo reactivo con el aglutinante.
- 50 La viscosidad del diluyente reactivo es preferiblemente inferior a 20.000 mPas, en particular de 0,1 a 6000 mPas, preferiblemente de 1-1000 mPas (Brookfield RVT, 23°C, Spindel 7, 10 U/min).
- 55 Como diluyente reactivo se pueden emplear las sustancias siguientes: polialquilenglicoles que reaccionan con isocianatosilanos (por ejemplo, Synalox 100-50B, DOW), carbamatopropiltrimetoxisilano, alquiltrimetoxisilano, alquiltrietoxisilano, como el metiltrimetoxisilano, metiltrietoxisilano así como el viniltrimetoxisilano (Geniosil XL 10, Wacker), viniltrietoxisilano, feniltrimetoxisilano, feniltrietoxisilano, octiltrimetoxisilano, tetraetoxisilano, vinildimetoxisilano (XL12, Wacker), viniltrietoxisilano (GF56, Wacker), viniltriacetoxisilano (GF62, Wacker), isoociltrimetoxisilano (IO trimetoxi), isoociltrietoxisilano (IO trietoxi, Wacker), N-trimetoxisililmetil-O-metilcarbamato (XL63, Wacker), N-dimetoxi(metil) sililmetil-O-metil-carbamato (XL65, Wacker), hexadeciltrimetoxisilano, 3-octanoiltio-1-propiltrietoxisilano y hidrolizados parciales de estos compuestos.
- 60 Además se emplean asimismo los polímeros siguientes de Kaneka Corp. como diluyentes reactivos: MS S203H, MS S303H, MS SAT 010 y MS SAX 350.
- 65 Se pueden emplear asimismo poliéteres modificados que procedan de la reacción de los isocianatosilanos con tipos de Synalox.
- Como diluyentes reactivos se pueden emplear polímeros que se hayan fabricado a partir de un polímero de base orgánico mediante el injerto con un vinilsilano o bien por reacción del polioli, poliisocianato y alcoxisilano.

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

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

10 Para la fabricación de los diluyentes reactivos preferidos conforme a la invención se hace reaccionar el componente polimérico correspondiente con al menos un isocianato difuncional. Como isocianato difuncional se emplea aquel isocianato con al menos dos grupos isocianato, pero en general se suele tratar de compuestos con dos hasta cuatro grupos isocianato, preferiblemente con dos grupos isocianato.

15 Preferiblemente en el ámbito de la presente invención como diluyente reactivo se emplea un compuesto con un grupo alcoxilisililo, de manera que se prefieren los grupos di- y trialcoxilisililo.

20 Como poliisocianatos para fabricar un diluyente reactivo son adecuados los siguientes compuestos: diisocianato de etileno, diisocianato de 1,4-tetrametileno, diisocianato de 1,4-tetrametoxibutano, diisocianato de 1,6-hexametileno (HDI), 1,3-diisocianato de ciclobutano, 1,3- y 1,4-diisocianato de ciclohexano, bis(isocianato-etil)fumarato, 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-hexahidrotolulileno, diisocianato de hexahidro-1,3 ó 1,4-fenileno, diisocianato de bencidina, 1,5-diisocianato de naftalina, 1,6-diisocianato-2,2,4-trimetilhexano, 1,6-diisocianato-2,4,4-trimetilhexano, diisocianato de silileno (XDI), diisocianato de tetrametilsilileno (TMXDI), diisocianato de 1,3- y 1,4-fenileno, diisocianato de 2,4 ó 2,6-tolulileno (TDI), diisocianato de 2,4'-difenilmetano, diisocianato de 2,2'-difenilmetano o bien diisocianato de 4,4'-difenilmetano (MDI) o bien sus derivados de cicloalquilo parcial o totalmente hidrogenados, por ejemplo, MDI(H12-MDI) totalmente hidrogenado, diisocianato de difenilmetano alquilsustituido, por ejemplo, diisocianato mono-, di-, tri- o tetraalquildifenilmetano así como sus derivados de cicloalquilo parcial o totalmente hidrogenados, 4,4'-diisocianatofenilperfluoroetano, éster bisisocianatoetílico de ácido ftálico, 2,4- ó 2,6-diisocianato de 1-clorometilfenilo, 2,4- o 2,6-diisocianato de 1-bromometilfenilo, diisocianato de 3,3-bis-clorometiléter-4,4'-difenilo, diisocianatos que contienen azufre, como los que se obtienen por la reacción de 2 moles de diisocianato con 1 mol de tiodiglicol o dihidroxidihexilsulfuro, los di- y triisocianatos de los ácidos grasos di- y trimeros o mezclas de dos o más de los diisocianatos mencionados.

35 Asimismo se emplean como poliisocianatos isocianatos tri- o polivalentes, como por ejemplo, los que se obtienen por oligomerización de los diisocianatos, en particular por la oligomerización de los isocianatos antes 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 el poliisocianato de polifenilmetileno, como el que se obtiene por fosgenación de los productos de condensación de anilina-formaldehído.

40 Para la reducción de la viscosidad del preparado conforme a la invención se tienen que emplear algún disolvente y/o plastificante además o en lugar de un diluyente reactivo.

45 Como disolventes son adecuados los hidrocarburos aromáticos o alifáticos, los hidrocarburos halogenados, alcoholes, cetonas, éteres, ésteres, alcoholes de ésteres, cetoalcoholes, cetoésteres, cetoéteres y ésteres etéreos. Preferiblemente se emplean en general alcoholes puesto que aquí la estabilidad de almacenamiento aumenta. Los alcoholes C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>, en especial el metanol, etanol, i-propanol, alcohol isoamílico y hexanol son los preferidos.

