

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 383 890**

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

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 96 Número de solicitud europea: **03796702 .3**  
96 Fecha de presentación: **05.12.2003**  
97 Número de publicación de la solicitud: **1578830**  
97 Fecha de publicación de la solicitud: **28.09.2005**

54 Título: **Poliéter uretanos curables por humedad con grupos urea cíclica/silano reactivo terminales y su uso como agentes de estanqueidad, adhesivos y revestimientos**

30 Prioridad:  
**20.12.2002 US 325029**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:  
**27.06.2012**

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:  
**27.06.2012**

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**

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).

ES 2 383 890 T3

**DESCRIPCIÓN**

Poliéter uretanos curables por humedad con grupos urea cíclica/silano reactivo terminales y su uso como agentes de estanqueidad, adhesivos y revestimientos.

**Campo de la invención**

5 La presente invención se refiere a poliéter uretanos curables por humedad que contienen grupos urea cíclica/silano reactivo terminales y preparados a partir de poliéter polioles con un bajo grado de insaturación y al uso de estos poliéter uretanos como agentes de estanqueidad, adhesivos y revestimientos.

**Antecedentes de la invención**

10 Los poliéter uretanos que contienen grupos silano reactivos, también referidos como poliuretanos con grupos terminales silano (STP) y su uso como agentes de estanqueidad y adhesivos son conocidos y se describen, por ejemplo, en las Patentes de EE.UU. 5.554.709; 4.857.623; 5.227.434 y 6.197.912 y la Patente Internacional WO 02/06367. Los poliuretanos con grupos terminales silano se pueden preparar por diversos procedimientos. En un procedimiento, los poliuretanos con grupos terminales silano se preparan haciendo reaccionar diisocianatos con poliéter polioles para formar prepolímeros con funciones isocianato terminales, que se hacen reaccionar después  
15 con aminosilanos para formar los poliuretanos con grupos terminales silano. Los agentes de estanqueidad se pueden preparar también haciendo reaccionar monooles insaturados con diisocianatos para formar compuestos intermedios que contienen grupos terminales insaturados y convirtiendo después estos grupos insaturados en grupos alcoxisilano por hidrosililación. En otro procedimiento los agentes de estanqueidad se preparan en una etapa por la reacción de poliéter dioles con isocianatosilanos.

20 Para que sean útiles como agentes de estanqueidad los poliuretanos con grupos terminales silano deberían tener un peso molecular medio numérico de 6.000 a 20.000. Un procedimiento para obtener este peso molecular es usar poliéter dioles preparados por el procedimiento de KOH y tener un peso molecular de 2.000 para preparar los prepolímeros con funciones isocianato terminales. La presencia de grupos uretano causa que los productos tengan una alta viscosidad. Para conseguir viscosidades de aplicación adecuadas, se reduce la alta viscosidad por la  
25 adición de mayores cantidades de plastificante y menores cantidades de cargas, dando como resultado productos de sellado más caros.

Otro procedimiento para obtener agentes de estanqueidad de alto peso molecular es usando poliéter dioles de alto peso molecular con un bajo grado de insaturación y preparados usando catalizadores especiales como 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 poliéter dioles, los  
30 agentes de estanqueidad resultantes presentan excelente resistencia a la tracción, pero los agentes de estanqueidad son demasiado frágiles para muchas aplicaciones debido a que la elongación es demasiado baja y el módulo al 100% es demasiado alto.

La preparación de agentes de estanqueidad a partir de mezclas de poliuretanos con grupos terminales silano polifuncionales y monofuncionales es conocida y se describe en las Patentes de EE.UU. 5.554.709 y 4.857.623 y la Patente Internacional WO 02/06367. Sin embargo, estas referencias no divulgan el uso de poliéter polioles con un  
35 bajo grado de insaturación y silanos con funciones aspartato para preparar los agentes de estanqueidad.

La preparación de poliéter uretanos con grupos terminales silano a partir de silanos con funciones aspartato se divulga en la Patente de EE.UU. 5.364.955 y la patente internacional WO 98/18843. En estas dos referencias los poliéteres usados para preparar poliéter uretanos no presentan un bajo grado de insaturación. Además, no se describen mezclas de poliuretanos con grupos terminales silano polifuncionales y monofuncionales. Finalmente, en la última referencia los poliéteres deben contener 15 a 40% en peso de unidades de óxido de etileno.  
40

También el documento EP-A 0 807 649 describe la preparación de poliéter uretanos con funciones terminales silano que comprende grupos de urea cíclica de silanos con funciones aspartato. Sin embargo, los poliéteres usados para preparar poliéter uretanos como se describe en esta referencia, no presentan un bajo grado de insaturación.  
45 Además, no se describen mezclas de poliuretanos con grupos terminales silano polifuncionales y monofuncionales.

