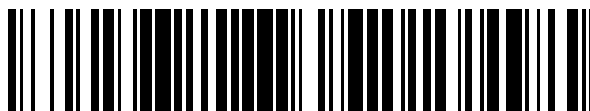


19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 377 739**

51 Int. Cl.:  
**C08G 18/61** (2006.01)  
**C08G 77/458** (2006.01)  
**C08G 18/38** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 96 Número de solicitud europea: **07728187 .1**  
96 Fecha de presentación: **17.04.2007**  
97 Número de publicación de la solicitud: **2010588**  
97 Fecha de publicación de la solicitud: **07.01.2009**

54 Título: **Polímeros de organosilicio-poliurea, elastómeros fabricados con ellos y utilización de los mismos**

30 Prioridad:  
**18.04.2006 CN 200610077021**  
**26.04.2006 CN 200610077100**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:  
**30.03.2012**

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:  
**30.03.2012**

73 Titular/es:  
**HENKEL AG & CO. KGAA**  
**HENKELSTRASSE 67**  
**40589 DÜSSELDORF, DE**

72 Inventor/es:  
**JIA, Xudong;**  
**XI, Kai;**  
**GE, Renjie y**  
**YU, Xuehai**

74 Agente/Representante:  
**Isern Jara, Jorge**

ES 2 377 739 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

Polímeros de organosilicio-poliurea, elastómeros fabricados con ellos y utilización de los mismos

5 Ámbito técnico

La presente invención se refiere a polímeros autorreticulantes basados en organosilicio-poliurea, a elastómeros fabricados con ellos, a la obtención y la utilización de los mismos. Los elastómeros fabricados con los polímeros base pueden destinarse a múltiples usos en los ámbitos de los adhesivos, selladores, juntas de estanqueidad, capas intermedias y recubrimientos (pinturas), en particular el uso como selladores para la automoción.

10 Tecnología anterior

Con la continua evolución de la industria moderna del automóvil se han intensificado en gran manera las exigencias planteadas a los materiales funcionales de altas prestaciones. Por ejemplo, los selladores empleados para piezas de automóvil, como son las los conductos de aceite y las capotas, no solo han de tener buenas propiedades sellantes, sino que tienen que ser resistentes a temperaturas bajas y elevadas, resistentes a los disolventes, estirables y reticulables a temperatura ambiente. Y las exigencias sobre el contenido de materiales orgánicos volátiles (VOC) de los materiales empleados como selladores se han recrudecido y se han vuelto más complejas debido a regulaciones que tienen que cumplirse, ya que varios países están prestando más atención a la protección medioambiental. Aunque muchas organizaciones están estudiando los materiales selladores autorreticulantes, continúa habiendo demanda de materiales selladores de este tipo y la mayoría de métodos para fabricarlos son actualmente muy complicados.

Hay muchas publicaciones sobre la utilización de materiales de poliuretano y poliurea como selladores y adhesivos, por ejemplo, (1) R.H. Banoy, M. Itoh, A. Sakakibara y T. Suzuki, Chem. Rev. 95, 1409, 1995; (2) Zhang, T., Xi, K., Chen, H. y col., J. APPL. POLYM. SCI. 91 (1), 190-195, 5 enero 2004; y (3) X.H. Yu, M.R. Nagarajan, T.G. Grasel, P.E. Gibson y S.L. Cooper, J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed. 23, 2319. Sin embargo, aquellos materiales que utilizan poliéteres como segmentos blandos no tienen valores satisfactorios de resistente a temperaturas elevadas y bajas y se deforman fácilmente por hinchamiento en disolventes orgánicos. Aunque se han empleado agentes de condensación de silanos en materiales reticulables a temperatura ambiente, estos materiales después de la reticulación tienen una resistencia demasiado elevada, lo cual se traduce en que tengan muy poca elasticidad y se rompan y fracturen fácilmente. Lo mismo ocurre con las resinas epoxi, que no tienen resistencia suficiente a temperaturas elevadas y bajas para ser idóneas en el ámbito del montaje de automóviles. También las poliimidias, que tienen propiedades físicas interesantes, pero la industria las considera simplemente demasiado caras para poder sacar de ellas un beneficio práctico.

Los métodos de síntesis de los copolímeros de bloques de polisiloxano/poliurea se han descrito por ejemplo en (1) la patente US-6,407,195; y (2) Copolímeros segmentados de siloxano-urea, I. Yilgor, J.E. McGrath, Polymer Bulletin 8, 535-550, 1982. Sin embargo, los polímeros de bloques obtenidos según estas publicaciones tienen solamente grupos reticulables terminales, que restringen su capacidad para reticularse y dar lugar a una estructura polimérica.

Además, en el documento WO 2006/010486 A1 se describe copolímeros de polisiloxano-urea reticulables, un método para la producción de estos materiales, su vulcanización, por ejemplo por acción de la humedad y su utilización en diversas aplicaciones.

En el documento WO 2006/021371 A1 se describen copolímeros de bloques de organopolisiloxano-poliurea reticulables por radiación, métodos de obtención de estos polímeros y modo de utilización de los mismos.

50 Resumen de la invención

La presente invención proporciona un método de obtención de un polímero basado en organosilicio-poliurea, capaz de autorreticular en condiciones de humedad, que puede presentarse en forma de sol con un disolvente orgánico y que puede reticular a temperatura ambiente (en torno a 25°C).

La presente invención proporciona también un elastómero obtenido por reticulación del polímero basado en organosilicio-poliurea, que se obtiene por el método de la invención, que cumple los requisitos del uso práctico con respecto a la resistencia a temperaturas elevadas y bajas, resistencia a los disolventes y propiedades mecánicas (resistencia a la tracción).

La presente invención proporciona también el uso de los polímeros basados en organosilicio-poliurea obtenidos por el método de la invención y los elastómeros obtenidos a partir de ellos en los ámbitos de los adhesivos, selladores, juntas de estanqueidad, capas intermedias y recubrimientos (pinturas).

El término "autorreticulante" se emplea aquí para indicar que el polímero en cuestión es capaz de reticular en

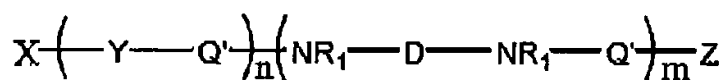
presencia de la humedad ambiental, sin necesidad de añadirle un agente reticulante adicional.

El término "polímero base" se emplea aquí para indicar el polímero que puede someterse a una reticulación posterior para formar un producto polimérico final.

5 El término "elástico" se emplea aquí para que el polímero en cuestión puede deformarse en consonancia (puede someterse a cizallamiento, compresión o alargamiento) por acción de una fuerza externa y puede recuperar rápidamente la longitud o la forma originales en casi su totalidad después de que la fuerza externa deja de actuar.

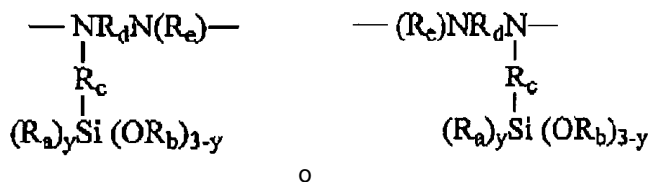
10 El término "componentes reactivos para formar el polímero base" indica todas las sustancias reactivas que intervienen en la obtención de los polímeros basados en organosilicio-poliurea, incluido el componente catalizador (si lo hubiera).