50 El preparado conforme a la invención puede contener además plastificantes hidrófilos. Estos sirven para mejorar la absorción de humedad y por tanto para mejorar la reactividad a temperaturas bajas. Como plastificantes son adecuados, por ejemplo, los ésteres de ácido abietínico, ésteres de ácido adipínico, ésteres de ácido azelaínico, ésteres de ácido benzoico, ésteres de ácido butírico, ésteres de ácido acético, ésteres de ácidos grasos superiores con unos 8 hasta 44 átomos de C, ésteres que llevan ácidos grasos epoxidados o con grupos OH, ésteres de ácidos grasos y grasas, ésteres de ácido glicólico, ésteres de ácido fosfórico, ésteres de ácido ftálico, alcoholes lineales o ramificados que contienen 1 hasta 12 átomos de C, ésteres de ácido propiónico, ésteres de ácido sebácico, ésteres de ácido sulfónico como éster fenílico del ácido C<sub>10</sub>-C<sub>21</sub>-alcanosulfónico (Mesamoll, Fa. Bayer), éster de ácido tiobutírico, éster de ácido trimelítico, éster de ácido cítrico así como ésteres a base de nitrocelulosa y acetato de polivinilo, así como mezclas de dos o más de los mismos. Son especialmente adecuados los ésteres asimétricos del éster mono-  
55 octílico del ácido adípico con 2-etilhexanol (Edenol DOA, Fa. Cognis Deutschland GmbH, Düsseldorf).

60 Entre los ésteres de ácido ftálico son apropiados el ftalato de dioctilo, ftalato de dibutilo, ftalato de diisoundecilo, ftalato de butilbencilo. Entre los adipatos el adipato de dioctilo, adipato de diisodecilo, succinato de diisodecilo, sebacato de dibutilo o bien el oleato de butilo.

65 Asimismo como plastificantes son adecuados los éteres puros o mixtos de alcoholes C<sub>4-16</sub> lineales o ramificados, monofuncionales o bien las mezclas de dos o más éteres distintos de dichos alcoholes, por ejemplo, éter de dioctilo (que se obtiene como Cetioli OE, Fa. Cognis Deutschland GmbH, Düsseldorf).

Además son adecuados como plastificantes los polietilenglicoles con grupos finales cerrados. Por ejemplo, éter di-

C<sub>1-4</sub>alquílico de polietileno o de polipropileno, en particular, el éter dimetílico o dietílico de dietilenglicol o dipropilenglicol así como mezclas de dos o más de los mismos.

5 Se prefieren especialmente los polietilenglicoles cerrados por grupos terminales como el éter dialquílico de polietileno o polipropilenglicol, donde el radical alquilo tiene uno hasta cuatro átomos de C, y en especial el éter dimetílico y dietílico de dietilenglicol y dipropilenglicol. Especialmente con el dimetildietilenglicol se consigue un endurecimiento aceptable incluso en condiciones desfavorables (escasa humedad del aire, baja temperatura). Consultar la literatura de Química Técnica si se precisan más detalles sobre los plastificantes.

10 Asimismo en el ámbito de la presente invención como plastificantes son adecuados los diuretanos, los cuales por reacción se pueden fabricar por reacción de los dioles con terminaciones OH con isocianatos monofuncionales, de manera que la estequiometría se elige de forma que básicamente todos los grupos OH libres reaccionan. Si fuera preciso el isocianato en exceso se puede eliminar por destilación. Otro método para fabricar diuretanos consiste en la reacción de los alcoholes monofuncionales con diisocianatos, donde posiblemente reaccionan todos los grupos  
15 NCO.

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

30 Además son adecuados los siguientes compuestos: di(metilmaleato) de di(n-butil)estaño(IV), di(butilmaleato) de di(n-butil)estaño(IV), di(metilmaleato) de di(n-octil)estaño(IV), di(butilmaleato) de di(n-octil)estaño(IV), di(iso-octilmaleato) de di(n-octil)estaño(IV), sulfuro de di(n-butil)estaño(IV), óxido de di(n-butil)estaño(IV), óxido de di(n-octil)estaño(IV), (n-butil)<sub>2</sub>Sn(SCH<sub>2</sub>COO), (n-octil)<sub>2</sub>Sn(SCH<sub>2</sub>COO), (n-octil)<sub>2</sub>Sn(SCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>COO), (n-octil)<sub>2</sub>Sn(SCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>COOCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OCOCH<sub>2</sub>S), (n-butil)<sub>2</sub>Sn(SCH<sub>2</sub>COO-i-C<sub>8</sub>H<sub>17</sub>)<sub>2</sub>, (n-octil)<sub>2</sub>Sn(SCH<sub>2</sub>COO-i-C<sub>8</sub>H<sub>17</sub>)<sub>2</sub>, (n-octil)<sub>2</sub>Sn(SCH<sub>2</sub>COO-n-C<sub>8</sub>H<sub>17</sub>)<sub>2</sub>,  
35

Los organilos de estaño que forman quelatos también se podrán 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),

40 Incluso en los compuestos orgánicos de cinc se trata de catalizadores de uso accesible y comprobado con actividad suficiente. Sin embargo algunos organilos de estaño se ponen en duda por cuestiones fisiológicas y ecológicas. Por lo tanto la composición endurecible conforme a la invención se encuentra libre de estaño en una configuración preferida.

45 Como catalizadores de endurecimiento se pueden emplear también los halogenuros de boro como el trifluoruro de boro, tricloruro de boro, tribromuro de boro, triioduro de boro o mezclas de halogenuros de boro. Se prefieren especialmente los complejos de trifluoruro de boro como, por ejemplo, el dietileterato de trifluoruro de boro(CAS-Nr.(109-63-7), que son más manejables fácilmente como líquidos que los halogenuros de boro en forma de gas.

50 Además es adecuado el 1,8-diazabicyclo-(5,4,0)-undec-7-eno (DBU) como catalizador para la composición conforme a la invención.

Se pueden emplear preferiblemente como catalizadores los compuestos de titanio, aluminio y zirconio o las mezclas de los mismos de uno o varios catalizadores de los grupos antes mencionados. Estos catalizadores son apropiados como catalizadores de endurecimiento para los polímeros de alcoxisilano. Por un lado se puede evitar así el empleo de compuestos de estaño, por otro lado se puede obtener una mejor adherencia a las superficies orgánicas que normalmente presentan una mala adherencia, como por ejemplo, los acrilatos. Como catalizadores de titanio, aluminio y zirconio se emplean preferiblemente los catalizadores de titanio, puesto que con ellos se obtienen los mejores resultados en endurecimiento.