La patente internacional WO 00/26271 describe la preparación de poliéter uretanos con funciones terminales silano a partir de poliéter polioles con un bajo grado de insaturación y silanos con funciones aspartato. Los productos se preparan haciendo reaccionar diisocianatos con poliéter dioles de alto peso molecular para formar prepolímeros NCO, que se taponan después con silanos con funciones aspartato para formar poliéter uretanos con grupos  
50 terminales silano. Esta solicitud no describe mezclas de poliéter uretanos con grupos terminales disilano con poliéter uretanos que contienen un grupo silano reactivo.

La patente de EE.UU. 6.265.517 describe un procedimiento similar para preparar poliéter uretanos con funciones terminales silano a partir de poliéter polioles con un bajo grado de insaturación y silanos con funciones aspartato. La patente requiere que el poliol de partida tenga un contenido en monool menor que 31 % en moles y explica que un contenido en monool relativamente alto es muy poco deseable debido a que los monooles reaccionan con los isocianatos reduciendo de ese modo la reticulación y curado del prepolímero. La patente también requiere que se  
55

preparen los silano aspartatos a partir de maleatos de dialquilo en que los grupos alquilo contienen cada uno más de cuatro átomos de carbono.

5 El documento EP-A 0.372.561 describe poliéter uretanos que contienen grupos silano reactivos y son preparados a partir de poliéter polioles con un bajo grado de insaturación. Además, se describen poliéter uretanos que contienen un grupo silano reactivo. Esta solicitud no describe el uso de silanos con funciones aspartato para incorporar los grupos silano reactivos.

10 Las solicitudes en tramitación con la presente EP-A 1 678 229, EP-A 1 678 225, EP-A 1 685 171 y EP-A 1 678 227, describen poliéter uretanos con funciones alcoxisilano que contienen una mezcla de poliéter uretanos que contienen dos o más grupos silano reactivos con poliéter uretanos que contienen un grupo silano reactivo. Los poliéter uretanos que contienen dos o más grupos silano reactivos se preparan a partir de poliéter polioles de alto peso molecular con un bajo grado de insaturación.

15 Las deficiencias de los agentes de estanqueidad precedentes se superaron en las solicitudes en tramitación con la presente EP-A 1 678 226, EP-A 1 678 227, EP-A 1 678 229, EP-A 1 685 171, EP-A 1 678 225 y EP-A 1 678 228, que describen poliéter uretanos con funciones alcoxisilano curables por humedad que contienen los dos poliéter uretanos con dos o más grupos silano reactivos y poliéter uretanos con un grupo silano reactivo. Los poliéter uretanos curables por humedad son adecuados para uso como agentes de estanqueidad, adhesivos y revestimientos que poseen altas resistencias a la tracción y elongaciones y presentan un módulo al 100% reducido cuando se compara con productos existentes.

20 En las solicitudes en tramitación con la presente, el componente de poliéter uretano que contiene dos o más grupos silano reactivos se prepara a partir de poliéter polioles de alto peso molecular con un bajo grado de insaturación. Además, al menos una porción de los grupos silano reactivos presentes en al menos uno de los dos componentes se incorpora por el uso de silanos que contienen grupos amino secundarios.

25 La solicitud en tramitación con la presente EP-A 1 678 227 describe poliéter uretanos curables por humedad en que los grupos silano se incorporan en los poliéter uretanos que tienen dos o más grupos silano reactivos por el uso de ciertos silanos con funciones aspartato. Una desventaja de estos poliéter uretanos curables por humedad es que no son estables en el almacenamiento a temperaturas moderadamente elevadas de 50 a 90°C, que puede estar presente en un tambor almacenado en un clima cálido.

30 De acuerdo con esto, es un objeto de la presente invención proporcionar poliéter uretanos curables por humedad que se puedan curar para proporcionar productos que sean estables en el almacenamiento a temperaturas elevadas y retengan también todas las propiedades valiosas de los poliéter uretanos descritos en las solicitudes en tramitación con la presente precedentes, es decir, los productos son adecuados para uso como agentes de estanqueidad, adhesivos y revestimientos que poseen altas resistencias a la tracción y elongaciones y tienen un módulo al 100% reducido.

