

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 381 974**

51 Int. Cl.:
C08G 18/12 (2006.01)
C08G 18/28 (2006.01)
C08G 18/48 (2006.01)
C09D 175/04 (2006.01)
C09J 175/04 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 96 Número de solicitud europea: **03790320 .0**
96 Fecha de presentación: **05.12.2003**
97 Número de publicación de la solicitud: **1578829**
97 Fecha de publicación de la solicitud: **28.09.2005**

54 Título: **Un procedimiento para la preparación de poliuretanos curables por la humedad con grupos terminales urea cíclicos/silano reactivos**

30 Prioridad:
20.12.2002 US 325007

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
04.06.2012

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
04.06.2012

73 Titular/es:
**BAYER MATERIALSCIENCE LLC
100 BAYER ROAD
PITTSBURGH, PA 15205-9741, US**

72 Inventor/es:
**ROESLER, Richard, R. y
CRAWFORD, Derek, L.**

74 Agente/Representante:
Carpintero López, Mario

ES 2 381 974 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

Un procedimiento para la preparación de polieteruretanos curables por la humedad con grupos terminales urea cíclicos/silano reactivos.

Campo de la invención

- 5 La presente invención se refiere a un procedimiento para preparar polieteruretanos curables por la humedad que contienen grupos terminales de urea cíclicos/silano reactivos de polieterpolioles que tienen un bajo grado de insaturación y al uso de estos polieteruretanos como agentes de selladura, adhesivos y revestimientos.

Antecedentes de la invención

- 10 Los polieteruretanos que contienen grupos silano reactivos, denominados también poliuretanos terminados en silano (STP), y su uso como agentes de selladura y adhesivos, son conocidos y se describen en, por ejemplo, las patentes U.S. 5.554.709, 4.857.623, 5.227.434 y 6.197.912, y en WO 02/06367. Los poliuretanos terminados en silano se pueden preparar por varios procedimientos. En un procedimiento, los poliuretanos terminados en silano se preparan haciendo reaccionar diisocianatos con polieterpolioles formando prepolímeros terminados en isocianato, que luego se hacen reaccionar con aminosilanos formando los poliuretanos terminados en silano. Los agentes de selladura se pueden preparar también por reacción de monooles insaturados con diisocianatos formando intermedios que
15 contienen grupos terminales insaturados y convirtiendo luego estos grupos insaturados en grupos alcoxisilano por hidrosilación. En otro procedimiento, los agentes de selladura se preparan en una etapa por reacción de polieterdioles con isocianatosilanos.

- 20 Para ser útiles como agentes de selladura, los poliuretanos terminados en silano deben tener un peso molecular numérico medio de 6.000 a 20.000. Un procedimiento para obtener este peso molecular es usar polieterdioles preparados por el procedimiento de KOH y que tienen un peso molecular de 2.000 para preparar los prepolímeros terminados en isocianato. La presencia de grupos uretano causa que los productos tengan una alta viscosidad. Para conseguir viscosidades adecuadas para aplicación, la viscosidad alta se reduce añadiendo cantidades mayores de plastificante y cantidades menores de cargas, resultando productos de selladura más caros.

- 25 Otro procedimiento de obtención de agentes de selladura de alto peso molecular usando polieterdioles de alto peso molecular que tienen un alto grado de insaturación y preparados usando catalizadores especiales se describe en los documentos EP-A 0.546.310, EP-A-0.372.561 y DE-A 19.908.562. Cuando se usan estos polieterdioles, los agentes de selladura resultantes tienen una resistencia a tracción excelente, pero los agentes de selladura son demasiado frágiles para muchas aplicaciones porque el alargamiento es demasiado bajo y el módulo de 100% es demasiado alto.
30

La preparación de agentes de selladura a partir de mezclas de poliuretanos polifuncionales y monofuncionales terminados en silano es conocida y se describe en las patentes U.S. 5.554.709 y 4.857.623, y en el documento WO 02/06367. Estas referencias, sin embargo, no consideran el uso de polieterpolioles que tienen un grado bajo de insaturación y silanos con funcionalidad aspartato para preparar los agentes de selladura.

- 35 La preparación de polieteruretanos terminados en silano a partir de silanos con funcionalidad aspartato se da a conocer en la patente U.S. 5.364.955 y en WO 98/18843. En ambas referencias, los poliéteres usados para preparar polieteruretanos no tienen un grado bajo de insaturación. Además, no se consideran mezclas de poliuretanos terminados en silano polifuncionales y monofuncionales. Finalmente, en la última referencia los poliéteres deben contener de 15 a 40% en peso de unidades de óxido de etileno.

- 40 También el documento EP-A-0807649 describe la preparación de polieteruretanos terminados en silano que comprenden grupos urea cíclicos a partir de silanos con funcionalidad aspartato. Sin embargo, los poliéteres usados para preparar polieteruretanos según se describe en esta referencia no tienen un grado de insaturación bajo. Además, no se consideran mezclas de poliuretanos terminados en silano polifuncionales y monofuncionales.

- 45 El documento WO 00/26271 da a conocer la preparación de polieteruretanos terminados en silano a partir de polieterpolioles que tienen un bajo grado de insaturación y silanos con funcionalidad aspartato. Los productos se preparan haciendo reaccionar diisocianatos con polieterdioles de alto peso molecular formando prepolímeros de NCO, que luego se rematan con silanos con funcionalidad aspartato formando polieteruretanos terminados en silano. Esta solicitud no considera mezclas de poliuretanos terminados en silano con polieteruretanos que contienen un grupo silano reactivo.

- 50 La patente U.S. 6.265.517 describe un procedimiento similar para preparar polieteruretanos terminados en silano a partir de polieterpolioles que tienen un bajo grado de insaturación y silanos con funcionalidad aspartato. La patente requiere que el polioliol de partida tenga un contenido de monoool de menos de 31% en moles, y señala que un contenido de monoool relativamente alto es muy indeseable porque los monooles reaccionan con isocianatos,

reduciendo así la reticulación y el curado del prepolímero. La patente requiere también que los aspartatosilanos se preparen a partir de maleatos de dialquilo, en los que cada uno de los grupos alquilo contenga más de cuatro átomos de carbono.

5 El documento EP-A-0.372.561 describe polieteruretanos que contienen grupos silano reactivos que se preparan a partir de polieterpolioles que tienen un grado de insaturación bajo. Además se describen polieteruretanos que contienen un grupo silano reactivo. Esta solicitud no describe el uso de silanos con funcionalidad aspartato para incorporar los grupos silano reactivos.

10 Las deficiencias de los agentes de selladura precedentes fueron obviadas en las patentes en tramitación EP-A-1.678.226, EP-A-1.685.171, EP-A-1.678.225 y EP-A-1.678.228, que describen polieteruretanos alcoxialquilenfuncionales, curables por la humedad, que contienen polieteruretanos que tienen dos o más grupos silano reactivos y polieteruretanos que tienen un grupo silano reactivo. Los polieteruretanos curables por la humedad son adecuados como agentes de selladura, adhesivos y revestimientos que poseen altas resistencias a tracción y alargamientos y tienen un módulo de 100% reducido en comparación con productos existentes.

15 En las solicitudes de patentes en tramitación junto con la presente, el componente polieteruretano que contiene dos o más grupos silano reactivos se prepara a partir de polieterpolioles que tienen un bajo grado de insaturación. Además, al menos parte de los grupos silano reactivos presentes en al menos uno de los dos componentes se incorpora usando silanos que contienen grupos amino secundarios. Finalmente, los componentes polieteruretano descritos en las solicitudes en tramitación indicadas se preparan separadamente y posteriormente se mezclan formando los polieteruretanos curables por la humedad de acuerdo con la invención.