15 Con la presente invención se proporciona un método de obtención de un polímero base de organosilicio-poliurea capaz de reticular en condiciones de humedad, que se caracteriza por la fórmula siguiente:



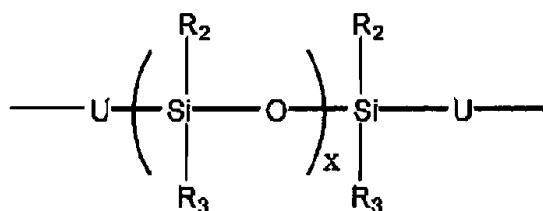
en la que:

20 m, n son en cada caso un número entero de 1 a 750;  
 Q' = CO-NR-Q-NR-CO, en el que: Q es un resto divalente elegido entre un resto arileno C<sub>6</sub>-C<sub>20</sub>, un resto aralquileno C<sub>6</sub>-C<sub>20</sub>, un resto alquileno C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>, un resto cicloalquileno C<sub>6</sub>-C<sub>20</sub> y combinaciones de los mismos; y R es hidrógeno o un resto alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>; R<sub>1</sub> se elige entre hidrógeno, un resto alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>, un resto cicloalquilo C<sub>6</sub>-C<sub>20</sub>, un resto arilo C<sub>6</sub>-C<sub>20</sub>, un resto aralquilo C<sub>6</sub>-C<sub>20</sub>, un resto alcarilo C<sub>6</sub>-C<sub>20</sub> y combinaciones de los mismos;  
 Y se ajusta a una estructura:



30 en las que:

R<sub>a</sub> y R<sub>b</sub> se eligen respectivamente entre un resto alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>16</sub>, un resto arilo C<sub>6</sub>-C<sub>20</sub>, un resto aralquilo C<sub>6</sub>-C<sub>20</sub>, un resto alcarilo C<sub>6</sub>-C<sub>20</sub> y combinaciones de los mismos; y es un número de 0 a 3; R<sub>c</sub> es un resto divalente elegido entre un resto alquileno C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>, un resto alquileno C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub> que contiene imino, un resto arileno C<sub>6</sub>-C<sub>20</sub> que contiene imino, un resto aralquileno C<sub>6</sub>-C<sub>20</sub>, un resto alcarileno C<sub>6</sub>-C<sub>20</sub> y combinaciones de los mismos;  
 R<sub>d</sub> es un enlace directo, o un resto divalente elegido entre un resto alquileno C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>, un resto alquileno C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub> que contiene imino, un resto arileno C<sub>6</sub>-C<sub>20</sub> que contiene imino, un resto aralquileno C<sub>6</sub>-C<sub>20</sub>, un resto alcarileno C<sub>6</sub>-C<sub>20</sub> y combinaciones de los mismos; y  
 R<sub>e</sub> se elige entre hidrógeno, un resto alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>, un resto alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub> que contiene imino, un resto arilo C<sub>6</sub>-C<sub>20</sub> que contiene imino, un resto aralquilo C<sub>6</sub>-C<sub>20</sub>, un resto alcarilo C<sub>6</sub>-C<sub>20</sub> y combinaciones de los mismos;  
 D se ajusta a la estructura:



en la que:

45 x es un número comprendido entre 1 y 2000;  
 U es un resto divalente elegido entre un resto alquileno C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>, un resto iminoalquilo C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub> o poliiminoalquilo, un resto cicloalquileno C<sub>6</sub>-C<sub>20</sub>, un resto iminocicloalquilo C<sub>6</sub>-C<sub>20</sub>, un resto arileno o arilenoamino C<sub>6</sub>-C<sub>20</sub>, un resto

aralquileo C<sub>6</sub>-C<sub>20</sub>, un resto alcarileno o iminoarilo C<sub>6</sub>-C<sub>20</sub> y combinaciones de los mismos; y R<sub>2</sub> y R<sub>3</sub> se eligen respectivamente entre un resto alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>, un resto cicloalquilo C<sub>6</sub>-C<sub>20</sub>, un resto arilo C<sub>6</sub>-C<sub>20</sub>, un resto aralquilo C<sub>6</sub>-C<sub>20</sub>, un resto alcarilo C<sub>6</sub>-C<sub>16</sub> y combinaciones de los mismos;

5 X se elige entre H, OCN-Q-NR<sub>1</sub>CO-, HNR<sub>1</sub>D-NR<sub>1</sub>-Q'- y E-Q', en los que R, D, R<sub>1</sub>, Q y Q' tienen los significados definidos anteriormente; Z se elige entre -Y-X, -NR<sub>1</sub>-D-NR<sub>1</sub>X y E, en los que Y, X, R<sub>1</sub> y D tienen los significados definidos anteriormente;

10 en los que el anterior E es un resto de monómero de monoamina o un resto de un agente de bloqueo terminal de monoimino-silano, el resto del monómero de monoamina tiene la fórmula general: -N(R<sub>e</sub>)R<sub>f</sub>, y el resto de un agente de bloqueo terminal de monoimino-silano tiene la fórmula general: -N(R<sub>e</sub>)-R<sub>g</sub>-Si(R<sub>a</sub>)<sub>y</sub>(OR<sub>b</sub>)<sub>3-y</sub>, en la que R<sub>e</sub>, R<sub>a</sub>, R<sub>b</sub> e "y" tienen los significados definidos antes; R<sub>f</sub> se elige entre un resto alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>, un resto cicloalquilo C<sub>6</sub>-C<sub>20</sub>, un resto arilo C<sub>6</sub>-C<sub>20</sub>, un resto aralquilo C<sub>6</sub>-C<sub>20</sub>, un resto alcarilo C<sub>6</sub>-C<sub>20</sub> y combinaciones de los mismos; R<sub>g</sub> es un resto divalente elegido entre un resto alquileo C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>, un resto cicloalquileo C<sub>6</sub>-C<sub>20</sub>, un resto arileno C<sub>6</sub>-C<sub>20</sub>, un resto aralquileo C<sub>6</sub>-C<sub>20</sub>, un resto alcarileno C<sub>6</sub>-C<sub>20</sub> y combinaciones de los mismos,

15 dicho método consiste en los pasos siguientes:

(1) hacer reaccionar un componente poliisocianato A que tiene dos o más grupos funcionales isocianato con un componente polisiloxano B que tiene dos grupos amino o imino, para obtener un prepolímero con los grupos isocianato bloqueados; y

20 (2) añadir un componente silano C, que tiene dos o más grupos amino, imino, hidrazino, y/o alquilhidrazino y de 0 a 3 grupos alcoxi, y seguir la reacción para obtener los polímeros basados en organosilicio-poliurea.

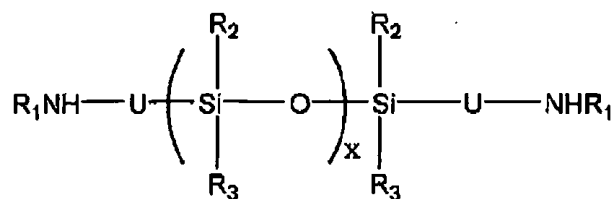
25 En la fórmula anterior, Q se elige con preferencia entre un resto tolileno, un resto 4,4'-difenilenometilo, un resto 3,3'-dimetil-4,4'-bifenileno, un resto tetrametil-m-dimetilenofenilo, un resto fenileno, un resto naftileno, un resto 4,4'-diclohexilenometilo, un resto 1,6-hexileno, un resto 1,4-ciclohexileno, un resto metilciclohexileno y un resto 3,5,5-trimetil-3-metilenociclohexilo.

30 El polímero base aquí descrito tiene un peso molecular ponderal medio comprendido con preferencia entre  $3 \times 10^2$  y  $2 \times 10^5$ , con mayor preferencia entre  $2 \times 10^3$  y  $1,5 \times 10^5$  y un índice de distribución de pesos moleculares comprendido con preferencia entre 1 y 3. El peso molecular y la distribución de pesos moleculares aquí descritos se determinan por cromatografía de infiltración a través de gel, empleando poliestireno como patrón.

35 En una forma de ejecución de la presente invención, los componentes reactivos contienen además un agente de bloqueo terminal elegido entre monoaminosilanos y monoaminas, y/o un auxiliar de alargamiento de cadena elegido entre compuestos diamina o poliamino, que puede añadirse al primer paso (ya sea el paso (1), ya sea el paso (2)) de polimerización del polímero base. Cuando se añade un agente monomérico monoamina de bloqueo de los extremos de la cadena, entonces X de la fórmula del polímero base se elige en forma de E-Q' y Z de la fórmula del polímero base se elige en forma de E.