60 Como catalizadores de titanio son adecuados los compuestos que presentan grupos hidroxilo y/o grupos alcoxi sustituidos y/o no sustituidos, es decir alcóxidos de titanio de fórmula general



65 donde R<sup>2</sup> 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  $-OR^2$  son iguales o distintos. Además uno o varios de los radicales  $-OR^2$  pueden ser sustituidos por grupos aciloxi  $-OCOR^2$ .

5 También son adecuados como catalizadores de titanio los alcóxido de titanio, en los cuales uno o varios grupos alcoxi son sustituidos por átomo halógeno.

Además se pueden emplear complejos de quelatos de titanio.

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



15 donde  $R^z$  equivale a un grupo orgánico, preferiblemente a 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 el caso de los alcóxidos de aluminio uno o varios radicales alcoxi pueden ser sustituidos por radicales aciloxi  $-OC(O)R^z$ .

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

25 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 la estabilidad de las mezclas. Además se prefieren los complejos de quelatos de aluminio.

Como catalizadores de zirconio son adecuados: Tetrametoxizirconio, tetraetoxizirconio. Se puede emplear preferiblemente el diisopropoxizirconio bis(etilacetoacetato), triisopropoxizirconio(etilacetoacetato) y el isopropoxizirconio tris(etilacetoacetato).

30 Además se pueden emplear, por ejemplo, acilatos de zirconio.

También se pueden emplear catalizadores de zirconio halogenados.

35 Además se pueden emplear complejos de quelato de zirconio.

Además como catalizadores de endurecimiento se puede hacer referencia a las sales de ácido carboxílico de los metales, o también a una mezcla de varias sales, de manera que éstas se eligen entre los carboxilatos de los metales siguientes: calcio, vanadio, hierro, titanio, potasio, bario, manganeso, níquel, cobalto y/o zirconio.

40 De los carboxilatos se prefieren los carboxilatos de calcio, vanadio, hierro, titanio, potasio, bario, manganeso y zirconio, ya que presentan una actividad elevada.

Se prefieren especialmente los carboxilatos de calcio, vanadio, hierro, titanio y zirconio

45 Se prefieren en particular los carboxilatos de hierro y titanio.

El catalizador, preferiblemente las mezclas de varios catalizadores se prefiere en una cantidad de 0,001 hasta aprox. un 5% en peso respecto al peso total del preparado. Se prefiere un 0,01 hasta 1%, en particular un 0,03 hasta un 0,5%, a poder ser inferior al 0,1% en peso de catalizador respecto al peso total de preparado.

50 El preparado conforme a la invención puede contener además hasta un 20% en peso de los adhesivos convencionales (agentes adherentes). Por adhesivo se entiende una sustancia que mejora las propiedades adhesivas a las superficies de las capas adherentes. Puede contener uno o varios adhesivos. Los adhesivos más adecuados son, por ejemplo, las resinas, oligómeros de terpeno, resinas de cumarona/indeno, resinas petroquímicas y resinas fenólicas modificadas. En el ámbito de la presente invención son adecuadas, por ejemplo, las resinas hidrocarbonadas, que se obtienen por polimerización de terpenos, principalmente de  $\alpha$ -pineno o  $\beta$ -pino, dipentenos o limones. La polimerización de estos monómeros se realiza en general de forma catiónica con el inicio de catalizadores de Friedel-Crafts. Entre las resinas de terpenos se encuentran también copolímeros de terpenos y otros monómeros, por ejemplo, el estireno,  $\alpha$ -metilestireno, isopreno y similares. Las mencionadas resinas se emplean como sustancias adhesivos para materiales de revestimiento. Asimismo son adecuadas las resinas de terpeno-fenol que se fabrican por la adición catalizada por ácidos de fenoles a los terpenos o a la colofonia. Las resinas de terpeno-fenol son solubles en la mayoría de disolventes orgánicos y aceites y miscibles con otras resinas, ceras y caucho. Asimismo en el ámbito de la presente invención las resinas de colofonia y sus derivados, ésteres y alcoholes, son adecuadas como aditivos en el sentido antes mencionado.

65 Son especialmente adecuados los adhesivos de silano, en particular los alcoxisilanos, con un grupo funcional, por

ejemplo, un grupo amino, un grupo mercapto, un grupo epoxi, un grupo carboxilo, un grupo vinilo, un grupo isocianato, un grupo isocianurato o un halógeno. Ejemplos son  $\gamma$ -mercaptopropiltrimetoxisilano,  $\gamma$ -mercaptopropilmetildimetoxisilano,  $\gamma$ -glicidoxipropiltrimetoxisilano,  $\gamma$ -glicidoxipropiltriethoxisilano,  $\gamma$ -glicidoxipropilmetildimetoxisilano,  $\beta$ -carboxietiltriethoxisilano,  $\beta$ -carboxietilfenilbis(2-metoxietoxi)silano, N- $\beta$ -(carboximetil)aminoetil- $\gamma$ -aminopropiltrimetoxisilano, trimetoxisilano de vinilo, triethoxisilano de vinilo,  $\gamma$ -acriloxipropilmetiltriethoxisilano,  $\gamma$ -isocianatopropiltrimetoxisilano,  $\gamma$ -isocianatopropiltriethoxisilano,  $\gamma$ -isocianatopropilmetildietoxisilano,  $\gamma$ -isocianatopropilmetildimetoxisilano, isocianurato de tris(trimetoxisililo) y  $\gamma$ -cloropropiltrimetoxisilano.

Se prefiere especialmente como adhesivo los aminosilanos (alcoxisilano aminofuncional o aminoalquil-alcoxisilano), como, por ejemplo,  $\gamma$ -aminopropiltrimetoxisilano,  $\gamma$ -aminopropiltriethoxisilano,  $\gamma$ -aminopropiltriisopropoxisilano,  $\gamma$ -aminopropilmetildimetoxisilano,  $\gamma$ -aminopropilmetildietoxisilano,  $\gamma$ -(2-aminoetil)-3-aminopropiltrimetoxisilano,  $\gamma$ -(2-aminoetil)aminopropilmetildimetoxisilano,  $\gamma$ -(2-aminoetil)aminopropiltriethoxisilano,  $\gamma$ -(2-aminoetil)aminopropilmetildietoxisilano,  $\gamma$ -(2-aminoetil)aminopropiltriisopropoxisilano, N-fenil- $\gamma$ -aminopropiltrimetoxisilano, N-bencil- $\gamma$ -aminopropiltrimetoxisilano y N-vinilbencil- $\gamma$ -aminopropiltriethoxisilano, o bien aminosilano oligómeros, como por ejemplo el alquilpolisiloxano modificado en los grupos aminoalquilo (Dynasylan 1146).