20 La solicitud EP-A-1.678.229 en tramitación junto con la presente describe un procedimiento para preparar simultáneamente polieteruretanos curables por la humedad que contienen una mezcla de un componente polieteruretano que tiene dos o más grupos silano reactivos y un componente polieteruretano que tiene un grupo silano reactivo en vez de preparar separadamente ambos componentes mencionados y mezclarlos. La mezcla de polieteruretanos retiene la totalidad de propiedades valiosas de los polieteruretanos descritos en las solicitudes en tramitación previamente mencionadas.

25 Una desventaja de los polieteruretanos curables por la humedad descritos en las solicitudes en tramitación previamente mencionadas es que no son estables al almacenamiento a temperaturas moderadamente elevadas, de 50 a 90°C, que puede haber en un tambor en un clima caluroso.

30 Consecuentemente, es un objetivo de la presente invención proporcionar un procedimiento para preparar polieterpolioles curables por la humedad con unas viscosidades de producción bajas, en el que los productos resultantes son estables a temperaturas elevadas y retienen la totalidad de las propiedades valiosas de los polieteruretanos descritos en las solicitudes de patente en tramitación precedentes, esto es, productos que son adecuados para uso como agentes de selladura, adhesivos y revestimientos que tienen resistencias a tracción y alargamientos altos y tienen un módulo de 100% reducido.

35 Este objetivo se puede lograr con el procedimiento de la presente invención, en el que los polieteruretanos curables por la humedad que contienen una mezcla de un componente polieteruretano que tiene dos o más grupos silano reactivos y un componente polieteruretano que tiene un grupo silano reactivo se preparan simultáneamente, en el que los polieteruretanos contienen grupos terminales de urea cíclicos/silano reactivo.

40 La presente invención está basada en el sorprendente descubrimiento de que los grupos urea no cíclicos formados por la reacción de grupos isocianato y grupos aspartatosilano se descomponen en los componentes de partida cuando se mantienen a temperaturas moderadamente elevadas. De acuerdo con la presente invención, la descomposición se evita por conversión de los grupos urea no cíclicos en grupos urea cíclicos, que son térmicamente estables.

45 Es sorprendente que los polieteruretanos obtenidos de acuerdo con el procedimiento de la presente invención se puedan usar para preparar resinas curadas que poseen las mismas propiedades que las obtenidas de acuerdo con las solicitudes en tramitación indicadas porque era de esperar que la presencia de grupos urea cíclicos daría por resultado resinas menos flexibles que no tendrían el mismo alargamiento y módulo del 100% que las resinas preparadas a partir de polieteruretanos que contienen grupos urea no cíclicos.

Sumario de la invención

50 La presente invención se refiere a un procedimiento para preparar un polieteruretano curable por la humedad que contiene grupos terminales urea cíclicos/silano reactivos por reacción a una relación en equivalentes NCO:OH de 1,5:1 a 2,5:1, de

(a) un componente hidroxilo que contiene

(i) de 20 a 100% en peso, en relación al peso del componente (a), de un poliéter que contiene dos grupos

hidroxilo y uno o varios segmentos poliéter, en el que los segmentos poliéter tienen un peso molecular numérico medio de como mínimo 3.000 y un grado de insaturación inferior a 0,04 miliequivalentes/g, con tal que la suma de los pesos moleculares numéricos medios de todos los segmentos poliéter por molécula sea de media de 6.000 a 20.000, y

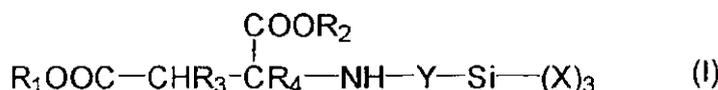
5 (ii) de 0 a 80% en peso, en relación al peso del componente (a), de un poliéter que contiene un grupo hidroxilo y uno o varios segmentos poliéter que tienen un peso molecular numérico medio de 1.000 a 15.000, con

(b) un componente isocianato que contiene

10 (i) (i) de 20 a 100% en peso, en relación al peso del componente (b), de un compuesto que contiene dos grupos isocianato, y

(ii) de 0 a 80% en peso, en relación al peso del componente (b), de un compuesto que contiene un grupo isocianato, con tal que los porcentajes totales de (a-ii) y (b-ii) suban a al menos 10, formando un producto de reacción que contiene isocianato y haciendo reaccionar seguidamente este producto de reacción en una relación en equivalentes de grupos isocianato a grupos reactivos con isocianato de 0,8:1 a 1,1:1 con

15 (c) un compuesto que contiene un grupo reactivo con isocianato y un grupo silano reactivo en el que al menos 10% en moles del componente (c) es un compuesto que corresponde a la fórmula



en la que

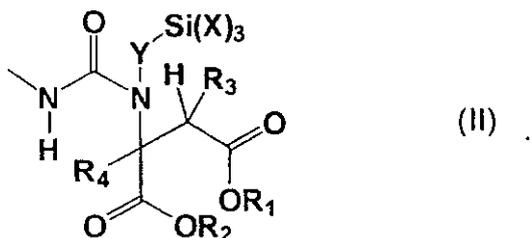
20 X representa grupos orgánicos iguales o diferentes que son inertes frente a grupos isocianato por debajo de 100°C, con tal que al menos dos de estos grupos sean grupos alcoxi o aciloxi,

Y representa un grupo alquileo lineal o ramificado que contiene de 1 a 8 átomos de carbono,

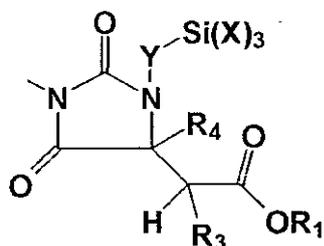
R₁ y R₂ son idénticos o diferentes y representan grupos orgánicos que son inertes frente a grupos isocianato a una temperatura de 100°C o menos, y

25 R₃ y R₄ son iguales o diferentes y representan hidrógeno o grupos orgánicos que son inertes frente a grupos isocianato a una temperatura de 100°C o menos,

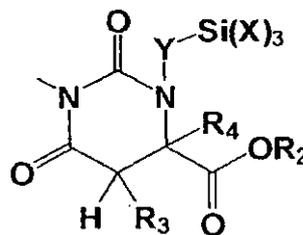
formando un intermedio polieteruretano que contiene al menos una porción de grupos terminales urea no cíclicos/silano reactivos que corresponden a la fórmula II



30 y convirtiendo los grupos urea no cíclicos en grupos urea cíclicos haciendo reaccionar el intermedio polieteruretano en presencia de un catalizador ácido y calentando, formando así grupos terminales urea cíclicos/silano reactivos que corresponden a las fórmulas III y/o IV



Fórmula III



Fórmula IV

Descripción detallada de la invención

De acuerdo con la presente invención, el término "grupo silano reactivo" significa un grupo silano que contiene al menos dos grupos alcoxi o aciloxi según lo definido por el sustituyente "X". Se considera que un grupo silano que contiene dos o tres grupos alcoxi y/o aciloxi es un grupo silano reactivo. También, un uretano es un compuesto que contiene uno o varios grupos uretano y/o urea. Estos compuestos preferiblemente contienen uno o varios grupos uretano y opcionalmente pueden contener grupos urea. Más preferiblemente, estos compuestos contienen grupos uretano y grupos urea. Los productos de reacción que contienen isocianato usados para preparar los polieteruretanos curables por la humedad se pueden preparar por diferentes procedimientos. Por ejemplo, se pueden preparar haciendo reaccionar una mezcla de polieterdiol (a-i) y polietermonool (a-ii) con un exceso de diisocianato (b-i) formando un producto de reacción que contiene isocianato que contiene prepolímeros de NCO y monoisocianatos formados por la reacción de un mol de un diisocianato con un mol de un polietermonool. En esta realización, el polietermonool (a-ii) está presente en una cantidad de como mínimo 10% en peso en relación al peso del componente (a).