40 El componente poliisocianato A apropiado, que se emplea aquí, incluye a los poliisocianatos que tienen dos o más grupos isocianato, con preferencia poliisocianatos que tienen un promedio de grupos funcionales comprendido entre 2 y 4, con preferencia especial poliisocianatos que tienen un promedio de grupos funcionales de 2. La cantidad de poliisocianatos, referido al peso total de los componentes reactivos para obtener el polímero base, se sitúa entre el 0,1 y el 60% en peso, con preferencia entre el 2 y el 50% en peso, con mayor preferencia entre el 5 y el 35% en peso. Los poliisocianatos incluyen a los poliisocianatos alifáticos, alicíclicos, alifático-aromáticos y aromáticos. Los poliisocianatos se eligen con preferencia entre los monómeros siguientes, sus oligómeros, sus derivados y mezclas de los mismos, dichos monómeros incluyen, pero no se limitan a: diisocianato de difenilmetano, diisocianato de isoforona (IPDI), diisocianato de hexametileno, diisocianato de dicrohexilmetano, diisocianato de naftaleno, diisocianato de p-fenileno, diisocianato de ciclohexileno, diisocianato de xilileno, diisocianato de tetrametil-m-xilileno, 2,5(2,6)-di(isocianatometil)-biciclo[2.2.1]heptano, diisocianato de norbornano, diisocianato de 4,4'-metileno-bis-fenilo (MDI), diisocianato de tolileno (TDI), diisocianato de 1,6-hexametileno (HDI), diisocianato de tetrametil-fenildimetileno (TMXDI), diisocianato de trifenilmetano, diisocianato de metilciclohexilo, trisocianatos y tetraisocianatos y poliisocianatos de polimetilenopolifenilo. Los preferidos son el MDI, TDI, HDI, IPDI o mezclas de los mismos en cualquier proporción.

55 El componente polisiloxano B que se emplea aquí incluye a los polisiloxanos que tiene dos grupos amino o imino y se ajustan a esta estructura:



en la que:

5 x y U tienen los significados definidos anteriormente;

R<sub>1</sub> se elige entre hidrógeno, un resto alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>, un resto cicloalquilo C<sub>6</sub>-C<sub>20</sub>, un resto arilo C<sub>6</sub>-C<sub>20</sub>, un resto aralquilo C<sub>6</sub>-C<sub>20</sub>, un resto alcarilo C<sub>6</sub>-C<sub>20</sub> y combinaciones de los mismos; y

R<sub>2</sub> y R<sub>3</sub> se eligen respectivamente entre un resto alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>, un resto cicloalquilo C<sub>6</sub>-C<sub>20</sub>, un resto arilo C<sub>6</sub>-C<sub>20</sub>, un resto aralquilo C<sub>6</sub>-C<sub>20</sub>, un resto alcarilo C<sub>6</sub>-C<sub>20</sub> y combinaciones de los mismos.

10 El componente polisiloxano B aquí empleado tiene un peso molecular ponderal medio situado con preferencia entre 1,92 x 10<sup>2</sup> y 1,0 x 10<sup>5</sup> y un índice de distribución de pesos moleculares comprendido con preferencia entre 1 y 3. La cantidad del componente polisiloxano B, referido al peso total de los componentes reactivos empleados para obtener el polímero base, se sitúa entre el 30 y el 99,9% en peso. Como componente B aquí se prefiere el aminohidrocarbilsiloxano y se elige entre polidimetilsiloxano terminado en grupos aminopropil-dimetilo, polimetilfenilsiloxano terminado en grupos ciclohexilaminopropil-dimetilo, polidimetilsiloxano terminado en grupos aminometil-dimetilo, polidimetilsiloxano terminado en grupos aminopropil-dietoxilo, polidimetilsiloxano terminado en grupos aminometil-dietoxi, polidimetilsiloxano terminado en grupos aminometil-vinilmetoxi, polidimetilsiloxano terminado en grupos etilaminopropil-metiletoxi, polimetilpropilsiloxano terminado en grupos fenilaminopropil-dietoxi, polimetilfenilsiloxano terminado en grupos N-fenilaminopropil-dietoxi, polidimetilsiloxano terminado en grupos N-metil-aminopropil-dimetilo y polimetilfenilsiloxano terminado en grupos aminopropil-dimetilo y combinaciones de los mismos.

20 El componente silano C aquí empleado incluye a los silanos que tienen dos o más, con preferencia 2-4 grupos amino, imino, hidrazino y/o alquilhidrazino y de 0 a 3 grupos alcoxi. El componente silano C es con preferencia un monómero que se ajusta a la estructura de la fórmula siguiente, o una mezcla de los mismos:



25 en la que R<sub>a</sub>, R<sub>b</sub>, R<sub>c</sub>, R<sub>d</sub>, R<sub>e</sub> e "y" tienen los significados definidos antes.

30 El componente silano C se elige con preferencia entre aminoetil-aminopropil-trimetoxi-silano, aminoetilaminopropil-trietoxi-silano, aminoetil-aminopropilmetil-dietoxi-silano, aminoetil-aminopropilmetil-dietoxisilano, aminoetil-aminometil-trietoxi-silano, aminoetil-aminometil-metil-dietoxi-silano, hexametenodiamino-metil-trimetoxi-silano, γ-diviniltriaminopropil-trietoxi-silano, γ-diviniltriaminopropil-metil-dietoxi-silano, γ-diviniltriaminometil-trietoxi-silano, γ-diviniltriaminometil-metil-dietoxi-silano, hidrazinopropil-trietoxi-silano, hidrazinopropil-metil-dietoxi-silano, hidrazinometil-trietoxi-silano, hidrazinometil-trimetoxi-silano, hidrazinometil-metil-dietoxi-silano, hidrazinometil-metil-dietoxi-silano y mezclas de los mismos en cualquier proporción. En la presente invención, el componente C actúa como alargador de cadena del prepolímero obtenido por reacción de los componentes A y B y se traduce en la formación de un polímero base que tiene un peso molecular relativamente elevado. En el polímero base se forma una estructura de red entrelazada a nivel intra- e intermolecular gracias a la inter-reticulación de grupos siloxano voladizos de sus cadenas laterales moleculares, con lo cual se obtiene un elastómero de interés según la presente invención.

40 La cantidad del componente C, referida al peso total de los componentes reactivos para obtener el polímero base, es del 0,01 al 60% en peso, con preferencia del 0,1 al 35% en peso, con mayor preferencia del 0,2 al 30% en peso.

45 Con preferencia, la proporción ponderal de los componentes A, B y C cumple la condición siguiente: la proporción molar del resto isocianato respecto a los demás restos reactivos con el poliisocianato, incluidos los restos amino, imino, hidrazino y alquilhidrazino, es de 0,5-3:1, con mayor preferencia de 0,6-2:1, con preferencia especial de 0,8-1,2:1.

50 El alargador auxiliar de la cadena aquí empleado tiene con preferencia la fórmula general: NH(R<sub>e</sub>)R<sub>d</sub>NH(R<sub>e</sub>), en la que R<sub>d</sub> y R<sub>e</sub> tienen los significados definidos anteriormente y los dos restos R<sub>e</sub> son iguales o diferentes. Su cantidad, referida al peso total de los componentes reactivos para obtener el polímero base, se sitúa entre el 0,01 y el 10% en peso, con preferencia entre el 0,1 y el 3% en peso. Gracias a la adición del auxiliar alargador de cadena al polímero base pueden seguir mejorándose las propiedades del polímero base y del elastómero preparado con él.

55 El presente agente de bloqueo de los extremos se elige entre monoamino-silanos y monoaminas y se emplea en una cantidad, referida al peso total de los componentes reactivos para obtener el polímero base, comprendida entre

el 0,01 y el 30% en peso. La monoamina monómera tiene la fórmula general:  $\text{HN}(\text{R}_a)\text{R}_f$  y el agente monoimino-silano de bloqueo de los extremos de cadena tiene la fórmula general:  $\text{HN}(\text{R}_e) - \text{R}_g\text{Si}(\text{R}_a)_y(\text{OR}_b)_{3-y}$ , en la que  $\text{R}_e$ ,  $\text{R}_a$ ,  $\text{R}_b$ ,  $\text{R}_f$ ,  $\text{R}_g$  e "y" tienen los significados definidos antes. Cuando el agente de bloqueo de los grupos terminales es un monoamino-silano, entonces se empleará en una cantidad, referida al componente silano C, comprendida entre el 1 y el 50% en peso.

Con preferencia, el prepolímero obtenido por reacción de los componentes A y B tiene un peso molecular ponderal medio comprendido entre  $2,9 \times 10^2$  y  $2,0 \times 10^5$  y un índice de distribución de pesos moleculares de 1 a 3.