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 un 1% en peso de estabilizadores UV. Como estabilizadores UV son especialmente adecuados los llamados Hindered Amine Light Stabilizers (HALS). En el ámbito de la presente invención se prefiere cuando se emplea un estabilizador UV que lleva un grupo sililo y se incorpora al producto final mediante el reticulado o fraguado. Para ello son especialmente apropiados los productos Lowilite 75, Lowilite 77 (Fa. Great Lakes, USA). También se pueden añadir benzotriazoles, benzofenonas, benzoatos, cianoacrilatos, acrilatos, fenoles impedidos estéricamente, fósforo y/o azufre.

Con frecuencia es importante que los preparados conforme a la invención establezcan la humedad que ha penetrado mediante un desecante, para elevar el periodo de estabilidad (shelf-life).

Dicha mejora en la estabilidad se puede lograr mediante el empleo de desecantes. Como desecantes son adecuados todos los compuestos que reaccionan con agua formando un grupo inerte frente a los grupos reactivos existentes en el preparado, y a ser posible se producen mínimos cambios en el peso molecular. Además la reactividad del desecante frente a la humedad que ha penetrado en el preparado debe ser superior a la reactividad de los grupos terminales del polímero que lleva grupos sililo conforme a la invención y se encuentra en el preparado.

Como desecantes son adecuados los isocianatos.

También se puede imaginar el empleo de isocianatosilanos como compuesto con el grupo funcional D en una relación 1,3:1. Cuando de la reacción del polímero con el compuesto (III) ó (IV) queda isocianatosilano en exceso en el preparado, este puede servir directamente como desecante.

Sin embargo, preferiblemente se emplean los silanos como desecantes. Por ejemplo, silanos de vinilo como el 2-vinil-propiltriethoxisilano, oximosilanos como el metil-O, O', O''-butano-2-ona-trioximosilano o bien O, O', O'', O'''-butano-2-ontetraoximosilano (CAS Nr. 022984-54-9 y 034206-40-1) o los benzamidosisilanos como Bis(N-metilbenzamido)metiletoxosilano (CAS Nr. 16230-35-6) o bien los carbamatosilanos como el carbamatometiltrimetoxosilano. Pero también es posible el empleo de metil-, etil- o viniltrimetoxosilano, tetrametil- o etiletoxosilano. Se prefieren especialmente el viniltrimetoxosilano y tetraetoxosilano en cuanto a eficacia y costes.

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

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

Los adhesivos y sustancias de sellado conforme a la invención contienen en general entre un 0 y un 6% de desecante.

El preparado conforme a la invención puede contener además sustancias de relleno. Son adecuadas por ejemplo, la creta, harina de cal, ácido silícico precipitado y/o pirógeno, zeolita, bentonita, carbonato de magnesio, gel de sílice, tierra de arcilla, arcilla, óxido de titanio, óxido de hierro, óxido de zinc, arena, cuarzo, polvo de vidrio, flint, mica y otras sustancias minerales molidas. Además se pueden emplear materiales de rellenos orgánicos, en particular, hollín, grafito, fibras de madera, harina o polvo de madera, serrín, celulosa, algodón, pulpa, trozos de madera, paja

cortada y avena, cáscara del grano, cáscaras de nuez molidas y otros pedazos de fibras. También se pueden añadir fibras cortas como fibras de vidrio, filamentos de vidrio, poliacrilonitrilo, fibras huecas, fibras Kevlar o también fibras de polietileno. El polvo de aluminio también es un material de relleno apropiado.

5 Los ácidos silícicos pirógenos y/o precipitados presentan preferiblemente una superficie BET de 10 hasta 90 m<sup>2</sup>/g, en particular de 35 a 65 m<sup>2</sup>/g. Cuando se utilizan no producen un aumento adicional de la viscosidad del preparado conforme a la invención pero conducen a un refuerzo del preparado endurecido.

10 Se prefiere especialmente un ácido silícico altamente disperso con una superficie BET de 45 hasta 55 m<sup>2</sup>/g, en particular de unos 50 m<sup>2</sup>/g. Este tipo de ácidos silícicos tienen la ventaja adicional de un tiempo de incorporación acortado en un 30 hasta un 50% respecto a los ácidos silícicos con mayor superficie BET. Otra ventaja reside en que el ácido silícico altamente disperso mencionado se puede incorporar a las sustancias de revestimiento, de sellado o adhesivas terminadas en grupos silano en una concentración considerablemente elevada, sin que las propiedades de flujo de las sustancias de revestimiento o de sellado se vean perjudicadas por ello.

15 También es posible que los ácidos silícicos pirógenos y/o precipitados con una superficie BET elevada, preferiblemente con 100-250 m<sup>2</sup>/g, en particular 110-170 m<sup>2</sup>/g, se empleen como material de relleno. Debido a la elevada superficie BET, se puede lograr el mismo efecto, por ejemplo, un refuerzo del preparado endurecido, para un porcentaje en peso inferior de ácido silícico. Por tanto se pueden emplear otras sustancias para mejorar el preparado conforme a la invención según se requiera.

25 También son apropiados los materiales de relleno como las bolas huecas con una envuelta mineral o de plástico. Puede tratarse de bolitas de vidrio hueco que se obtienen en el comercio como Glass Bubbles®. Las bolitas de madera a base de plástico se comercializan como Expancel® o Dualite®. Estas se componen de sustancias orgánicas o inorgánicas, cada uno con un diámetro de 1 mm o menos, preferiblemente de 500 µm o menos.