En otra realización, los productos de reacción que contienen isocianato se preparan haciendo reaccionar el polieterdiol (a-i) con un exceso de diisocianato (b-i) y monoisocianato (b-ii) formando un producto de reacción que contiene prepolímeros de NCO y monoisocianatos formados por la reacción de un mol de un monoisocianato y un mol de un diisocianato con un mol de un polieterdiol. En esta realización, el monoisocianato (b-ii) está presente en una cantidad de como mínimo 10% en peso en relación al peso del componente (b).

También es posible usar una combinación de los procedimientos precedentes en los que están presentes los polietermonooles (a-ii) y los monoisocianatos (b-ii).

Los productos de reacción que contienen isocianato se preparan haciendo reaccionar el componente isocianato con el componente poliéter en una relación en equivalentes de NCO:OH de 1,5:1 a 2,5:1, preferiblemente de 1,8:1 a 2,2:1, más preferiblemente de 1,9:1 a 2,1:1 y, muy preferiblemente, de 2:1. Se prefiere especialmente hacer reaccionar un mol del componente isocianato para cada equivalente de grupos hidroxilo.

Cuando se prepara el producto de reacción que contiene isocianato a partir del diisocianato (b-i), el polieterdiol (a-i) y el polietermonool (a-ii) en una relación en equivalentes de NCO:OH de 2:1, la mezcla de reacción contiene el aducto 2/1 del diisocianato y el diol, cantidades minoritarias de oligómeros de alto peso molecular, tales como el aducto 3/2, un monoisocianato, que es el aducto 1/1 del monool y el diisocianato, polímeros no funcionales que se forman por la reacción de dos moléculas del monool con una molécula del diisocianato, diversos productos que contienen dioles y monooles, y una cantidad minoritaria de diisocianato sin reaccionar, que se puede eliminar, por ejemplo por destilación, o que puede quedar en la mezcla de reacción.

Para formar los polieteruretanos curables por la humedad de acuerdo con la invención, los productos de reacción que contienen isocianato se hacen reaccionar con compuestos (c) que contienen grupos silano reactivos en una relación en equivalentes de grupos isocianato a grupos reactivos frente a isocianato de 0,8:1 a 1,1:1, preferiblemente de 0,9:1 a 1,05:1, más preferiblemente de aproximadamente 1:1.

Los polieteruretanos curables por la humedad también se pueden preparar haciendo reaccionar un exceso de diisocianatos (b) con aminosilanos (c) formando un monoisocianato y haciendo reaccionar luego el monoisocianato resultante con una mezcla de poliéteres (a-i) y (a-ii) formando los polieteruretanos.

Los polieteruretanos curables por la humedad obtenidos de acuerdo con el procedimiento de la presente invención contienen polieteruretanos (A) que contienen dos o más, preferiblemente dos, grupos silano reactivos, y polieteruretanos (B) que contienen un grupo silano reactivo. También están presentes polímeros (C), que son los productos de reacción de isocianatos (b) sin reaccionar con aminosilanos (c). Los polímeros (C) preferiblemente están presentes en una cantidad menor que 5% en peso.

La mezcla de reacción también contiene polímeros no funcionales (D) que se forman por la reacción de dos moléculas del monool con una molécula del diisocianato, dos moléculas del monoisocianato con una molécula del diol, o una molécula del monool con una molécula de un monoisocianato. Generalmente, los polímeros no funcionales (D) están presentes en una cantidad inferior a 30% en peso.

5 De acuerdo con la presente invención, también es posible ajustar la relación en equivalentes NCO:OH para formar cantidades adicionales de polímeros no funcionales (D) a partir de los reactantes como se ha descrito previamente. Estos polímeros permanecen en la mezcla de reacción y actúan como plastificantes durante el uso posterior de los polieteruretanos curables por la humedad de acuerdo con la invención.

10 Entre los poliéteres adecuados para uso como componente (a-i) figuran polioxipropileno poliéteres que contienen dos grupos hidroxilo y opcionalmente hasta 20% en peso, en relación al peso del componente (a-i), de poliéteres que contienen más de 2 grupos hidroxilo. Los poliéteres contienen uno o más segmentos, preferiblemente un segmento de poliéter que tiene un peso molecular numérico medio de 3.000 a 20.000, preferiblemente de 6.000 a 15.000 y, más preferiblemente de 8.000 a 12.000. Cuando los segmentos poliéter tienen un peso molecular numérico medio de 3.000, por ejemplo, deben estar presentes dos o más de estos segmentos de manera que los pesos moleculares numéricos medios de la totalidad de segmentos poliéter por molécula sea de media de 6.000 a 20.000.

15 Los polioles adecuados para preparar polímeros (a) son polieterpolioles, en algunos casos polioxipropileno polioles, en muchos casos dioles, que tienen un peso molecular numérico medio de 3.000 a 20.000, preferiblemente de 6.000 a 15.000 y, más preferiblemente, de 8.000 a 12.000. Los poliéteres pueden tener un grado máximo total de insaturación de menos de 0,04 miliequivalentes/g, en algunos casos de menos de 0,02 mequiv/g, en otros casos de menos de 0,01 mequiv/g y, en algunas situaciones, de 0,007 mequiv/g o menos. La cantidad de insaturación variará dependiendo del procedimiento usado para preparar el poliéter así como el peso molecular del poliéter. Tales polieterdioles son conocidos y se pueden producir, como procedimiento no limitativo, por propoxilación de moléculas de inicio adecuadas. Como otro ejemplo no limitativo, se pueden usar cantidades minoritarias (hasta 20% en peso en relación al peso del poliol) de óxido de etileno. Si se usa óxido de etileno, se puede usar como iniciador o para rematar los grupos de óxido de polipropileno. Entre los ejemplos no limitativos de moléculas de iniciador adecuadas figuran dioles tales como etilenglicol, propilenglicol, 1,3-butanodiol, 1,4-butanodiol, 1,6-hexanodiol y 2-etilhexanodiol-1,3. También son adecuados polietilenglicoles y polipropilenglicoles.

20 Los procedimientos adecuados para preparar polieterpolioles son conocidos y se describen por ejemplo, en los documentos EP-A-283.148, US-A 3.278.457, US-A 3.427.256, US-A 3.829.505, US-A 4.472.560, US-A 3.278.458, US-A 3.427.334, US-A 3.941.849, US-A 4.721.818, US-A 3.278.459, US-A 3.427.335 y US-A 4.355.188. Preferiblemente se preparan usando como catalizadores cianuros de dos metales.

25 Además de los polieterpolioles, se pueden usar también cantidades minoritarias (hasta 20% en peso en relación al peso de poliol) de alcoholes dihidroxílicos y trihidroxílicos de bajo peso molecular que tienen un peso molecular de 32 a 500. Entre los ejemplos adecuados figuran etilenglicol, 1,3-butanodiol, 1,4-butanodiol, 1,6-hexanodiol, glicerina o trimetilolpropano. Sin embargo, se prefiere menos el uso de alcoholes de bajo peso molecular.

30 Los poliéteres (a-i) están presentes en una cantidad de 20 a 100% en peso. Cuando se usan polietermonooles (a-ii) como único componente monofuncional, los poliéteres (a-i) están presentes en una cantidad mínima de 20% en peso, preferiblemente de 30% en peso y, más preferiblemente, de 40% en peso, y en una cantidad máxima de 100% en peso, preferiblemente de 90% en peso, más preferiblemente de 80% en peso y, muy preferiblemente, de 70% en peso. Los porcentajes precedentes son en relación al peso total de poliéteres (a).

35 Los polietermonooles (a-ii) adecuados son polietermonooles que tienen un peso molecular numérico medio de 1.000 a 15.000, preferiblemente de 3.000 a 12.000 y, más preferiblemente, de 6.000 a 12.000. Los polietermonooles se preparan por alcoxilación de compuestos monofuncionales de partida con óxidos de alquileo, preferiblemente óxido de etileno, óxido de propileno u óxido de butileno, más preferiblemente óxido de propileno. Si se usa óxido de etileno, se usa en una cantidad de hasta 40% en peso en relación al peso del poliéter. Los poliéteres se preparan preferiblemente por el procedimiento de KOH o por catálisis con cianuro de metales mezclados. Este último procedimiento da productos con un grado de insaturación bajo.