Un método alternativo para obtener dicho polímero base autorreticulante de organosilicio-poliurea consta de los pasos siguientes:

(1) hacer reaccionar un componente poliisocianato A, que tiene dos o más grupos funcionales isocianato, con un componente silano C que tiene dos o más grupos amino, imino, hidrazino y/o alquilhidrazino y de 0 a 3 grupos alcoxi, para obtener un agente amino silano que se condensa con un isocianato; y

(2) después añadir un componente polisiloxano B que tiene dos grupos amino o imino y continuar la reacción para obtener un polímero base de organosilicio-poliurea.

Otro método alternativo para obtener dicho polímero base autorreticulante de organosilicio-poliurea consiste en los pasos siguientes:

(1) preparar una mezcla de un componente silano C que tenga dos o más grupos amino, imino, hidrazino y/o alquilhidrazino y de 0 a 3 grupos alcoxi, con un componente polisiloxano B, que tiene dos grupos amino o imino; y

(2) añadir un componente poliisocianato A que tenga dos o más grupos funcionales isocianato a la mezcla antes y dejar que los componentes A, B y C reaccionen de modo simultáneo, con lo cual se obtiene un polímero base de organosilicio-poliurea.

Con respecto a los métodos presentes de obtención, la forma preferida de ejecución consiste en: (I) hacer reaccionar en múltiples pasos los componentes A y B para formar un prepolímero, añadir un componente C y continuar la reacción; y (II) hacer reaccionar en un paso los componentes B y C después de haberlos mezclado previamente y después añadir el componente A y hacerlos reaccionar a los tres. En los métodos presentes de obtención del polímero base, la totalidad de las reacciones de polimerización pueden efectuarse en el aire o en atmósfera de gas inerte, dicho gas inerte puede ser nitrógeno, argón o helio, con preferencia nitrógeno o argón. Con preferencia, los pasos típicos de reacción (1) y (2) de las anteriores formas de ejecución se realizarán en atmósfera inerte.

En los métodos presentes de obtención del polímero base, cada paso de las reacciones de polimerización puede efectuarse en presencia de un disolvente; y la polimerización puede ser una polimerización en solución.

En los métodos presentes de obtención del polímero base, cada paso de las reacciones de polimerización entre componentes A, B y C puede realizarse también en forma de polimerizaciones en masa, en ausencia de disolvente.

En la polimerización en solución, los disolventes orgánicos apropiados incluyen, pero no se limitan a: el tetrahidrofurano (THF), tolueno, dimetilformamida (DMF), dimetilacetamida (DMAc), metilpirrolidona, xileno o mezclas de los mismos, con preferencia THF, DMF y DMAc, con preferencia especial una mezcla de disolventes de THF-tolueno en una proporción volumétrica de 1:1. Con preferencia, el disolvente empleado en la reacción en solución se elige entre tetrahidrofurano, dimetilformamida, dimetilacetamida o una mezcla de dichos disolventes, dicha mezcla de disolventes es opcionalmente una mezcla volumétrica de tetrahidrofurano:tolueno de 3-0,1:1; o una mezcla de tetrahidrofurano:dimetilformamida de 4-0,2:1; o una mezcla de tetrahidrofurano:dimetilacetamida de 4-0,3:1. En la polimerización en solución, los componentes reactivos para generar el polímero base y la solución están presentes en una proporción ponderal (es decir, el contenido de sólidos de la solución) del 1 al 80% en peso, con preferencia del 5 al 70% en peso, con preferencia especial del 10 al 50% en peso.

En el presente método de obtención del polímero base autorreticulante de organosilicio-poliurea, cada paso de las reacciones de polimerización puede efectuarse a temperatura ambiente o a una temperatura inferior, o con calentamiento para acelerar el curso de la reacción. En la polimerización en solución, la temperatura de reacción se sitúa con preferencia entre 0 y 150°C y deberá mantenerse por debajo del punto de ebullición del disolvente empleado, con mayor preferencia entre 10 y 80°C, con mayor preferencia todavía entre 30 y 70°C. En la polimerización en masa, la temperatura de reacción se situará con preferencia entre 0 y 250°C, con mayor preferencia entre 25 y 190°C, con mayor preferencia todavía entre 80 y 160°C.

En la polimerización en solución, los reactivos pueden añadirse en porciones o por goteo. La reacción finaliza normalmente en un período de tiempo de 1 a 24 h en total, dicho paso (1) finaliza por lo general al cabo de un período de tiempo de 0,5 a 10 h; y el paso (2) finaliza por lo general al cabo de 0,5-14 h; si fuera necesario, el tiempo concreto de una reacción podrá determinarse detectando el contenido de la molécula pequeña deseada (el

componente A y el componente C de la presente invención) y el grado de conversión por cromatografía de gases y después eliminando el disolvente y los componentes de punto de ebullición bajo por evaporación natural en condiciones de secado a temperatura ambiente, o bien se extraen los compuestos de punto de ebullición bajo por secado y aplicando vacío a 60°C durante 5-6 h, con lo cual se obtiene un prepolímero base seco.

En la polimerización en masa, el tiempo de reacción será en general de 0,02-10 h en total, dicho paso (1) estará terminado en general al cabo de 0,01-4 h; y el paso (2) estará terminado en general al cabo de 0,01-6 h; si fuera necesario, el tiempo concreto de una reacción podrá determinarse detectando el contenido de la molécula pequeña deseada (el componente A y el componente C de la presente invención) y el grado de conversión por cromatografía de gases, con lo cual se obtiene un prepolímero base seco.

En el presente método de obtención del polímero base autorreticulante de organosilicio-poliurea, cada paso de las reacciones de polimerización puede efectuarse a presión normal o inferior, o en atmósfera de gas inerte a presión. En la polimerización en solución, la presión de reacción se situará con preferencia entre 0,1 y 5 atm (presión absoluta, lo mismo se aplica a continuación), con mayor preferencia entre 0,5 y 3 atm, con mayor preferencia todavía entre 0,9 y 2 atm. En la polimerización en masa, la presión de reacción se sitúa entre 0,01 y 10 atm, con preferencia entre 0,1 y 5 atm, con mayor preferencia de 0,9 y 3 atm.

Cada paso de la polimerización en masa, las reacciones pueden efectuarse en una extrusora mezcladora o una pistola extrusora. La extrusora mezcladora aquí empleada incluye a las extrusoras monohusillo, de doble husillo o de husillo múltiple, empleadas normalmente para procesar macromoléculas y las mezcladoras de alta velocidad (p.ej. la mezcladora de tipo planetario (Hauschild Speed Mixer), fabricadas por la empresa Flack Tek Co. (Landrum, South Carolina 29356, EE.UU.)). Las pistolas extrusoras idónea para el presente uso incluyen las empleadas habitualmente en el ámbito de los selladores, por ejemplo las pistolas extrusoras siguientes (p.ej., Loctite® Dual Cartridge Manual Applicators, modelos 983438 y 985246; Loctite® Universal Metal Dispenser, modelo 985245; o High precision Loctite® Meter Mix Dispense Systems), fabricadas por la empresa Henkel Corporation (Rocky Hill, Connecticut 06067, EE.UU.).

El presente polímero base de organosilicio-poliurea puede autorreticularse en un ambiente húmedo a temperatura ambiente, o con calentamiento (a una temperatura de 25 - 250°C). Dado que los grupos funcionales siloxano de los elastómeros de organosilicio-poliurea pueden reaccionar y reticular en presencia de vapor en el aire, puede añadirse también una cantidad apropiada de agua durante el curso de la obtención del elastómero para favorecer la reticulación y aumentar la velocidad de reticulación y también el grado de reticulación. La cantidad de agua a añadir se situará entre el 0,01 y el 1 % en peso del polímero base.