30 Para la mayoría de aplicaciones se prefieren materiales de relleno, que aportan tixotropía a los preparados. Dichos materiales de relleno se describen también como aditivos reológicos o medios auxiliares, por ejemplo, geles de sílice, aerosoles, carbones, hollín o plásticos hinchables como el PVC. Además se pueden emplear los siguientes aditivos orgánicos como modificadores reológicos: aceite de ricino hidrogenado, derivados de urea de amida de ácido graso y derivados de poliurea. Para que puedan ser extraídos de un dosificador adecuado (tubo o cartucho) dichos preparados poseen una viscosidad de 3000 a 15000, preferiblemente de 40.000 a 80.000 mPas o de 50.000 a 60.000 mPas.

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

La fabricación del preparado conforme a la invención se realiza según un método conocido mediante la mezcla de componentes en los agregados dispersados adecuados, por ejemplo, mediante un agitador rápido.

40 Otro objetivo de la presente invención es la utilización de la composición conforme a la invención o del preparado conforme a la invención como material adhesivo, masa de sellado y para la fabricación de piezas moldeadas o perfiladas. Otro campo de aplicación de las composiciones conforme a la invención es el empleo como masa que se aplica con una espátula en las grietas o agujeros.

45 Las composiciones y los preparados conforme a la invención son también adecuados para pegar plásticos, metales, vidrio, cerámica, madera, papel, material a base de papel, caucho y material textil, para pegar pavimentos, revestir piezas de obras, ventanas, pavimentos de suelos y paredes así como uniones en general. Los materiales pueden pegarse unos a otros según se desee.

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

- 5 hasta 50% en peso, preferiblemente 10 hasta 40% en peso de uno o varios compuestos de las composiciones conforme a la invención
- 0 hasta 30% en peso, en particular menos del 20% en peso, preferiblemente menos del 10% en peso de plastificante; por ejemplo, 0,5-30, especialmente 1-25% en peso de plastificante
- 0 hasta 80% en peso, preferiblemente 20 hasta 60% en peso, en particular 30 hasta 55% en peso de materiales de relleno.

60 Además puede contener otros aditivos, por ejemplo, 0-10% en peso, o 0,5-5% en peso.

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

65 A continuación se aclara la invención con ayuda de ejemplos y normas de fabricación.

**Ejemplos y prescripciones o normas de fabricación****Ejemplos**5 Polímero I (excluye la funcionalización de  $\gamma$ -trimetoxisililo)

328 g (18 mmol) de polipropilenglicol 18000 (OHZ= 6,2) (Acclaim 18200 N, Bayer MaterialScience AG, 51368 Leverkusen) se secan en un matraz de tres bocas de 500 ml a 80°C en el vacío. A continuación, bajo una atmósfera de nitrógeno a 80°C, se añaden 0,07 g de dilaurato de dibutilestaño y 8 g (44 mmol) de 3-isocianatopropiltrimetoxisilano y se agita durante una hora a 80°C.

La mezcla prepolimérica formada se enfría y se añaden 7,0 g de carbamato de N-trimetoxisililmetil-O-metilo (Geniosil XL 63, CAS-Nr: (23432-64-6), Wacker Chemie AG, D-81737 Munich) y 5,3 g de una mezcla (Tinuvin 765, Ciba Spec. CHem., D-68623 Lampertheim) de un 70% en peso de bis(1,2,2,6,6-pentametil-4-piperidil)sebacato y un 30% en peso de sebacato de metil-1,2,2,6,6-pentametil-4-piperidilo.

El producto se almacena de forma hermética a la humedad bajo una atmósfera de nitrógeno en un recipiente de vidrio antes de ser manipulado conforme a la normativa general para obtener una composición endurecible.

20 Polímero II (funcionalización del 80% en peso de  $\gamma$ -trimetoxi-, 20% en peso de  $\alpha$ -trimetoxi-metilsililo)

328 g (18 mmol) de polipropilenglicol 18000 (OHZ= 6,2) se secan en un matraz de tres bocas de 500 ml a 80°C en el vacío. A continuación, bajo una atmósfera de nitrógeno a 80°C, se añaden 0,07 g de dilaurato de dibutilestaño, 7,5 g (35 mmol) de 3-isocianatopropiltrimetoxisilano y 1,6 g (9 mmol) de 1-isocianatometiltrimetoxisilano (Geniosil XL 43, CAS-Nr: 78450-75-6, Wacker Chemie AG, D-81737 Munich) y se agita durante una hora a 80°C.

La mezcla prepolimérica formada se enfría y se añaden 7,0 g de Geniosil XL 63 y 5,3 g de una mezcla (Tinuvin 765) de un 70% en peso de bis(1,2,2,6,6-pentametil-4-piperidil)sebacato y un 30% en peso de sebacato de metil-1,2,2,6,6-pentametil-4-piperidilo.

El producto se almacena de forma hermética a la humedad bajo una atmósfera de nitrógeno en un recipiente de vidrio antes de ser manipulado conforme a la normativa general para obtener una composición endurecible.

35 Polímero III (funcionalización del 50% en peso de  $\gamma$ -trimetoxi-, 50% en peso de  $\alpha$ -trimetoxi-metilsililo)

330 g (18 mmol) de polipropilenglicol 18000 (OHZ= 6,2) se secan en un matraz de tres bocas de 500 ml a 80°C en el vacío. A continuación, bajo una atmósfera de nitrógeno a 80°C, se añaden 0,07 g de dilaurato de dibutilestaño, 4,7 g (22 mmol) de 3-isocianatopropiltrimetoxisilano y 4 g (22 mmol) de 1-isocianatometiltrimetoxisilano (Geniosil XL 43) y se agita durante una hora a 80°C.

La mezcla prepolimérica formada se enfría y se añaden 7,0 g de Geniosil XL 63 y 5,3 g de una mezcla (Tinuvin 765) de un 70% en peso de bis(1,2,2,6,6-pentametil-4-piperidil)sebacato y un 30% en peso de sebacato de metil-1,2,2,6,6-pentametil-4-piperidilo.

El producto se almacena de forma hermética a la humedad bajo una atmósfera de nitrógeno en un recipiente de vidrio antes de ser manipulado conforme a la normativa general para obtener una composición endurecible.