35 Este objeto se puede conseguir con los poliéter uretanos curables por humedad según la presente invención que contienen grupos urea cíclica/silano reactivo terminales.

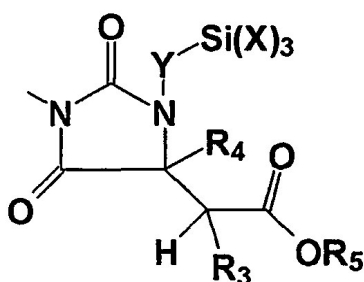
La presente invención se basa en el descubrimiento sorprendente de que los grupos de urea no cíclica formados por la reacción de grupos isocianato y grupos silano aspartato descompuestos de nuevo en los componentes de partida cuando se almacenan a temperaturas elevadas. Según la presente invención esta descomposición se evita convirtiendo los grupos de urea no cíclica en grupos urea cíclica, que son térmicamente estables.

40 Es sorprendente que los poliéter uretanos obtenidos según la presente invención se puedan usar para preparar resinas curadas que posean las mismas propiedades que las obtenidas según las solicitudes en tramitación con la presente debido a que se esperaría que la presencia de grupos de urea cíclica dieran como resultado resinas curadas menos flexibles que no presentarían la misma elongación y módulo al 100% que las resinas curadas preparadas a partir de poliéter uretanos con grupos urea no cíclica.

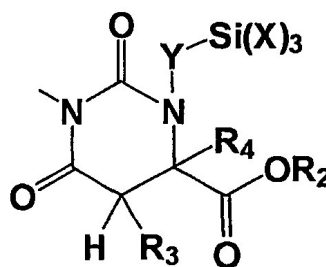
#### 45 **Sumario de la invención**

La presente invención se refiere a poliéter uretanos curables por humedad con grupos urea cíclica/ silano reactivo terminales y que contienen:

50 a) 20 a 100% en peso, basado en el peso de a) y b), de un poliéter uretano que contiene dos o más grupos urea cíclica/silano reactivo terminales y uno o más segmentos de poliéter, en los que los segmentos de poliéter tienen un peso molecular medio numérico de al menos 3.000 y un grado de insaturación menor que 0,04 miliequivalentes/g, siempre que la suma de los pesos moleculares medios numéricos de todos los segmentos de poliéter por molécula promedie 6.000 a 20.000 y en los que los grupos urea cíclica/silano reactivo terminales corresponden a la fórmula VIII y/o IX.



Fórmula VIII



Fórmula IX

en la que

X representa grupos orgánicos idénticos o diferentes que son inertes a grupos isocianato por debajo de 100°C, siempre que al menos dos de estos grupos sean grupos alcoxi o aciloxi,

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

R<sub>2</sub> y R<sub>5</sub> son idénticos o diferentes y representan grupos orgánicos que son inertes a grupos isocianato a una temperatura de 100°C o menos y

R<sub>3</sub> y R<sub>4</sub> son idénticos o diferentes y representan hidrógeno o grupos orgánicos que son inertes a los grupos isocianato a una temperatura de 100°C o menor y

10 b) 0 a 80% en peso, basado en el peso de a) y b), de un poliéter uretano que contiene un grupo silano reactivo y uno o más segmentos poliéter con un peso molecular medio numérico de 1.000 a 15.000.

La presente invención también se refiere a composiciones de agente de estanqueidad, adhesivo y revestimiento que contienen estos poliéter uretanos.

#### Descripción detallada de la invención

15 En los poliéter uretanos curables por humedad, según la presente invención, los poliéter uretanos a) están presentes en una cantidad mínima de al menos 20% en peso, preferiblemente 30% en peso y más preferiblemente 40% en peso. La cantidad máxima de polímeros a) es 100% en peso, preferiblemente 90% en peso, más preferiblemente 80% en peso y lo más preferiblemente 70% en peso. Los poliéter uretanos b) están presentes en una cantidad mínima de 0% en peso, preferiblemente 10% en peso, más preferiblemente 20% en peso y lo más preferiblemente 30% en peso. La cantidad máxima de polímeros b) es 80% en peso, preferiblemente 70% en peso y más preferiblemente 60% en peso. Los porcentajes precedentes están basados en el peso total de poliéter uretanos a) y b).