40 Los poliéteres (a-i) están presentes en una cantidad de 20 a 100% en peso. Cuando se usan polietermonooles (a-ii) como único componente monofuncional, los poliéteres (a-i) están presentes en una cantidad mínima de 20% en peso, preferiblemente de 30% en peso y, más preferiblemente, de 40% en peso, y en una cantidad máxima de 100% en peso, preferiblemente de 90% en peso, más preferiblemente de 80% en peso y, muy preferiblemente, de 70% en peso. Los porcentajes precedentes son en relación al peso total de poliéteres (a).

45 Los polietermonooles (a-ii) adecuados son polietermonooles que tienen un peso molecular numérico medio de 1.000 a 15.000, preferiblemente de 3.000 a 12.000 y, más preferiblemente, de 6.000 a 12.000. Los polietermonooles se preparan por alcoxilación de compuestos monofuncionales de partida con óxidos de alquileo, preferiblemente óxido de etileno, óxido de propileno u óxido de butileno, más preferiblemente óxido de propileno. Si se usa óxido de etileno, se usa en una cantidad de hasta 40% en peso en relación al peso del poliéter. Los poliéteres se preparan preferiblemente por el procedimiento de KOH o por catálisis con cianuro de metales mezclados. Este último procedimiento da productos con un grado de insaturación bajo.

50 En muchos casos, los poliéteres, que como ejemplo no limitativo pueden ser poliéteres de óxido de polipropileno, tienen un grado de insaturación máximo total de menos de 0,04 mequiv/g, en algunos casos de menos de 0,02 mequiv/g, en otros casos de menos de 0,01 mequiv/g y, en algunas situaciones, de menos de 0,007 mequiv/g o menos. La cuantía de insaturación variará dependiendo del procedimiento usado para preparar el poliéter así como del peso molecular del poliéter. Tales polietermonooles son conocidos y se pueden producir, como un ejemplo no limitativo, por los procedimientos indicados anteriormente para preparar poliéteres, siendo un ejemplo no limitativo el de los polioxipropileno polioles por propoxilación de moléculas de iniciador adecuadas. En otro ejemplo no limitativo, también se pueden usar cantidades minoritarias (hasta 20% en peso en relación al peso del poliol) de óxido de etileno. Como con los poliéteres (a-i), si se usa óxido de etileno, se puede usar como iniciador o para rematar los

55 En muchos casos, los poliéteres, que como ejemplo no limitativo pueden ser poliéteres de óxido de polipropileno, tienen un grado de insaturación máximo total de menos de 0,04 mequiv/g, en algunos casos de menos de 0,02 mequiv/g, en otros casos de menos de 0,01 mequiv/g y, en algunas situaciones, de menos de 0,007 mequiv/g o menos. La cuantía de insaturación variará dependiendo del procedimiento usado para preparar el poliéter así como del peso molecular del poliéter. Tales polietermonooles son conocidos y se pueden producir, como un ejemplo no limitativo, por los procedimientos indicados anteriormente para preparar poliéteres, siendo un ejemplo no limitativo el de los polioxipropileno polioles por propoxilación de moléculas de iniciador adecuadas. En otro ejemplo no limitativo, también se pueden usar cantidades minoritarias (hasta 20% en peso en relación al peso del poliol) de óxido de etileno. Como con los poliéteres (a-i), si se usa óxido de etileno, se puede usar como iniciador o para rematar los

grupos de óxido de propileno.

5 Entre los ejemplos de moléculas de iniciador adecuadas figuran alcoholes alifáticos, cicloalifáticos y arilalifáticos, fenol y fenoles sustituidos, tales como metanol, etanol, los propanoles, butanoles, pentanoles y hexanoles isómeros, ciclohexanol y compuestos de peso molecular superior tales como nonilfenol, 2-etilhexanol y una mezcla de
alcoholes primarios C₁₂₋₁₅ lineales (Neodol 25, adquirible en Shell). También son adecuados alcoholes insaturados
tales como alcohol alílico, y ésteres hidroxifuncionales tales como acetato de hidroxietilo y acrilato de hidroxietilo.
Son preferidos los compuestos monohidroxílicos de peso molecular superior, especialmente nonilfenol y mezclas de
alcoholes primarios C₁₂₋₁₅ lineales.

10 Cuando están presentes poliéteres (a-ii) como único componente monofuncional, están presentes en una cantidad
de como mínimo 0% en peso, preferiblemente de 10% en peso, más preferiblemente de 20% en peso y, muy
preferiblemente, de 30% en peso, y en una cantidad máxima de 80% en peso, preferiblemente de 70% en peso y,
más preferiblemente, de 60% en peso. Los porcentajes precedentes son el relación al peso total de poliéteres (a).

15 Entre los isocianatos (b-i) adecuados figuran los diisocianatos orgánicos monómeros conocidos representados por la
fórmula R(NCO)₂ en la que R representa un grupo orgánico obtenido por eliminación de grupos isocianato de un
diisocianato que tiene un peso molecular de 112 a 1.000, preferiblemente de 140 a 400. Son diisocianatos preferidos
los representados por la fórmula anterior en la que R representa un grupo divalente de hidrocarburo alifático que
tiene de 4 a 18 átomos de carbono, un grupo divalente de hidrocarburo cicloalifático que tiene de 5 a 15 átomos de
carbono, un grupo divalente de hidrocarburo arilalifático que tiene de 7 a 15 átomos de carbono o un grupo divalente
de hidrocarburo aromático que tiene de 6 a 15 átomos de carbono.

20 Entre los ejemplos de diisocianatos orgánicos adecuados figuran 1,4-tetrametilendiisocianato, 1,6-hexa-
metilendiisocianato, 2,2,4-trimetil-1,6-hexametilendiisocianato, 1,12-dodecametilendiisocianato, ciclohexano-1,3- y
1,4-diisocianato, 1-isocianato-2-isocianometilciclopentano, 1-isocianato-3-isocianatometil-3,5,5-trimetilciclohexano
(disocianato de isoforona o IPDI), bis-(4-isocianatociclohexil)-metano, 1,3- y 1,4-bis-(isocianatometil)-ciclohexano,
bis-(4-isocianatociclohexil)-metano, 2,4'-diisocianato-diciclohexilmetano, bis-(4-isocianato-3-metil-ciclohexil)-metano,
25 α,α,α',α'-tetrametil-1,3- y/o 1,4-xililendiisocianato, 1-isocianato-1-metil-4(3)-isocianatometilciclohexano, 2,4- y/o 2,6-
hexahidrotolulendiisocianato, 1-3- y/o 1,4-fenilendiisocianato, 2,4- y/o 2,6-tolulendiisocianati, 2,4- y/o 4,4'-
difenilmetanodiisocianato y 1,5-diisocianatonaftaleno, y mezclas de los mismos.

30 También se pueden usar en una cantidad de hasta 20% en peso, en relación al peso total de isocianatos (b),
poliisocianatos monómeros que contienen 3 o más grupos isocianato, tales como 4-isocianatometil-1,8-octa-
metilendiisocianato, y poliisocianatos aromáticos tales como 4,4',4''-trifenilmetanotriisocianato y polifenil-
polimetilendiisocianatos obtenidos por fosgenación de condensados de anilina/formaldehído. También son
adecuados, aunque menos preferidos, aductos de poliisocianato preparados a partir de los poliisocianatos
monómeros precedentes y que contienen grupos isocianurato, uretdiona, biuret, uretano, alofanato,
iminooxadiazindiona, carbodiimida y/o oxadiazintriona.