La reacción de reticulación del presente polímero base autorreticulante de organosilicio-poliurea puede llevarse también a cabo en presencia de un catalizador para acelerar la reacción de reticulación. El catalizador se elige entre los que se emplean habitualmente para la obtención de poliuretano y poliurea, por ejemplo, los catalizadores convencionales empleados para la reacción de hidrólisis y condensación de restos alcoxisililo orgánicos o en la reacción de condensación de silanos orgánicos, incluyendo varios ácidos, bases, sales, óxidos metálicos y mezclas de los mismos. El catalizador ácido se elige entre, pero no se limita a: ácido sulfúrico, ácido clorhídrico, ácido acético, ácido oxálico, ácido tricloroacético, ácido metilbencenosulfónico y mezclas de los mismos. El catalizador básico se elige entre, pero no se limita a: trietilamina, trietilenodiamina, aminas terciarias, aminas sililadas y mezclas de las mismas. El catalizador de tipo sal se elige entre caprilato estano, dilaurato de dibutilo, alquil-estaño, alquil-aluminio, alcóxidos, silóxidos y mezclas de los mismos. El catalizador óxido metálico se elige entre, pero no se limita a: óxido vanádico, óxido de tetraisopropil-circonio y mezclas de los mismos. Los catalizadores preferidos son los de organoestaño, por ejemplo el caprilato estano y el dilaurato de dibutilo; y las aminas terciarias, por ejemplo la trietilamina y trietilenodiamina y mezclas de las mismas. El catalizador es con mayor preferencia el caprilato estano, el dilaurato de dibutilo, la trietilenodiamina y mezclas de los mismos. El catalizador puede añadirse también durante la obtención del polímero base.

En el curso de la reticulación, al presente polímero base autorreticulante de organosilicio-poliurea se le puede añadir un agente reticulante silano que tiene dos o más, con preferencia de 2 a 4 grupos alcoxi para seguir intensificando la reticulación, que incluye, pero no se limita a uno o más compuestos elegidos entre: ortosilicato de etilo, metiltrimetoxi-silano, aminoetil-aminopropil-metil-dietoxisilano y N-anilinoetil-trimetoxi-silano. La cantidad del agente reticulante silano, referida al peso total del polímero base, se situará entre el 0,01 y el 30% en peso, con preferencia entre el 0,1 y el 20% en peso. El agente reticulante silano puede añadirse también durante la fase de obtención del polímero base.

Al elastómero obtenido por reticulación del presente polímero base autorreticulante de organosilicio-poliurea se le puede añadir una carga de relleno, por ejemplo uno o más de los siguientes: sílice, óxido de titanio, óxido de hierro, carbonato cálcico y negro de humo, para seguir mejorando las propiedades del elastómero. La cantidad de la carga de relleno, referida al peso total del elastómero, se situará entre el 0,1 y el 60% en peso, con preferencia entre el 1 y el 40% en peso.

La presente invención se caracteriza por introduce el anterior componente silano C, que no solo actúa como alargador de cadena para aumentar el peso molecular del polímero base, sino que además, gracias a sus grupos reticulantes, confiere al polímero base la capacidad de reticularse a temperatura ambiente. Además, ajustando la relación entre el componente C se puede controlar directamente el peso molecular y grado de reticulación del material polimérico elastomérico, de modo que la obtención y el ajuste de propiedades del material polimérico se convierte en un asunto simple y directo.

El presente método de obtención del polímero base autorreticulante de organosilicio-poliurea no está limitado por el orden de introducción de los componentes, ya que los tres componentes pueden reaccionar entre sí de modo simultáneo. El método de obtención es simple y fácil de realizar.

El presente método de obtención del polímero base autorreticulante de organosilicio-poliurea puede incluir directamente reacciones de polimerización en masa en ausencia de disolventes, con lo cual se prescinde del uso y de la recuperación de disolventes, lo cual redundaría en favor de la protección medioambiental.

Cambio las proporciones del componente C, el agente de bloqueo de grupos terminales y el auxiliar alargador de cadenas, el elastómero obtenido por reticulación del presente polímero base autorreticulante de organosilicio-poliurea podrá tener un alargamiento que podrá variar dentro del intervalo del 10 al 1500%. El material reticulado tiene una excelente resistencia a temperaturas elevadas y bajas, que conserva una buena elasticidad en general en un intervalo de temperaturas comprendido entre -40 y 250°C y tiene una temperatura de descomposición térmica de hasta 200°C. El elastómero reticulado es difícilmente soluble en los disolventes orgánicos ordinarios y su grado de hinchamiento varía entre el 50 y el 300%, en función de las diferentes densidades de reticulación.

Los presentes materiales elastoméricos pueden emplearse en múltiples ámbitos como son los selladores, adhesivos, juntas de estanqueidad, capas intermedias y recubrimientos (pinturas), en particular como selladores para la automoción, por ejemplo, como selladores de tubos de aceite y capotas en el montaje del automóvil. El presente polímero base autorreticulante de organosilicio-poliurea puede presentarse en forma de sol en solución en disolventes ordinarios. El sol en solución puede aplicarse, una o varias veces, sobre un sustrato a sellar mediante un recubrimiento de sellado, la colada o pintura aplicada con rodillo. La película seca obtenida tiene un grosor de 0,01 a 10 mm. El sustrato apropiado para recibir el recubrimiento puede ser metal, plástico, caucho, madera y vidrio.

A menos que se defina de otro modo, los porcentajes y proporciones aquí indicados se refieren al peso; las cantidades de los diversos componentes se refieren todas al peso total de los componentes reactivos empleados para obtener el polímero base.

Todas las publicaciones mencionadas se incorporan en su totalidad a la presente como referencias para todos los fines.

#### **Ejemplos**

Los siguientes ejemplos ilustran con mayor detalle las formas preferidas de ejecución de la presente invención. Todos los ejemplos son meramente ilustrativos, no deberán tomarse como limitación de la presente invención.

A menos que se defina de otra manera, los pasos mencionados en los ejemplos siguientes se realizan a presión atmosférica, temperatura ambiente y una humedad relativa del 50%.

A menos que se defina de otra manera, en los ejemplos siguientes se emplean los polisiloxanos suministrados por Gelest Co., 11 East Steel Rd., Morrisville, PA 19067, EE.UU., los poliisocianatos suministrados por Aldrich Chemical Co., P. O. Box 2060, Milwaukee, WI 53201, EE.UU. y los demás reactivos, disolventes orgánicos y catalizadores suministrados por Shanghai Chemicals Co., Shanghai, China.

Los métodos para determinar los datos relevantes de los ejemplos de la presente invención son los siguientes.

Análisis termogravimétrico de la muestra empleando un aparato TGA-6, fabricado por Perkin Elmer Co., (45 William Street, Wellesley, MA 02481-4078, EE.UU.), con un intervalo de temperaturas comprendido entre temperatura ambiente y 1000°C, una sensibilidad de 0,1 µg y una velocidad de calentamiento de 0,1-200°C/min.

La propiedad de resistencia a la tracción de la muestra se determina empleando un dinamómetro universal de control electrónico, modelo WO-I de Instron Corporation, 825 University Avenue, Norwood, MA 02062-2643, EE.UU.), con arreglo a la norma ASTM-D-412 de EE.UU.

El grado de hinchamiento de la muestra se determina con los pasos siguientes: se pesa exactamente 1 g de muestra de película seca, se coloca en un recipiente cerrado, se inunda con disolvente tolueno a 20°C durante 24 h, entonces se extrae y se pesa inmediatamente. El aumento de peso se obtiene restando el peso de la película seca



inicial del peso de la muestra después de haber absorbido el tolueno y el grado de hinchamiento de la muestra se obtiene dividiendo el peso inicial de la muestra por el aumento de peso.

5 El peso molecular y su distribución en los polímeros basados en organosilicio-poliurea se determinan por cromatografía de infiltración a través de gel en un aparato modelo GPC-244 con una columna separadora PLGEL 10 MIX-B (Waters Corporation, 34 Maple Street, Milford, Massachusetts, 01757, EE.UU.) y con THF como fase móvil.

A menos que se define de otro modo, todas las determinaciones se realizan a presión atmosférica, temperatura ambiente y una humedad relativa del 50%.

10

#### Ejemplo 1

15 En un matraz con agitador se disuelven 200 g de polidimetilsiloxano con grupos terminales aminopropil-dimetilo ( $M_w = 1000$ ; 0,4 moles de grupos amino, Gelest Co.) con 1 l de disolvente (tolueno:THF = 1:1, proporción en volumen), se les añaden 66,6 g de IPDI (0,6 moles de NCO) y después se deja reaccionar el sistema a 40°C durante 2 h. Se añaden 26,4 g de aminoetil-aminopropil-trietoxi-silano (0,2 moles de grupos amino, TM-552, Wuhan Tianmu Science and Technology Co., 96# South Road of Zhuodaoquan, Hongshan District, Wuhan City, China), se hace reaccionar el sistema en continuo a 40°C durante 4 h. La reacción se efectúa con una presión de gas inerte  $N_2$  de 1,01 atm. Finalmente se obtiene un sol en solución del polímero base de organosilicio-poliurea que tiene una proporción molar de componentes A:B:C = 3:2:1. Se vierte el sol en solución para formar una película, que se reticula a temperatura ambiente para formar un material elastomérico. Antes de la reticulación, el polímero base tiene un peso molecular ponderal medio de  $1 \times 10^5$ . El material elastomérico tiene un alargamiento a la rotura del 200% y un módulo de Young de 44,3 Mpa, que empieza a descomponerse térmicamente a 220°C, se mantiene elástico en un intervalo de temperaturas de -40 a 200°C y un grado de hinchamiento del 250% en tolueno.