Polímero IV (funcionalización del 20% en peso de  $\gamma$ -trimetoxi-, 80% en peso de  $\alpha$ -trimetoxi-metilsililo)

50 330 g (18 mmol) de polipropilenglicol 18000 (OHZ= 6,2) se secan en un matraz de tres bocas de 500 ml a 80°C en el vacío. A continuación, bajo una atmósfera de nitrógeno a 80°C, se añaden 0,07 g de dilaurato de dibutilestaño, 1,9 g (9 mmol) de 3-isocianatopropilmetildimetoxisilano y 6,4 g (35 mmol) de 1-isocianatometiltrimetoxisilano (Geniosil XL 43) y se agita durante una hora a 80°C.

55 La mezcla prepolimérica formada se enfría y se añaden 7,0 g de Geniosil XL 63 y 5,3 g de una mezcla (Tinuvin 765) de un 70% en peso de bis(1,2,2,6,6-pentametil-4-piperidil)sebacato y un 30% en peso de sebacato de metil-1,2,2,6,6-pentametil-4-piperidilo.

60 El producto se almacena de forma hermética a la humedad bajo una atmósfera de nitrógeno en un recipiente de vidrio antes de ser manipulado conforme a la normativa general para obtener una composición endurecible.

Polímero V (funcionalización del 100% en peso de  $\alpha$ -trimetoxi-metilsililo)

65 330 g (18 mmol) de polipropilenglicol 18000 (OHZ= 6,2) se secan en un matraz de tres bocas de 500 ml a 80°C en el vacío. A continuación, bajo una atmósfera de nitrógeno a 80°C, se añaden 0,07 g de dilaurato de dibutilestaño, 8 g (44 mmol) de 1-isocianatometiltrimetoxisilano (Geniosil XL 43) y se agita durante una hora a 80°C.



La mezcla prepolimérica formada se enfría y se añaden 7,0 g de Geniosil XL 63 y 5,3 g de una mezcla (Tinuvin 765) de un 70% en peso de bis(1,2,2,6,6-pentametil-4-piperidil)sebacato y un 30% en peso de sebacato de metil-1,2,2,6,6-pentametil-4-piperidilo.

El producto se almacena de forma hermética a la humedad bajo una atmósfera de nitrógeno en un recipiente de vidrio antes de ser manipulado conforme a la normativa general para obtener una composición endurecible.

Polímero VI (funcionalización del 50% en peso de  $\gamma$ -trimetoxi-, 50% en peso de  $\alpha$ -trimetoxi-metilsililo)

325 g (28 mmol) de polipropilenglicol 12000 (OHZ= 9,8) se secan en un matraz de tres bocas de 500 ml a 80°C en el vacío. A continuación, bajo una atmósfera de nitrógeno a 80°C, se añaden 0,07 g de dilaurato de dibutylestaño, 7,2 g (34 mmol) de 3-isocianatopropiltrimetoxisilano y 6,3 g (34 mmol) de 1-isocianatometiltrimetoxisilano (Geniosil XL 43) y se agita durante una hora a 80°C.

La mezcla prepolimérica formada se enfría y se añaden 7,0 g de Geniosil XL 63 y 5,3 g de una mezcla (Tinuvin 765) de un 70% en peso de bis(1,2,2,6,6-pentametil-4-piperidil)sebacato y un 30% en peso de sebacato de metil-1,2,2,6,6-pentametil-4-piperidilo.

El producto se almacena de forma hermética a la humedad bajo una atmósfera de nitrógeno en un recipiente de vidrio antes de ser manipulado conforme a la normativa general para obtener una composición endurecible.

Polímero VII (funcionalización del 75% en peso de  $\gamma$ -trimetoxi-, 25% en peso de  $\alpha$ -trimetoxi-metilsililo)

330 g (18 mmol) de polipropilenglicol 12000 (OHZ= 9,8) se secan en un matraz de tres bocas de 500 ml a 80°C en el vacío. A continuación, bajo una atmósfera de nitrógeno a 80°C, se añaden 0,07 g de dilaurato de dibutylestaño, 3,1 g (17 mmol) de 3-isocianatopropilmetildimetoxisilano y 10,8 g (51 mmol) de 1-isocianatometiltrimetoxisilano (Geniosil XL 43) y se agita durante una hora a 80°C.

La mezcla prepolimérica formada se enfría y se añaden 7,0 g de Geniosil XL 63 y 5,3 g de una mezcla (Tinuvin 765) de un 70% en peso de bis(1,2,2,6,6-pentametil-4-piperidil)sebacato y un 30% en peso de sebacato de metil-1,2,2,6,6-pentametil-4-piperidilo.

El producto se almacena de forma hermética a la humedad bajo una atmósfera de nitrógeno en un recipiente de vidrio antes de ser manipulado conforme a la normativa general para obtener una composición endurecible.

Condiciones de ensayo de las películas poliméricas

Los polímeros se mezclan respectivamente con un 1% en peso de N-aminoetil-3-aminopropiltrimetoxisilano (Genosil GF 91, Waker Chemie AG) y 0,0 0 bien 0,2% en peso de catalizador. A partir de estas mezclas se ha averiguado un tiempo de formación de una piel (Skin over Time/SOT) y el tiempo para la formación de una capa no adhesiva (Tack-free time /TFT).

Además se han aplicado las mezclas anteriormente mencionadas con un grosor de capa de 2 mm a placas de vidrio recubiertas de una lámina de poliéster. Se han recogido unos cuerpos de muestra (Probetas S2) transcurridos 7 días de almacenamiento (23°C, 50% humedad relativa del aire) y se han determinado los datos mecánicos (módulo, extensión, capacidad de recuperación) conforme a DIN EN 27389 y DIN EN 28339. La E-50 y E-100 equivalen al módulo de elasticidad para una extensión del cuerpo de prueba del 50 o 100%.

Prescripción general para la fabricación de los preparados endurecibles conforme a la invención:

De las mezclas poliméricas fabricadas en los ejemplos se han preparado el "Adhesivo de montaje" o el "Adhesivo de segundos". Para ello se han mezclado en un mezclador rápido durante 30 s la mezcla polimérica, el plastificante, los materiales de relleno, el catalizador y los silanos en las cantidades indicadas en las tablas 2 y 3 (porcentajes en peso).