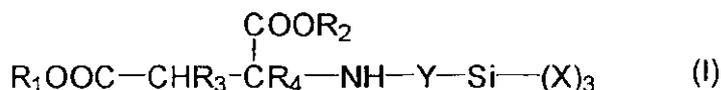
35 Entre los diisocianatos preferidos figuran bis-(4-isocianatociclohexil)-metano, 1,6-hexametilendiisocianato,
diisocianato de isoforona, α,α,α',α'-tetrametil-1,3- y/o 1-4-xililendiisocianato, 2,4- y/o 2,6-tolulendiisocianato y 2,4- y/o
4,4'-difenilmetanodiisocianato. Son especialmente preferidos diisocianato de isoforona, 2,4-tolulendiisocianato y
mezclas de 2,4- y 2,6-tolulendiisocianato.

40 Los diisocianatos (b-i) están presentes en una cantidad de hasta 100% en peso. Cuando se usan monoisocianatos
(b-ii) como único componente monofuncional, los diisocianatos (b-i) están presentes en una cantidad de como
mínimo 20% en peso, preferiblemente de 30% en peso y, más preferiblemente de 40% en peso, y en una cantidad
de como máximo 100% en peso, preferiblemente de 90% en peso, más preferiblemente de 80% en peso y, muy
preferiblemente, de 70% en peso. Los porcentajes precedentes son en relación al peso total de isocianatos (b).

45 Entre los isocianatos (b-ii) adecuados figuran los correspondientes a la fórmula R(NCO) en la que R es lo definido
antes en relación a diisocianatos orgánicos. Entre los monoisocianatos adecuados figuran los correspondientes a los
diisocianatos previamente indicados. Entre los ejemplos figuran isocianato de butilo, isocianato de hexilo, isocianato
de octilo, isocianato de 2-etilhexilo, isocianato de estearilo, isocianato de ciclohexilo, isocianato de fenilo e isocianato
de bencilo.

50 Cuando están presentes monoisocianatos (b-ii) como único componente monofuncional, están presentes en una
cantidad mínima de 0% en peso, preferiblemente de 10% en peso, más preferiblemente de 20% en peso y, muy
preferiblemente, de 30% en peso, y en una cantidad máxima de 80% en peso, preferiblemente de 70% en peso y,
más preferiblemente, de 60% en peso. Los porcentajes precedentes son en relación al peso total de isocianatos (b).

Son compuestos (c) adecuados que contienen grupos silano reactivos los que corresponden a la fórmula I



en la que

X representa grupos orgánicos iguales o diferentes que son inertes frente a grupos isocianato por debajo de 100°C, con tal que al menos dos de estos grupos sean grupos alcoxi o aciloxi, preferiblemente grupos alquilo o alcoxi que tienen de 1 a 4 átomos de carbono y, más preferiblemente, grupos alcoxi,

Y representa un grupo alquileo lineal o ramificado que contiene de 1 a 8 átomos de carbono, preferiblemente un grupo lineal que contiene de 2 a 4 átomos de carbono, o un grupo ramificado que contiene de 5 a 6 átomos de carbono, más preferiblemente un grupo lineal que contiene 3 átomos de carbono,

R₁ y R₂ son idénticos o diferentes y representan grupos orgánicos que son inertes frente a grupos isocianato a una temperatura de 100°C o menos, preferiblemente grupos alquilo que tienen de 1 a 9 átomos de carbono, más preferiblemente grupos alquilo que tienen de 1 a 4 átomos de carbono tales como grupos metilo, etilo o butilo, y

R₃ y R₄ son iguales o diferentes y representan hidrógeno o grupos orgánicos que son inertes frente a grupos isocianato a una temperatura de 100°C o menos, preferiblemente hidrógeno.

Son especialmente preferidos los compuestos en los que X representa grupos metoxi, grupos etoxi o grupos propoxi, más preferiblemente grupos metoxi o etoxi, y Y es un grupo lineal que contiene 3 átomos de carbono.

Los compuestos de fórmula I se preparan haciendo reaccionar aminosilanos que corresponden a la fórmula V



con ésteres del ácido maleico o fumárico que corresponden a la fórmula VI



Entre los ejemplos de aminoalquilalcoxisilanos y aminoalquilaciloxisilanos adecuados que corresponden a la fórmula V figuran 3-aminopropil-triaciloxisilano, 3-aminopropil-metildimetoxisilano, 6-aminohexil-tributoxisilano, 3-aminopropil-trimetoxisilano, 3-aminopropil-trietoxisilano, 3-aminopropilmetildietoxisilano, 5-aminopentil-trimetoxi-silano, 5-aminopentil-trietoxisilano, 4-amino-3,3-dimetilbutil-trimetoxisilano y 3-aminopropil-triisopropoxisilano. Son particularmente preferidos 3-aminopropil-trimetoxisilano y 3-aminopropil-trietoxisilano

Entre los ejemplos de ésteres de ácido maleico o fumárico opcionalmente sustituidos, adecuados para preparar aspartatosilanos figuran los ésteres de dimetilo, dietilo, dibutilo (por ejemplo de di-n-butilo), diamilo, di-2-etilhexilo y ésteres mixtos basados en mezclas de estos y/u otros grupos alquilo de ácido maleico y fumárico; y los correspondientes ésteres de ácido maleico y fumárico sustituido por metilo en la posición 2 y/o 3. Se prefieren los ésteres de dimetilo, dietilo y dibutilo del ácido maleico, siendo especialmente preferidos los ésteres de dietilo.

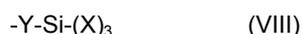
Es conocida la reacción de aminas primarias con ésteres de ácido maleico o ácido fumárico que se describe, por ejemplo, en la patente U.S. 5.364.955.

Los compuestos que corresponden a la fórmula I se usan preferiblemente como componente (c). Para obtener los beneficios de la presente invención, deben estar presentes en una cantidad de como mínimo 10% en peso, preferiblemente de como mínimo 30% en peso, más preferiblemente de como mínimo 50% en peso y, muy preferiblemente, de como mínimo 80% en peso. Además de los compuestos de fórmula I, que son necesarios de acuerdo con la presente invención, el componente (c) puede contener también aminosilanos que no corresponden a la fórmula I, tales como los que corresponden a la fórmula

en la que

X e Y son lo definido previamente y

R₅ representa hidrógeno o un grupo orgánico que es inerte frente a grupos isocianato a una temperatura de 100°C o menos, con tal que R₅ no sea un grupo succinato, preferiblemente hidrógeno o un grupo alquilo, cicloalquilo o aromático que tiene de 1 a 12 átomos de carbono y, más preferiblemente, un grupo alquilo, cicloalquilo o aromático que tiene de 1 a 8 átomos de carbono, o R₅ representa un grupo que corresponde a la fórmula VIII

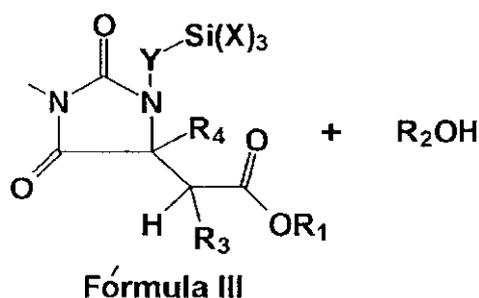
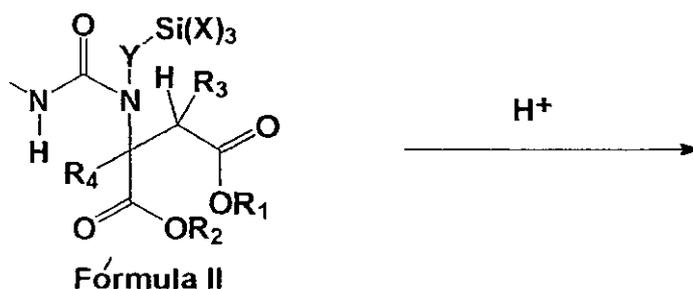


Son ejemplos de aminoalquilalcoxisilanos y aminoalquilaciloxisilanos adecuados de fórmula VII que contienen grupos

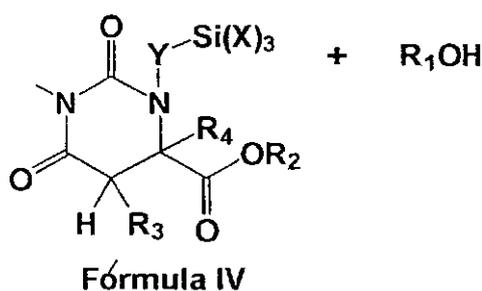
amino primario los compuestos de fórmula V que se han descrito previamente como adecuados para preparar los aspartatosilanos de fórmula I.