25

#### Ejemplo 2 (ejemplo comparativo)

30 En una pistola de extrusión de dos componentes (Loctite® Dual Cartridge Manual Applicators, modelo 983438, con una proporción volumétrica de A:B = 10:1, fabricada por Henkel Co.) se añaden 300,0 g polimetilfenilsiloxano con grupos terminales aminopropil-dimetilo ( $M_w = 3000$ ; 0,2 moles de grupos amino, obtenido con arreglo a James E. McGrath, Debra L. Dunson, Sue J. Mecham, James L. Hedrick, Advances en Polymer Science, vol. 140, 62-99, 1999) al componente A; y 33,6 g de diisocianato de ciclohexileno (0,4 moles de NCO) y 19,6 g aminoetil-aminopropil-metildimetoxi-silano (TM-602, 0,2 moles de grupos amino, Wuhan Tianmu Science and Technology Co.) así como 0,005 g caprilato estano (Shanghai Qidi Chemical Industry Co., Ltd., 2299# North Road of Zhongshan, Shanghai City, China) se añaden al componente B. El mezclador frontal de la pistola extrusora tiene boquillas mezcladoras estáticas de un diámetro  $\phi$  de 8 mm, pieza nº 983443. Gracias a la extrusión a temperatura ambiente se obtiene un material elastomérico del polímero base de organosilicio-poliurea que tiene una proporción molar de los componentes A:B:C = 2:1:1 al cabo de 15 segundos. El material elastomérico tiene un alargamiento a la rotura del 320% y un módulo de Young de 14,8 Mpa, que empieza a descomponerse térmicamente a 250°C, se mantiene elástico en un intervalo de temperaturas de -50 a 250°C y tiene un grado de hinchamiento del 107% en tolueno.

40

#### Ejemplo 3

45 En un matraz con agitador se disuelven 475 g de polidimetilsiloxano con grupos terminales aminopropil-dimetilo ( $M_w = 5000$ ; 0,19 moles de grupos amino, obtenido con arreglo al mismo documento mencionado en el ejemplo 2) con 1 l de disolvente (DMF:THF = 1:2, relación en volumen), a los que se añaden 25 g de MDI (0,20 moles de NCO) y después se deja que el sistema reaccione a 50°C durante 1 h. Se le añaden 1,11 g de aminoetil-aminopropil-metildimetoxi-silano (0,01 moles de grupos amino, grupos amino primarios más grupos amino secundarios, TM551, Wuhan Tianmu Science and Technology Co.), se hace reaccionar el sistema en continuo a 50°C durante 4 h. Se efectúa la reacción con una presión de gas inerte  $N_2$  de 1,05 atm. Finalmente se obtiene un sol en solución del polímero base de organosilicio-poliurea que tiene una proporción molar de componentes A:B:C = 20:19:1. Se vierte el sol en solución para formar una película, que se reticula a temperatura ambiente para formar un material elastomérico. Antes de la reticulación, el polímero base tiene un peso molecular ponderal medio de  $8 \times 10^4$ . El material elastomérico tiene un alargamiento a la rotura del 500% y un módulo de Young de 4,1 Mpa, que empieza a descomponerse térmicamente a 200°C, se mantiene elástico en un intervalo de temperaturas de -50 a 200°C y un grado de hinchamiento del 90% en tolueno.

55

#### Ejemplo 4 (ejemplo comparativo)

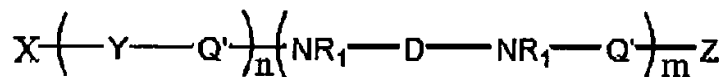
60 En un matraz con agitador se disuelven 500 g de N-metil-polidimetilsiloxano con grupos terminales aminopropil-dimetilo ( $M_w = 1000$ ; 1 mol de grupos amino, obtenido con arreglo al mismo documento mencionado en el ejemplo 2) con 1 l de disolvente (tolueno:THF = 1:1, proporción volumétrica), después se les añaden 258 g de diisocianato de ciclohexileno (3,11 moles de NCO) junto con 166 g de hidrazinometil-trimetoxi-silano (2 moles de grupos amino, grupos amino primarios más grupos amino secundarios, obtenido con arreglo a un estudio sobre nuevo agente de

5 condensación de  $\alpha$ -silano, Shi Baochuan, colección de artículos de la 12ª Conferencia de Siliconas de China, 289-295, Nanjing Normal University, Nanjing 210097, China) y se deja que el sistema reaccione a 50°C durante 5 h. Se efectúa la reacción con una presión de gas inerte argón de 1,0 atm. Finalmente se obtiene un sol en solución del polímero base de organosilicio-poliurea que tiene una proporción molar de componentes A:B:C = 31:10:20. Se vierte el sol en solución para formar una película, que se reticula a temperatura ambiente para formar un material elastomérico. El material elastomérico tiene un alargamiento a la rotura del 100% y un módulo de Young de 9,2 Mpa.

REIVINDICACIONES

1. Un método de obtención de un polímero base de organosilicio-poliurea capaz de autorreticularse en presencia de humedad, que se caracteriza por la fórmula siguiente:

5



en la que:

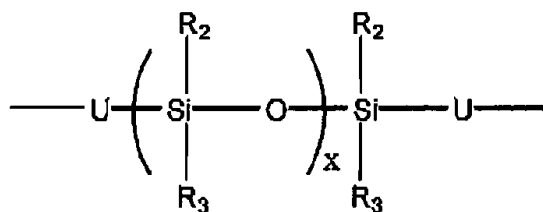
- 10 m, n son en cada caso un número entero de 1 a 750;  
 Q' = CO-NR-Q-NR-CO, en el que: Q es un resto divalente elegido entre un resto arileno C<sub>6</sub>-C<sub>20</sub>, un resto aralquileno C<sub>6</sub>-C<sub>20</sub>, un resto alquileno C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>, un resto cicloalquileno C<sub>6</sub>-C<sub>20</sub> y combinaciones de los mismos; y R es hidrógeno o un resto alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>;  
 R<sub>1</sub> se elige entre hidrógeno, un resto alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>, un resto cicloalquilo C<sub>6</sub>-C<sub>20</sub>, un resto arilo C<sub>6</sub>-C<sub>20</sub>, un resto aralquilo C<sub>6</sub>-C<sub>20</sub>, un resto alcarilo C<sub>6</sub>-C<sub>20</sub> y combinaciones de los mismos;  
 15 Y se ajusta a una estructura:



o

20 en las que:

- R<sub>a</sub> y R<sub>b</sub> se eligen respectivamente entre un resto alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>16</sub>, un resto arilo C<sub>6</sub>-C<sub>20</sub>, un resto aralquilo C<sub>6</sub>-C<sub>20</sub>, un resto alcarilo C<sub>6</sub>-C<sub>20</sub> y combinaciones de los mismos; y es un número de 0 a 3; R<sub>c</sub> es un resto divalente elegido entre un resto alquileno C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>, un resto alquileno C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub> que contiene imino, un resto arileno C<sub>6</sub>-C<sub>20</sub> que contiene imino,  
 25 un resto aralquileno C<sub>6</sub>-C<sub>20</sub>, un resto alcarileno C<sub>6</sub>-C<sub>20</sub> y combinaciones de los mismos;  
 R<sub>d</sub> es un enlace directo, o un resto divalente elegido entre un resto alquileno C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>, un resto alquileno C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub> que contiene imino, un resto arileno C<sub>6</sub>-C<sub>20</sub> que contiene imino, un resto aralquileno C<sub>6</sub>-C<sub>20</sub>, un resto alcarileno C<sub>6</sub>-C<sub>20</sub> y combinaciones de los mismos; y  
 R<sub>e</sub> se elige entre hidrógeno, un resto alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>, un resto alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub> que contiene imino, un resto arilo C<sub>6</sub>-C<sub>20</sub> que contiene imino, un resto aralquilo C<sub>6</sub>-C<sub>20</sub>, un resto alcarilo C<sub>6</sub>-C<sub>20</sub> y combinaciones de los mismos;  
 30 D se ajusta a la estructura:



en la que:

- 35 x es un número comprendido entre 1 y 2000;  
 U es un resto divalente elegido entre un resto alquileno C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>, un resto iminoalquilo C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub> o poliiminoalquilo, un resto cicloalquileno C<sub>6</sub>-C<sub>20</sub>, un resto iminocicloalquilo C<sub>6</sub>-C<sub>20</sub>, un resto arileno o arilenoamino C<sub>6</sub>-C<sub>20</sub>, un resto aralquileno C<sub>6</sub>-C<sub>20</sub>, un resto alcarileno o iminoarilo C<sub>6</sub>-C<sub>20</sub> y combinaciones de los mismos; y  
 40 R<sub>2</sub> y R<sub>3</sub> se eligen respectivamente entre un resto alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>, un resto cicloalquilo C<sub>6</sub>-C<sub>20</sub>, un resto arilo C<sub>6</sub>-C<sub>20</sub>, un resto aralquilo C<sub>6</sub>-C<sub>20</sub>, un resto alcarilo C<sub>6</sub>-C<sub>16</sub> y combinaciones de los mismos;  
 X se elige entre H, OCN-Q-NR<sub>1</sub>-Q'- y E-Q', en los que R, D, R<sub>1</sub>, Q y Q' tienen los significados definidos anteriormente;  
 Z se elige entre -Y-X, -NR<sub>1</sub>-D-NR<sub>1</sub>X y E, en los que Y, X, R<sub>1</sub> y D tienen los significados definidos anteriormente;  
 45 en los que el anterior E es un resto de monómero de monoamina o un resto de un agente de bloqueo terminal de monoimino-silano, el resto del monómero de monoamina tiene la fórmula general: -N(R<sub>e</sub>)R<sub>f</sub>, y el resto de un agente de bloqueo terminal de monoimino-silano tiene la fórmula general: -N(R<sub>e</sub>)-R<sub>g</sub>-Si(R<sub>a</sub>)<sub>y</sub>(OR<sub>b</sub>)<sub>3-y</sub>, en la que R<sub>e</sub>, R<sub>a</sub>, R<sub>b</sub> e "y" tienen los significados definidos antes; R<sub>f</sub> se elige entre un resto alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>, un resto cicloalquilo C<sub>6</sub>-C<sub>20</sub>, un

resto arilo C<sub>6</sub>-C<sub>20</sub>, un resto aralquilo C<sub>6</sub>-C<sub>20</sub>, un resto alcarilo C<sub>6</sub>-C<sub>20</sub> y combinaciones de los mismos; R<sub>g</sub> es un resto divalente elegido entre un resto alquileo C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>, un resto cicloalquileo C<sub>6</sub>-C<sub>20</sub>, un resto arileno C<sub>6</sub>-C<sub>20</sub>, un resto aralquileo C<sub>6</sub>-C<sub>20</sub>, un resto alcarileno C<sub>6</sub>-C<sub>20</sub> y combinaciones de los mismos,

5 dicho método consiste en los pasos siguientes:

(1) hacer reaccionar un componente poliisocianato A que tiene dos o más grupos funcionales isocianato con un componente polisiloxano B que tiene dos grupos amino o imino, para obtener un prepolímero con los grupos isocianato bloqueados; y

10 (2) añadir un componente silano C, que tiene dos o más grupos amino, imino, hidrazino, y/o alquilhidrazino y de 0 a 3 grupos alcoxi, y seguir la reacción para obtener los polímeros basados en organosilicio-poliurea.

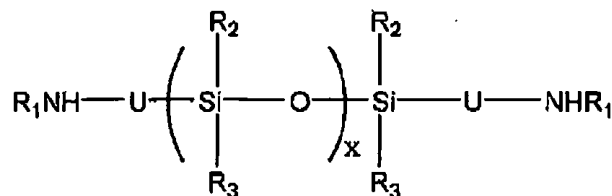
15 2. El método reivindicado en la reivindicación 1, en el que el prepolímero obtenido por reacción de los componentes A y B tiene un peso molecular ponderal medio de  $2,9 \times 10^2$  a  $2,0 \times 10^5$  y un índice de distribución de pesos moleculares de 1 a 3.

20 3. El método reivindicado en la reivindicación 1, en el que dicho componente poliisocianato A tiene de dos a cuatro grupos funcionales isocianato; y/o dicho componente silano C tiene de dos a cuatro grupos amino, imino, hidrazino, y/o alquilhidrazino y de 0 a 3 grupos alcoxi.

4. El método reivindicado en una cualquiera de las reivindicaciones 1-3, en el que la reacción se lleva a cabo en solución o en el que la reacción es una reacción en masa sin disolvente.

25 5. El método reivindicado en una cualquiera de las reivindicaciones 1-3, en el que el componente poliisocianato A se elige entre los siguientes monómeros, sus oligómeros, sus derivados y mezclas de los mismos, dichos monómeros se eligen entre: diisocianato de difenilmetano, diisocianato de isoforona, diisocianato de hexametileno, diisocianato de dicitclohexilmetano, diisocianato de naftaleno, diisocianato de p-fenileno, diisocianato de ciclohexileno, diisocianato de xilileno, diisocianato de tetrametil-m-xilileno, 2,5(2,6)-di(isocianatometil)-biciclo[2.2.1]heptano, diisocianato de norbornano, diisocianato de 4,4'-metileno-bis-fenilo, diisocianato de tolieno, diisocianato de 1,6-hexametileno, diisocianato de tetrametil-fenildimetileno, diisocianato de trifenilmetano, diisocianato de metilciclohexilo, triisocianatos y tetraisocianatos y poliisocianatos de polimetilenopolifenilo.

35 6. El método reivindicado en una cualquiera de las reivindicaciones 1-3, en el que el componente polisiloxano B que se emplea aquí incluye a los polisiloxanos que tiene dos grupos amino o imino y se ajustan a esta estructura:



en la que:

40 x y U tienen los significados definidos en la reivindicación 1;  
R<sub>1</sub> se elige entre hidrógeno, un resto alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>, un resto cicloalquilo C<sub>6</sub>-C<sub>20</sub>, un resto arilo C<sub>6</sub>-C<sub>20</sub>, un resto aralquilo C<sub>6</sub>-C<sub>20</sub>, un resto alcarilo C<sub>6</sub>-C<sub>20</sub> y combinaciones de los mismos; y  
R<sub>2</sub> y R<sub>3</sub> se eligen respectivamente entre un resto alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>, un resto cicloalquilo C<sub>6</sub>-C<sub>20</sub>, un resto arilo C<sub>6</sub>-C<sub>20</sub>, un resto aralquilo C<sub>6</sub>-C<sub>20</sub>, un resto alcarilo C<sub>6</sub>-C<sub>20</sub> y combinaciones de los mismos.

45 7. El método reivindicado en una cualquiera de las reivindicaciones 1-3, en el que el componente polisiloxano B tiene un peso molecular ponderal medio de  $1,92 \times 10^2$  a  $1,0 \times 10^5$  y un índice de distribución de pesos moleculares de 1 a 3.

50 8. El método reivindicado en la reivindicación 6, en el que el componente polisiloxano B se elige entre polidimetilsiloxano con grupos terminales aminopropil-dimetilo, ciclohexilpolimetilfenilsiloxano con grupos terminales aminopropil-dimetilo, polidimetilsiloxano con grupos terminales aminometil-dimetilo, polidimetilsiloxano con grupos terminales aminopropil-dietoxilo, polidimetilsiloxano con grupos terminales aminometil-dietoxi, polidimetilsiloxano con grupos terminales aminometil-vinilmetoxi, polidimetilsiloxano con grupos terminales etilaminopropil-metiletoxi, polimetilpropilsiloxano con grupos terminales fenilaminopropil-dietoxi, polimetilfenilsiloxano con grupos terminales N-fenilaminopropil-dietoxi, N-metil-polidimetilsiloxano con grupos terminales aminopropil-dimetilo y polimetilfenilsiloxano con grupos terminales aminopropil-dimetilo y combinaciones de los mismos.