Entre otras cosas se ha empleado: ácido silícico con una superficie BET de  $50 \pm 15 \text{ m}^2/\text{g}$  (Aerosil OX 50), Dynasilan PTMO (propiltrimetoxisilano), 3-aminopropiltrimetoxisilano (Geniosil GF 96), carbonato de calcio natural, ultrafino, tratado superficialmente con una superficie específica elevada (Omyabond 302).

Ampliación

Los resultados se pueden extraer de la tabla 1. La ductilidad de la película polimérica con una mezcla física de distintos polímeros reticulados con grupos silanos funcionalizados (II, III, IV) es mejor que la de la película que solamente contiene un polímero (I, V) con grupos silano.

En los ejemplos conforme a la invención (II-IV) se han observado tiempos de endurecimiento claramente más cortos

que en la fórmula comparativa (Ej.1). Las películas poliméricas conforme a los Ej. II-IV presentan ductilidades claramente elevadas. EL ejemplo (IV) muestra tanto una elevada ductilidad así como una elevada resistencia a la rotura y al desgarre y por tanto una combinación especialmente preferida de características. El tiempo para la formación de la piel (SOT) es demasiado corto en el ejemplo (V) para muchas aplicaciones.

5

De los resultados de la tabla 2 se deduce que las composiciones poliméricas son adecuadas para la fabricación de "adhesivos de segundos" de unión rápida con tiempo corto para la formación de la piel y facilidad de despegado.

10

En la tabla 3 se resumen los resultados de los preparados tipo adhesivo de montaje. También aquí las composiciones poliméricas empleadas conforme a la invención (ejemplos 6 y 7) tienen unas propiedades destacadas frente a la tecnología actual (ejemplo 5): espectro de adherencia amplio en adherencias de distintos sustratos, tiempo de formación de la película muy rápido, módulo E bajo.

15

**Tabla 1 Películas poliméricas**

	Polímero I	Polímero II	Polímero III	Polímero IV	Polímero V
Viscosidad(mPa.s/23°C/sp.7/50rpm)	aprox. 30.000	33.120	32.800	38.320	38.800
Película(polímero+1%GF91+0,2%Cat)					
SOT	aprox. 15 min	1 min	1,5-2,0 min	1 min	< 1 min
TFT	n.a.	50 min	40 min	4 min	2,5 min
Catalizador (0,2%)	DBTL	DBU	sin cat.	sin cat.	sin cat.
Rotura en N/mm <sup>2</sup>	0,62	0,64	0,69	0,70	0,76
Alargamiento, extensión en %	48,90%	63,58%	67,22%	77,54%	69,34%
E- 50 N/mm <sup>2</sup>	0,66	0,56	0,58	0,54	0,63
E-100 N/mm <sup>2</sup>	-	-	-	-	-

**Tabla 2 Adhesivo de segundos**

<i>Ejemplo</i>	<b>1</b>	<b>2</b>	<b>3</b>	<b>4</b>
Polímero VI	59	70		
Polímero VI			59	70
<i>Materiales de relleno</i>				
Aerosil OC 50	15	15,5	15	15,5
<i>Aditivos</i>				
Dynalisan PTMO	15		15	
Geniosil GF 91	10	1	10	1
Geniosil XL 10		7,5		7,5
Geniosil GF 96		5		5
	99	99	99	99
<i>Resultados</i>				
SOT	5-10s	15s	15 min	10 min
TFT en min	<30	<30	45	60
<i>Adherencias (N/mm<sup>2</sup>)</i>				
Madera-Madera	6,21	5,68	7,24	6,69
Madera-Aluminio	5,67	4,89	6,15	5,33
Madera-ABS	0,85	0,51	1,35	0,90
Aluminio-Aluminio	3,55	2,34	2,05	2,75

20

**Tabla 3 Adhesivo de montaje**

Ejemplo	5(comparación)	6	7
Polímero I	27,40		
Polímero VI		27,40	
Polímero VII			27,40
Mesamoll	15,00	15,00	15,00

ES 2 367 754 T3

Omyabond 302	55,00	55,00	55,00
VTMO XL 10	1,50	1,50	1,50
AMMO GF 96	1,00	1,00	1,00
Silopren cat. 162(DBTL)	0,10	0,10	0,10
Suma	100,00	100,00	100,00
Resultados			
SOT(local aire acondicionado) en min	24	inmediato	14
TFT(local aire acondicionado) en h	<24	3	<24
Rotura en N/mm <sup>2</sup>	3,10	2,69	2,69
Alargamiento en %	138%	144%	104%
E-50 N/mm <sup>2</sup>	1,72	1,20	1,58
E-100 N/mm <sup>2</sup>	2,75	2,11	2,61
Resistencias tras 7d			
Madera-Madera	5,04	3,22	5,0
Madera-aluminio	2,49	2,13	3,48
Madera-PMMA	0,05-0,52	0,43	0,86
Adherencia residual	ninguna	ninguna	ninguna