- 5 Entre los ejemplos de aminoalquilalcoxisilanos y aminoalquilaciloxisilanos adecuados de fórmula VII que contienen grupos amino secundario figuran N-fenilaminopropil-trimetoxisilano (disponible como A-9669, de OSI Corporation), bis-(γ -trimetoxisililpropil)amina (disponible como A-1170, de OSI Corporation), N-ciclohexilaminopropil-trietoxisilano, N-metilaminopropil-trimetoxisilano, N-butilaminopropil-trimetoxisilano, N-butilaminopropil-triaciloxi-silano, 3-(N-etil)-amino-2-metilpropil-trimetoxisilano, 4-(N-etil)amino-3,3-dimetilbutil-trimetoxisilano y los correspondientes alquil-dietoxi, alquildimetoxi y alquildiacilsilanos, tales como 3-(N-etil)amino-2-metilpropilmetil-dimetoxisilano.

La conversión de los grupos urea no cíclicos en grupos urea cíclicos tiene lugar de acuerdo con la reacción siguiente:



or



10

La reacción se realiza en presencia de un catalizador y calor. Son catalizadores adecuados los ácidos de Brønsted, tales como ácidos minerales, ácidos carboxílicos, ácidos sulfónicos y fenoles. Los catalizadores preferidos son ácidos carboxílicos tales como ácido fórmico, ácido acético, ácido propiónico, ácido 2-etilhexanoico, ácido malónico, ácido ftálico y propano 1,2,3-tricarboxílico. Son especialmente preferidos el ácido acético y el ácido 2-etilhexanoico.

15

Temperaturas altas favorecen la conversión de grupos urea no cíclicos en grupos urea cíclicos. Las temperaturas de reacción adecuadas son de 50 a 200°C. Temperaturas muy bajas requieren tiempos de reacción largos dando por resultado un producto muy amarillo. Temperaturas muy altas requieren sólo tiempos de reacción cortos, pero también resultan productos amarillos. El intervalo preferido para minimizar el desarrollo del color amarillo es de 70 a 130°C, más preferiblemente de 90 a 120°C y, muy preferiblemente, de 100 a 120°C.

20

La conversión de grupos urea no cíclicos en grupos urea cíclicos está acompañada por la liberación de un mol de alcohol del éster de succinilo. El alcohol generado y el catalizador se pueden eliminar de la mezcla de reacción

5 mediante, por ejemplo, destilación en vacío, o pueden dejarse en el producto. Si se dejan en el producto, los alcoholes generados pueden experimentar una reacción de transesterificación con los grupos alcoxi del silano. Que se eliminen o no los alcoholes generados no tienen consecuencias dado que los productos formados con o sin purificación por vacío, cuando se formulan como agentes de selladura o adhesivos experimentan un curado por la humedad resultando composiciones de un comportamiento equivalente.

10 La reacción de transesterificación se puede usar para alterar la reactividad de los polieteruretanos de acuerdo con la invención. Por ejemplo, si un grupo metoxisilano se convierte en un grupo etoxisilano o un grupo butoxisilano, la reactividad de los grupos alcoxisilano resultantes se reducirá sustancialmente. Por el contrario, si un grupo etoxisilano o un grupo butoxisilano se convierte en un grupo metoxisilano, la reactividad de los grupos alcoxisilano resultantes aumentará sustancialmente.

Las composiciones obtenidas por el procedimiento de la presente invención se pueden curar en presencia de agua o humedad para preparar revestimientos, adhesivos o agentes de selladura. Las composiciones curan por "policondensación de silano" a partir de la hidrólisis de grupos alcoxisilano formando grupos Si-OH y posterior reacción con grupos Si-OH o Si-OR formando grupos siloxano (Si-O-Si).

15 Se pueden usar catalizadores ácidos o bases para promover la reacción de curado. Entre los ejemplos figuran ácidos tales como ácido p-toluenosulfónico, sales metálicas tales como dilaurato de dibutilestano, aminas terciarias tales como trietilamina o trietilendiamina, y mezclas de estos catalizadores. Los aminoalquiltrialcoxisilanos básicos de bajo peso molecular, considerados previamente, también aceleran el endurecimiento de los compuestos de acuerdo con la invención.

20 Las composiciones de un componente generalmente pueden estar exentas de disolvente o pueden contener hasta 70%, preferiblemente hasta 80% de disolventes orgánicos, en relación al peso de la composición de un componente, dependiendo de la aplicación particular. Entre los disolventes orgánicos adecuados figuran los que son conocidos de la química de poliuretanos o la química de revestimientos.

25 Las composiciones también pueden contener aditivos conocidos tales como agentes igualadores, agentes humectantes, agentes de control de la fluidez, agentes anticascarilla, agentes antiespumantes, cargas (tales como yeso, caliza, harina, sílice precipitada o pirógena, silicatos de aluminio y ceras de alto punto de ebullición), reguladores de la viscosidad, plastificantes, pigmentos, colorantes, absorbentes de UV y estabilizadores frente a la degradación térmica y oxidante.

30 Las composiciones de un componente se pueden usar con cualesquier sustratos deseados, tales como madera, plásticos, cuero, papel, textiles, vidrio, cerámica, enyesados, mampostería, metales y hormigón. Se pueden aplicar por procedimientos estándar tales como pulverización, esparcimiento, chorreo, colada, inmersión, laminación y extrusión.

Las composiciones de un componente se pueden curar a temperatura ambiente o a elevadas temperaturas. Preferiblemente, las composiciones curables por la humedad se curan a temperatura ambiente.

35 La invención se ilustra adicionalmente, pero no con fines limitativos, mediante los siguientes ejemplos, en los que todas las partes y porcentajes son en peso a no ser que se especifique lo contrario.

Ejemplos

Preparación de aspartato silanofuncional 1

40 Se preparó una resina de aspartato de acuerdo con la patente U.S. 4.364.955. A un matraz de 5 l provisto de agitador, termopar, entrada de nitrógeno y embudo de adición con condensador se añadieron 1483 g (8,27 equiv) de 3-amino-propil-trimetoxisilano (Silquest A-1110, asequible de OSI Corporation). El embudo de adición se usó para admitir 1423,2 g (8,27 equiv) de maleato de dietilo a lo largo de un período de 2 h. La temperatura del reactor se mantuvo a 25°C durante la adición. El reactor se mantuvo a 25°C durante 5 h más, a cuyo término se vertió el producto en recipientes de vidrio y se cerró bajo una atmósfera de nitrógeno. Al cabo de una semana, el índice de insaturación era de 0,6, lo que indicó que la reacción se había completado en aprox. 99%.

Polieterdiol 1

Un polioxipropilendiol (Acclaim 1200, insaturación = 0,007 mequiv/g, asequible de Bayer Corporation) que tiene una funcionalidad de 2 y un peso equivalente de 5783.

Polietermonool 2

50 Se cargó en un reactor de acero inoxidable el monool Neodol 25 (203 g, 1,00 equiv) (asequible de Shell Chemical). Se añadió el complejo hexacianocobaltato de zinc/alcohol t-butílico (0,143 g, preparado como se describe en la patente U.S. 5.482.908) y la mezcla se calentó con agitación en vacío a 130°C durante una hora eliminando indicios de agua del iniciador monool. Se introdujo en el reactor a lo largo de 6 h óxido de propileno (8547 g, 194,2 equiv).