9. El método reivindicado en una cualquiera de las reivindicaciones 1-3, en el que el componente silano C es un monómero que se ajusta a la estructura de la siguiente fórmula o mezcla de los mismos:



en la que  $\text{R}_a$ ,  $\text{R}_b$ ,  $\text{R}_c$ ,  $\text{R}_d$ ,  $\text{R}_e$  e "y" tienen los significados definidos en la reivindicación 1.

10. El método reivindicado en la reivindicación 9, en el que el componente silano C se elige entre aminoetil-aminopropil-trimetoxi-silano, aminoetilaminopropil-trietoxi-silano, aminoetil-aminopropilmetil-dimetoxi-silano, aminoetil-aminopropilmetil-dietoxisilano, aminoetil-amino-metil-trietoxi-silano, aminoetil-aminometil-metil-dietoxi-silano, hexametilenodiamino-metil-trimetoxi-silano,  $\gamma$ -diviniltri-aminopropil-trietoxi-silano,  $\gamma$ -diviniltri-aminopropil-metil-dietoxi-silano,  $\gamma$ -diviniltri-aminometil-trietoxi-silano,  $\gamma$ -diviniltri-aminometil-metil-dietoxi-silano, hidrazinopropil-trietoxi-silano, hidrazinopropil-metil-dietoxi-silano, hidrazinometil-trietoxi-silano, hidrazinometil-trimetoxi-silano, hidrazinometil-metil-dimetoxi-silano, hidrazinometil-metil-dietoxi-silano y mezclas de los mismos.

11. El método reivindicado en una cualquiera de las reivindicaciones 1-3, en el que se añade al paso (1) o (2) un auxiliar alargador de la cadena que tiene la fórmula general:  $\text{NH}(\text{R}_e)\text{R}_d\text{NH}(\text{R}_e)$ , en la que  $\text{R}_d$  y  $\text{R}_e$  tienen los significados definidos en la reivindicación 1 y los dos restos  $\text{R}_e$  son iguales o diferentes, en el que opcionalmente la cantidad del alargador de la cadena, referida al peso total de los componentes reactivos para obtener el polímero base, se sitúa entre el 0,01 y el 10% en peso.

12. El método reivindicado en una cualquiera de las reivindicaciones 1-3, en el que la cantidad de componente A, referida al peso total de los componentes reactivos para obtener el polímero base, se sitúa entre el 0,1 y el 60% en peso, y/o en el que la cantidad de componente B, referida al peso total de los componentes reactivos para obtener el polímero base, se sitúa entre el 30 y el 99,9% en peso y/o en el que la cantidad de componente C, referida al peso total de los componentes reactivos para obtener el polímero base, se sitúa entre el 0,01 y el 60% en peso.

13. El método reivindicado en una cualquiera de las reivindicaciones 1-3, en el que la cantidad la proporción entre los componentes A, B y C cumple la condición siguiente: la proporción molar entre el resto isocianato y la suma de todos los restos amino, imino, hidrazino y alquilhidrazino que reaccionan con el poliisocianato es de 0,5-3:1.

14. El método reivindicado en una cualquiera de las reivindicaciones 1-3, en el que el agente que bloquea los grupos terminales se añade en el paso (1) o (2), cuya cantidad, referida al peso total de los componentes reactivos para obtener el polímero base, se sitúa entre el 0,01 y el 30% en peso, en el que opcionalmente el agente que bloquea los grupos terminales es un monoamino-silano, que se emplea en una cantidad, referida al componente silano C, comprendida entre el 1 y el 50% en peso.

15. El método reivindicado en la reivindicación 4, que se caracteriza porque se emplea un disolvente para la reacción en solución que se elige entre tetrahidrofurano, tolueno, dimetilformamida, dimetilacetamida, o una mezcla de estos disolventes, en el que opcionalmente la mezcla de disolventes está formada por una proporción de tetrahidrofurano:tolueno = 3-0,1:1, o de tetrahidrofurano:dimetilformamida = 4-0,2:1, o de tetrahidrofurano:dimetilacetamida = 4-0,3:1.

16. El método reivindicado en la reivindicación 4, en el que la reacción en masa se lleva a cabo en una extrusora mezcladora o en una pistola extrusora.

17. El método reivindicado en la reivindicación 4, en el que la temperatura de reacción, en la polimerización en solución, se sitúa entre 0 y 50°C y tiene que mantenerse por debajo del punto de ebullición de la solución o la temperatura de reacción, en la polimerización en masa, se sitúa entre 0 y 250°C.

18. El método reivindicado en la reivindicación 4, en el que la presión de reacción en la polimerización en solución se sitúa entre 0,1 y 5 atm o la presión de reacción en la polimerización en masa se sitúa entre 0,01 y 10 atm.

19. El método reivindicado en la reivindicación 4, en el que el tiempo de reacción, para la polimerización en solución, se sitúa entre 1 y 24 horas, en el que opcionalmente el tiempo de reacción de los pasos (1) y (2) se sitúa respectivamente entre 0,5 y 10 horas y entre 0,5 y 14 horas.

20. El método reivindicado en la reivindicación 4, en el que el tiempo de reacción, para la polimerización en masa, se sitúa entre 0,02 y 10 horas, en el que opcionalmente el tiempo de reacción de los pasos (1) y (2) se sitúa respectivamente entre 0,01 y 4 horas y entre 0,01 y 6 horas.

21. Un elastómero de organosilicio-poliurea obtenido por reticulación del polímero base obtenido según el un método reivindicado en una cualquiera de las reivindicaciones de 1 a 20.

22. El elastómero reivindicado en la reivindicación 21, en el que la reticulación se lleva a cabo en presencia de la

humedad ambiental y/o en el que la reticulación se promueve con la adición de agua en una cantidad del 0,01 al 1 % en peso del polímero base.

- 5 23. El elastómero reivindicado en la reivindicación 21, en el que la reticulación se lleva a cabo en presencia de un agente reticulante silano que tiene dos o más grupos alcoxi grupos, la cantidad de dicho agente reticulante silano, referida al peso total del polímero base, se sitúa entre el 0,01 y el 30% en peso, en el que opcionalmente agente reticulante silano se elige entre el ortosilicato de etilo, metiltrimetoxi-silano, aminoetil-aminopropil-metil-dietoxi-silano, N-anilinoetiltrimetoxi-silano y mezclas de los mismos.
- 10 24. El elastómero reivindicado en la reivindicación 21, en el que la reticulación se lleva a cabo en presencia de una cantidad catalíticamente eficaz de un catalizador, en el que opcionalmente el catalizador se elige entre ácido sulfúrico, ácido clorhídrico, ácido acético, ácido oxálico, ácido tricloroacético, ácido metilbencenosulfónico, trietilamina, trietilenodiamina, aminas terciarias, aminas sililadas, caprilato estanoso, dilaurato de dibutilo, alquil-estaño, alquil-aluminio, alcóxidos, silóxidos, óxido vanádico, óxido de tetraisopropil-circonio y mezclas de los mismos.
- 15 25. El elastómero reivindicado en la reivindicación 21, en el que la reticulación se lleva a cabo a temperatura ambiente o en el que la reticulación se lleva a cabo por calentamiento, la temperatura de calentamiento se sitúa entre 25 y 250°C.
- 20 26. El elastómero reivindicado en la reivindicación 21, que contiene además una carga de relleno sólida, elegida entre sílice, óxido de titanio, óxido de hierro, carbonato cálcico, negro de humo y mezclas de los mismos en cualquier proporción, en el que opcionalmente la cantidad de la carga de relleno, referida al peso total del elastómero, se sitúa entre el 0,1 y el 60% en peso.
- 25 27. Uso de un polímero base de organosilicio-poliurea obtenido por el método reivindicado en una cualquiera de las reivindicaciones de 1 a 20 para la fabricación de selladores, adhesivos, juntas de estanqueidad, capas intermedias y recubrimientos (pinturas).
- 30 28. Uso de un elastómero reivindicado en una cualquiera de las reivindicaciones de 21 a 26 para selladores, adhesivos, juntas de estanqueidad, capas intermedias y recubrimientos (pinturas).