## REIVINDICACIONES

1. Composición endurecible, que comprende
- a) un polímero P con al menos dos grupos terminales de las fórmulas siguientes (I) y (II)
- 5        -  $A_m-K^1-SiXYZ$         (I),  
           -  $A_m-K^2-SiXYZ$         (II),  
 y/o
- b) dos polímeros  $P_1$  y  $P_2$  que presenten una estructura o andamiaje polimérico con al menos dos grupos terminales (I) y/o (II),
- 10        donde el polímero  $P_1$  presenta los grupos terminales de la fórmula siguiente(I)  
           -  $A_m-K^1-SiXYZ$         (I),  
 y el polímero  $P_2$  presenta los grupos terminales de la fórmula siguiente (II)  
           -  $A_m-K^2-SiXYZ$         (II),  
 de manera que
- 15        A equivale a un grupo de enlace bivalente,  
 $K^1, K^2$  independientemente uno del otro equivalen a un grupo de hidrocarburos alifáticos que tiene una cadena principal de 1 hasta 6 átomos de carbono, donde los grupos hidrocarbonados  $K^1, K^2$  son distintos,  
 X, Y, Z, independientemente uno de otro equivalen a un grupo hidroxilo o a un grupo hidrolizable, y  
 m adquiere los valores 0 o bien 1,
- 20        **que se caracteriza por que** el grupo de enlace bivalente A equivale a un grupo amida, carbamato, urea, imino, carboxi, carbonato, tio, mercapto o sulfonato o bien a un átomo de oxígeno o de nitrógeno, en particular a un grupo uretano.
2. Composición conforme a la reivindicación 1, **que se caracteriza por que**  $K^2$  tiene una cadena principal más larga al menos en un átomo de carbono que  $K^1$ .
- 25        3. Composición conforme a la reivindicación 1 ó 2, **que se caracteriza por que**  $K^1$  equivale a  $-CH_2-$  y/o  $K^2$  equivale a  $-(CH_2)_3$ .
4. Composición conforme a una de las reivindicaciones anteriores, **que se caracteriza por que** X, Y, Z e equivale respectivamente a un grupo hidrolizable, que se elige entre  $-Cl$ ,  $-O-C(=O)R^1$ ,  $-OR^1$ , donde  $R^1$  equivale a un radical hidrocarbonado con 1 hasta 20 átomos, en particular el  $CH_3$ ,  $C_2H_5$
- 30        5. Composición conforme a una de las reivindicaciones anteriores, **que se caracteriza por que** X, Y, Z son iguales.
6. Composición conforme a una de las reivindicaciones anteriores, **que se caracteriza por que** el grupo de enlace bivalente A equivale a un grupo uretano.
- 35        7. Composición conforme a una de las reivindicaciones anteriores, **que se caracteriza por que** los polímeros P,  $P_1$ ,  $P_2$  tienen una estructura o un andamiaje polimérico que se elige respectivamente de las resinas alquídicas, los (met)acrilatos y las (met)acrilamidas así como sus sales, las resinas fenólicas, los polialquilenos, las poliamidas, los policarbonatos, los polioles, poliéteres, poliésteres, poliuretanos, polímeros vinílicos, siloxanos así como los copolímeros que constan de cómo mínimo dos de las mencionadas clases, en particular el óxido de polietileno y/o óxido de polipropileno.
- 40        8. Composición conforme a la reivindicación 7, **que se caracteriza por que** el peso molecular  $M_n$  del polímero se encuentra entre 3000 y 50.000 g/mol.
9. Método para la fabricación de una composición endurecible, en el cual
- a) Un polímero P' con un andamiaje polimérico a base de dos grupos funcionales terminales C como mínimo y
- b) Dos compuestos con grupos D funcionales reactivos de fórmulas generales (III) y (IV),
- 45         $D-K^1-SiXYZ$         (III)



reaccionan uno con otro,

de forma que las sustancias (III) y (IV) se añaden al polímero P' en la reacción al mismo tiempo o bien primero el compuesto (IV) y luego el compuesto (III) en un intervalo corto de tiempo,

5 De manera que C y D se eligen de uno de los grupos

- -OH,  $NHR^2$ , -NH<sub>2</sub>, -Cl, -Br, -SH y
- -NCO, -NCS, -C(=O)Cl, -C(=O)OR<sup>3</sup>

y C y D no pertenecen al mismo grupo,

10 K<sup>1</sup> y K<sup>2</sup> ,independientemente uno de otro, equivalen a un grupo alifático bivalente de hidrocarburos, que presenta una cadena principal de 1 hasta 6 átomos de carbono, donde los grupos hidrocarbonados K<sup>1</sup>, K<sup>2</sup> son diferentes,

X, Y, Z independientemente uno del otro corresponden a un grupo hidroxilo o un grupo hidrolizable, y

R<sup>2</sup>, R<sup>3</sup> corresponden independientemente uno del otro a un radical hidrocarbonado con 1 hasta 20 átomos de C.

10. Método para la fabricación de una composición endurecible, en el cual inicialmente

15 a) un polímero P' con un andamiaje polimérico que consta de al menos dos grupos C funcionales terminales reacciona con el compuesto (III)



aparte de ello

b) un polímero P'' con un andamiaje polimérico que consta de al menos dos grupos funcionales terminales C reacciona con el compuesto (IV)

20 
$$D-K^2-SiXYZ \quad (IV),$$

Y finalmente los productos de reacción de los apartados a) y b) se mezclan uno con el otro,

de manera que C y D se eligen de uno de los grupos

- -OH,  $NHR^2$ , -NH<sub>2</sub>, -Cl, -Br, -SH y
- -NCO, -NCS, -C(=O)Cl, -C(=O)OR<sup>3</sup>

25 y C y D no pertenecen al mismo grupo,

K<sup>1</sup> y K<sup>2</sup> independientemente uno de otro equivalen a un grupo alifático bivalente de hidrocarburos, que presenta una cadena principal de 1 hasta 6 átomos de carbono, donde los grupos hidrocarbonados K<sup>1</sup>, K<sup>2</sup> son diferentes,

X, Y, Z independientemente uno del otro corresponden a un grupo hidroxilo o un grupo hidrolizable, y

R<sup>2</sup>, R<sup>3</sup> corresponden independientemente uno del otro a un radical hidrocarbonado con 1 hasta 20 átomos de C.

30 11. Método conforme a la reivindicación 9 ó 10, **que se caracteriza por que** el método se lleva a cabo a elevada temperatura, en particular en un intervalo de 60 hasta 100°C.

12. Método conforme a una de las reivindicaciones 9 hasta 11, **que se caracteriza por que** la relación de grupos funcionales D frente a C se encuentra entre 3:1 hasta 1:1, en particular entre 2:1 y 1,3:1.

13. Composición, que se fabrica mediante un método conforme a una de las reivindicaciones 9 hasta 12.

35 14. Preparado, que contiene una composición conforme a una de las reivindicaciones 1 hasta 8 o bien la reivindicación 13.

15. Uso de una composición conforme a una de las reivindicaciones 1 hasta 8 o bien la reivindicación 13, o bien de un preparado conforme a la reivindicación 14 como sustancia adhesiva o de sellado.