Finalizada la adición de epóxido, se calentó la mezcla a 130°C hasta que no se observó caída de la presión. El producto se depuró en vacío y luego se extrajo del reactor. El poliéter resultante tenía un índice de OH de 6,4, un peso equivalente de 8750, una funcionalidad de 1 y una insaturación de menos de 0,01 mequiv/g.

5 Ejemplo 1. Preparación de poliuretano terminado en urea cíclico/silano reactivo (STP) in situ a partir de una mezcla 74:26 de diol:monool

A un matraz de 5 l de fondo redondo provisto de agitador, termopar, entrada de nitrógeno y embudo de adición con condensador se añadieron 127,9 g (1,15 equiv) de isoforondiisocianato, 2691,6 g (0,047 equiv) de poliéterdiol 1, 946,7 g (0,11 equiv) de polietermonool 2 y 0,78 g de dilaurato de dibutilestaño. La mezcla de reacción se calentó a 60°C durante 8 h hasta que el contenido de NCO fue de 0,58 (teórico = 0,63%). Se añadieron 202,2 g (0,55 equiv) de aspartato silanofuncional 1 y se calentó el matraz a 60° durante una hora hasta que no quedó NCO según determinación por el espectro de IR. Se añadieron 19,9 g de ácido acético glacial y la temperatura se subió a 110°C. La mezcla de reacción se mantuvo a 110°C durante 3 h hasta que el espectro de IR reveló la desaparición del pico de urea y la aparición de un pico de urea cíclico. Se añadieron como secuestrador de la humedad 19,8 g de viniltrimetoxisilano y se añadieron como antioxidante 99 g de hidroxitolueno butilado, 6,1 g de Naugard 445 (asequible de Crompton). El producto resultante tenía una viscosidad de 54.000 mPa a 25°C.

Ejemplo Comparativo 2. Preparación de poliuretano terminado en urea no cíclico/silano reactivo (STP) 2 in situ a partir de una mezcla 74:26 de diol:monool

Un matraz de fondo redondo de 3 l equipado con agitador, entrada de nitrógeno, condensador, calentador y embudo de adición. En el matraz se cargaron 80,0 g (0,72 equiv) de isoforondiisocianato, 1680,4 g (0,31 equiv) de poliéterdiol 1, 591,7 g (0,07 equiv) de polietermonool 2 y 0,53 g de dilaurato de dibutilestaño. La mezcla de reacción se calentó a 60°C durante 8 h hasta que el contenido de NCO fue de 0,60% (teórico = 0,62%). Se añadieron 126,4 g (0,34 equiv) del aspartato silanofuncional 1 y el matraz se calentó a 60°C durante 1 h más hasta que no quedó NCO según se determinó por un espectro de IR. Se añadieron como secuestrador de la humedad 5,5 g de viniltrimetoxisilano y, como antioxidante, 6,2 g de hidroxitolueno butilado y 3,7 g de Naugard 445 (asequible de Crompton). El producto resultante tenía una viscosidad de 34.700 mPa a 25°C.

Envejecimiento por calor de silanos

En botes de acero sin revestir se pusieron 300 g de silano. Cuatro botes de cada resina se pusieron en un horno a 90°C. Se sacó cada semana un bote de cada resina y se determinaron las viscosidades. La tabla siguiente muestra el cambio de la viscosidad en el período de ensayo.

30

Resina	Perfil de viscosidad, mPa.s a 90°C				
	Inicial	1 semana	2 semanas	3 semanas	4 semanas
STP1	421	454	505	449	551
STP 2, Comparación	541	448	210	-	194

Formulación de agentes de selladura de silano

Los STP preparados in situ se formularon como agentes de selladura usando la formulación estándar y los siguientes procedimientos típicos.

35 Procedimiento

La siguiente es la formulación estándar de agente de selladura usada para formular todos los STP para ensayo. Los valores dados para componente de la fórmula son porcentajes en peso del peso total de la fórmula. Se usó una centrifugadora de alta velocidad para mezclar los componentes de la formulación en las etapas que se dan seguidamente. Cada período de mezcla era de un minuto a una velocidad de 2200 rpm del promotor de adherencia. Como desecador se usó un viniltrimetoxisilano (Silquest A-171, asequible de OSI Corporation). La carga usada fue carbonato cálcico de Specialty Minerals Ultra P Flex (tamaño medio de partícula, 0,07 micrómetros). El catalizador usado fue dilaurato de dibutilestaño.

Curado y ensayo de agentes de selladura silano

Las formulaciones de agentes de selladura se colaron sobre hojas de polietileno de 6,35 mm de espesor y se curaron en las condiciones de 20°C y 50% de humedad relativa durante al menos dos semanas antes de ensayar. La resistencia a tracción, el alargamiento porcentual y el módulo del 100% se determinaron de acuerdo con ASTM D-

45

ES 2 381 974 T3

412. Las resistencias de desgarre "C" se determinaron de acuerdo con ASTM D-642. Los resultados se presentan en la Tabla siguiente.

Ejemplo	Alargamiento porcentual, %	Resistencia a tracción, kg/cm ²	Módulo al 100% kg/cm ²	Resistencia al desgarre, kg/h	
Urea cíclico STP1					
3	Inicial (sin calentamiento)	244	21,6	12,5	14
4	1 semana a 70°C	259	24,9	13,1	14
5	1 semana a 90°C	256	22,3	12,5	14,5
6	4 semanas a 70°C	265	23,9	12,4	15
7	4 semanas a 90°C	288	21,8	12,0	14,5
Urea STP 2 Inicial (sin calentamiento)					
8	Urea STP 2 Inicial (sin calentamiento)	379	21,8	10,0	12,7
9	1 semana a 70°C	221	5,5	3,2	3
10	1 semana a 90°C	10	0,7	0,7	2,3
11	4 semanas a 70°C	98	3,1	2,7	5
12	4 semanas a 90°C	10	0,7	0,7	2,3

- 5 Las propiedades de selladura de los ejemplos precedentes demuestran que los polieteruretanos que contienen grupos terminales urea cíclicos/silano reactivos y preparados por el procedimiento in situ de acuerdo con la invención son más estables al calor que los polieteruretanos comparativos que contienen grupos terminales urea no cíclicos/silano reactivos y preparados por el procedimiento in situ.

REIVINDICACIONES

1. Un procedimiento para preparar un polieteruretano curable por la humedad, que contiene grupos terminales urea cíclicos/silano reactivos, que comprende hacer reaccionar en una relación en equivalentes NCO/OH de 1,5:1 a 2,5:1

(a) un componente hidroxilo que contiene

5 (i) de 20 a 100% en peso, en relación al peso del componente (a), de un poliéter que contiene dos grupos hidroxilo y uno o varios segmentos poliéter, en el que los segmentos poliéter tienen un peso molecular numérico medio de como mínimo 3.000 y un grado de insaturación inferior a 0,04 miliequivalentes/g, con tal que la suma de los pesos moleculares numéricos medios de todos los segmentos poliéter por

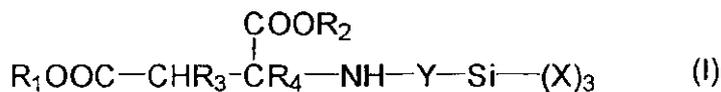
10 (ii) de 0 a 80% en peso, en relación al peso del componente (a), de un poliéter que contiene un grupo hidroxilo y uno o varios segmentos poliéter que tienen un peso molecular numérico medio de 1.000 a 15.000, con

(b) un componente isocianato que contiene

15 (i) de 20 a 100% en peso, en relación al peso del componente (b), de un compuesto que contiene dos grupos isocianato, y