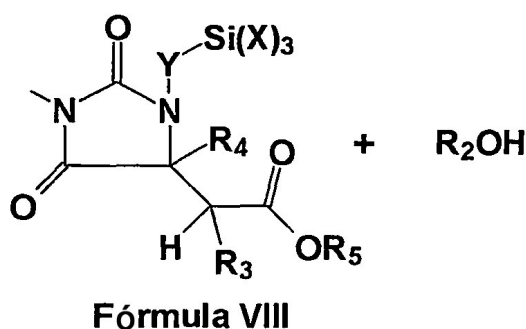
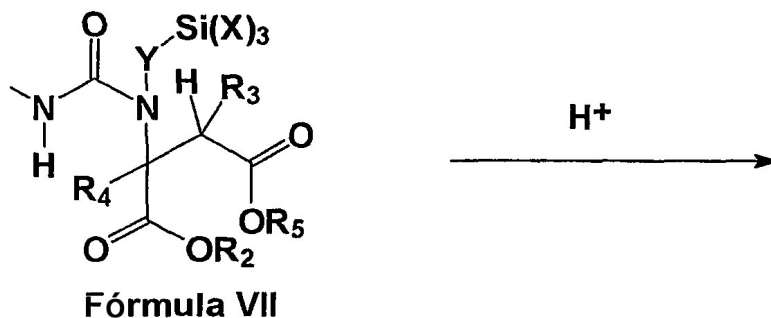
25 Los polímeros adecuados para uso como componente a) incluyen poliéter uretanos que contienen uno o más, preferiblemente uno, segmentos de poliéter con un peso molecular medio numérico de 3.000 a 20.000, preferiblemente 6.000 a 15.000 y más preferiblemente 8.000 a 12.000. Cuando los segmentos de poliéter presentan un peso molecular medio numérico de 3.000, por ejemplo, entonces dos o más de estos segmentos deben estar presentes de manera que los pesos moleculares promedio numéricos de todos los segmentos de poliéter por molécula promedian 6.000 a 20.000. Los polímeros a) también contienen dos o más, preferiblemente dos, grupos urea cíclica/silano reactivo terminales. Los grupos silano reactivos se incorporan por la reacción de un grupo isocianato con un aspartato silano correspondiente a la fórmula I para formar un grupo urea no cíclica/silano reactivo y convertir después la urea no cíclica en una urea cíclica en presencia de un catalizador y calor. -

35 Según la presente invención, el término "grupo silano reactivo" significa un grupo silano que contiene al menos dos grupos alcoxi o aciloxi como se define por sustituyente "X". Un grupo silano que contiene dos o tres grupos alcoxi y/o aciloxi se considera que es un grupo silano reactivo. También, un uretano es un compuesto que contiene uno o más grupos uretano y/o urea. Estos compuestos contienen preferiblemente uno o más grupos uretano y opcionalmente pueden contener grupos urea. Más preferiblemente, estos compuestos contienen tanto grupos uretano como urea.

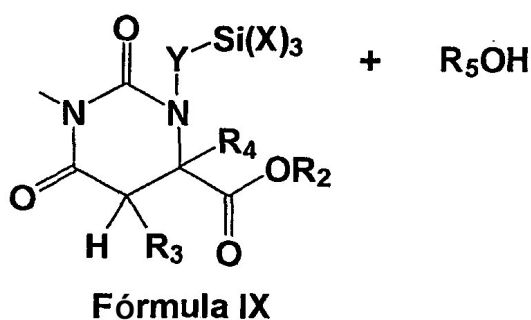
40 Los polímeros a) se pueden preparar por diversos procedimientos. Por ejemplo, se pueden preparar haciendo reaccionar un poliéter de alto peso molecular que contiene al menos dos grupos isocianato reactivos, preferiblemente grupos hidroxilo, con un exceso de un poliisocianato, preferiblemente un diisocianato, para formar un prepolímero NCO. El prepolímero NCO resultante se hace reaccionar con un aspartato silano que corresponde a la fórmula I para formar un compuesto intermedio de poliéter uretano que contiene grupos urea no cíclica/silano reactivos, terminales, que se hacen reaccionar después en presencia de un catalizador y calor para formar los polímeros a). Los polímeros a) se pueden preparar también haciendo reaccionar un exceso de un poliisocianato con un aspartato silano para formar un monoisocianato, haciendo reaccionar después el monoisocianato con un poliéter

de alto peso molecular para formar un compuesto intermedio de poliéter uretano que contiene grupos urea no cíclica/silano reactivos, terminales, que se hace reaccionar después en presencia de un catalizador y calor para formar los polímeros a).