(ii) de 0 a 80% en peso, en relación al peso del componente (b), de un compuesto que contiene un grupo isocianato, con tal que los porcentajes totales de (a-ii) y (b-ii) suban a al menos 10, formando un producto de reacción que contiene isocianato y haciendo reaccionar seguidamente este producto de reacción en una relación en equivalentes de grupos isocianato a grupos reactivos con isocianato de 0,8:1 a 1,1:1 con

20 (c) un compuesto que contiene un grupo reactivo con isocianato y un grupo silano reactivo en el que al menos 10% en moles del componente (c) es un compuesto que corresponde a la fórmula



en la que

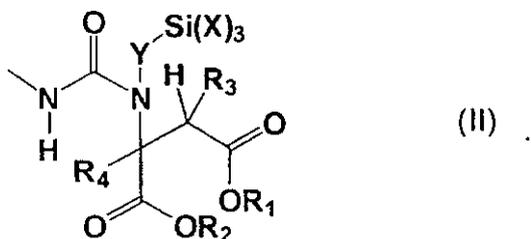
25 X representa grupos orgánicos iguales o diferentes que son inertes frente a grupos isocianato por debajo de 100°C, con tal que al menos dos de estos grupos sean grupos alcoxi o aciloxi,

Y representa un grupo alquileo lineal o ramificado que contiene de 1 a 8 átomos de carbono,

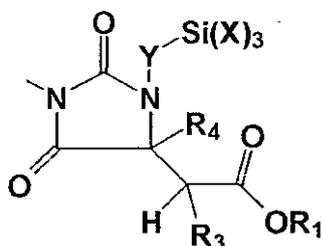
R₁ y R₂ son idénticos o diferentes y representan grupos orgánicos que son inertes frente a grupos isocianato a una temperatura de 100°C o menos, y

30 R₃ y R₄ son iguales o diferentes y representan hidrógeno o grupos orgánicos que son inertes frente a grupos isocianato a una temperatura de 100°C o menos,

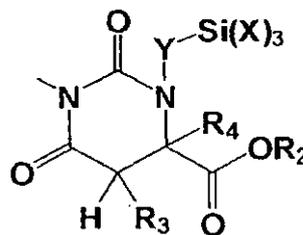
para formar un intermedio polieteruretano que contiene al menos una porción de grupos terminales urea no cíclicos/silano reactivos que corresponden de fórmula II



35 y convirtiendo los grupos urea no cíclicos en grupos urea cíclicos haciendo reaccionar el intermedio polieteruretano en presencia de un catalizador ácido y calentando, formando así grupos terminales urea cíclicos/silano reactivo que corresponden a la fórmula III y/o la fórmula IV



Fórmula III



Fórmula IV

2. El procedimiento de la reivindicación 1, en el que al menos el 50% en moles del componente (c) es un compuesto que corresponde a la fórmula I.
3. El procedimiento de la reivindicación 1, en el que 80% en moles del componente (c) es un compuesto que corresponde a la fórmula I y
- 5 X representa grupos alcoxi iguales o diferentes que tienen de 1 a 4 átomos de carbono,
Y representa un grupo alquileo lineal que contiene de 2 a 4 átomos de carbono, o un grupo alquileo ramificado que contiene de 5 a 6 átomos de carbono,
R₁ y R₂ son idénticos o diferentes y representan grupos alquilo que tienen de 1 a 4 átomos de carbono, y
- 10 R₃ y R₄ representan hidrógeno.
4. El procedimiento de la reivindicación 1, en el que el componente (a-i) está presente en una cantidad de 20 a 90% en peso, en relación al peso de componente (a); y el componente (a-ii) está presente en una cantidad de 10 a 80% en peso, en relación al peso del componente (a).
5. El procedimiento de la reivindicación 2, en el que el componente (a-i) está presente en una cantidad de 20 a 90% en peso, en relación al peso de componente (a); y el componente (a-ii) está presente en una cantidad de 10 a 80% en peso, en relación al peso del componente (a).
- 15 6. El procedimiento de la reivindicación 3, en el que el componente (a-i) está presente en una cantidad de 20 a 90% en peso, en relación al peso del componente (a); y el componente (a-ii) está presente en una cantidad de 10 a 80% en peso, en relación al peso del componente (a).
- 20 7. El procedimiento de la reivindicación 1, en el que el componente (b-i) está presente en una cantidad de 20 a 90% en peso, en relación al peso de componente (b); y el componente (b-ii) está presente en una cantidad de 10 a 80% en peso, en relación al peso de componente (b).
8. El procedimiento de la reivindicación 2, en el que el componente (b-i) está presente en una cantidad de 20 a 90% en peso, en relación al peso de componente (b); y el componente (b-ii) está presente en una cantidad de 10 a 80% en peso, en relación al peso de componente (b).
- 25 9. El procedimiento de la reivindicación 3, en el que el componente (b-i) está presente en una cantidad de 20 a 90% en peso, en relación al peso de componente (b); y el componente (b-ii) está presente en una cantidad de 10 a 80% en peso, en relación al peso de componente (b).
10. El procedimiento de la reivindicación 1, en el que el componente (a-i) está presente en una cantidad de 30 a 80% en peso, en relación al peso de componente (a); y el componente (a-ii) está presente en una cantidad de 20 a 70% en peso, en relación al peso de componente (a).
- 30 11. El procedimiento de la reivindicación 2, en el que el componente (a-i) está presente en una cantidad de 30 a 80% en peso, en relación al peso de componente (a); y el componente (a-ii) está presente en una cantidad de 20 a 70% en peso, en relación al peso de componente (a).
- 35 12. El procedimiento de la reivindicación 3, en el que el componente (a-i) está presente en una cantidad de 30 a 80% en peso, en relación al peso de componente (a); y el componente (a-ii) está presente en una cantidad de 20 a 70% en peso, en relación al peso de componente (a).
- 40 13. El procedimiento de la reivindicación 1, en el que el componente (b-i) está presente en una cantidad de 30 a 80% en peso, en relación al peso de componente (b); y el componente (b-ii) está presente en una cantidad de 20 a 70% en peso, en relación al peso de componente (b).

14. El procedimiento de la reivindicación 2, en el que el componente (b-i) está presente en una cantidad de 30 a 80% en peso, en relación al peso de componente (b); y el componente (b-ii) está presente en una cantidad de 20 a 70% en peso, en relación al peso de componente (b).
- 5 15. El procedimiento de la reivindicación 3, en el que el componente (b-i) está presente en una cantidad de 30 a 80% en peso, en relación al peso de componente (b); y el componente (b-ii) está presente en una cantidad de 20 a 70% en peso, en relación al peso de componente (b).
16. El procedimiento de la reivindicación 1, en el que los segmentos poliéter del componente (a-i) tienen un peso molecular numérico medio de como mínimo 6.000 y los segmentos poliéter del componente (a-ii) tienen un peso molecular numérico medio de 3.000 a 12.000.
- 10 17. El procedimiento de la reivindicación 2, en el que los segmentos poliéter del componente (a-i) tienen un peso molecular numérico medio de como mínimo 6.000 y los segmentos poliéter del componente (a-ii) tienen un peso molecular numérico medio de 3.000 a 12.000.
- 15 18. El procedimiento de la reivindicación 3, en el que los segmentos poliéter del componente (a-i) tienen un peso molecular numérico medio de como mínimo 6.000 y los segmentos poliéter del componente (a-ii) tienen un peso molecular numérico medio de 3.000 a 12.000.
19. El procedimiento de la reivindicación 4, en el que los segmentos poliéter del componente (a-i) tienen un peso molecular numérico medio de como mínimo 6.000 y los segmentos poliéter del componente (a-ii) tienen un peso molecular numérico medio de 3.000 a 12.000.
- 20 20. El procedimiento de la reivindicación 10, en el que los segmentos poliéter del componente (a-i) tienen un peso molecular numérico medio de como mínimo 6.000 y los segmentos poliéter del componente (a-ii) tienen un peso molecular numérico medio de 3.000 a 12.000.