La conversión de los grupos urea no cíclica en grupos urea cíclica tiene lugar según la siguiente reacción:



o



5

La reacción se lleva a cabo en presencia de un catalizador y calor. Son catalizadores adecuados: ácidos de Bronsted, tales como ácidos minerales, ácidos carboxílicos, ácidos sulfónicos y fenoles. Son catalizadores preferidos: 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 ácido acético y ácido 2-etilhexanoico.

10

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

15

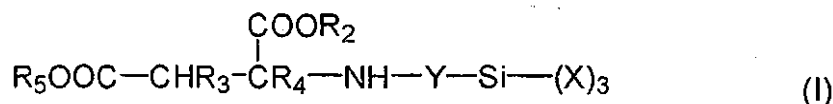
La conversión de grupos urea no cíclica en grupos urea cíclica va acompañada por la liberación de un mol de alcohol del éster succínico. El alcohol generado y el catalizador se pueden eliminar de la mezcla de reacción, por ejemplo, por destilación a vacío o se pueden dejar en el producto. Si se dejan en el producto los alcoholes liberados deben experimentar una reacción de transesterificación con los grupos alcoxi en el silano. Si se eliminan los alcoholes liberados o no es indiferente, puesto que los productos formados con o sin purificación a vacío, cuando se formulan

20

en un agente de estanqueidad o adhesivo, experimentan curado por humedad para dar composiciones curadas de rendimiento equivalente.

La reacción de transesterificación se puede usar para modificar la reactividad de los poliéter uretanos según la invención. Por ejemplo, si un grupo metoxisilano se transforma 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 transforma en un grupo metoxisilano, la reactividad de los grupos alcoxisilano resultantes aumentará sustancialmente.

Los aspartato silanos adecuados para preparar los polímeros a) son los que corresponden a la fórmula I



10 en la que:

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

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

R<sub>2</sub> y R<sub>5</sub> son idénticos o diferentes y representan grupos orgánicos que son inertes a grupos isocianato a una temperatura de 100°C o menos, preferiblemente grupos alquilo con 1 a 9 átomos de carbono, más preferiblemente grupos alquilo con 1 a 4 átomos de carbono, tales como grupos metilo, etilo o butilo y

20 R<sub>3</sub> y R<sub>4</sub> son idénticos o diferentes y representan hidrógeno o grupos orgánicos que son inertes a los grupos isocianato a una temperatura de 100°C o menor, preferiblemente hidrógeno.

Se prefieren especialmente compuestos en que X representa grupos metoxi, etoxi o grupos propoxi, más preferiblemente grupos metoxi o etoxi e 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 II



con ésteres de ácido maleico o fumárico que corresponden a fórmula III



Ejemplos de aminoalquil alcoxisilanos y aminoalquil aciloxisilanos adecuados que corresponden a la fórmula II incluyen: 3-aminopropil-triaciloxisilano, 3-aminopropil-metildimetoxisilano; 6-aminohexil-tributoxisilano; 3-amino-  
30 propil-trimetoxisilano; 3-aminopropil-trietoxisilano; 3-aminopropil-metildiétoxisilano; 5-aminopentil-trimetoxisilano; 5-aminopentil-trietoxisilano; 4-amino-3,3-dimetilbutil-trimetoxisilano y se prefieren en particular 3-aminopropil-triisopropoxisilano, 3-aminopropil-trimetoxisilano y 3-aminopropil-trietoxisilano.

Ejemplos de ésteres de ácido maleico o fumárico opcionalmente sustituidos adecuados para preparar los aspartato silanos incluyen los ésteres dimetílico, dietílico, dibutílico (por ejemplo, di-n-butílico), diamílico, di-2-etilhexílico y los ésteres mixtos basados en mezcla de éstos y/u otros grupos alquilo de ácido maleico y ácido fumárico y los correspondientes ésteres de ácido maleico y fumárico sustituidos por metilo en la posición 2 y/o 3. Los ésteres dimetílico, dietílico y dibutílico sustituidos por metilo en la posición 2 y/o 3. Los ésteres dimetílico, dietílico y dibutílico de ácido maleico son preferidos, mientras que son especialmente preferidos los ésteres dietílicos.

40 La reacción de aminas primarias con ésteres de ácido maleico o fumárico para formar los aspartato silanos de fórmula III es conocida y se describe, por ejemplo, en la Patente de EE.UU. 5.364.955.

Poliisocianatos que se pueden usar para preparar los polímeros a) son conocidos e incluyen diisocianatos orgánicos monómeros representados por la fórmula, R(NCO)<sub>2</sub>, en que R representa un grupo orgánico obtenido por eliminación de los grupos isocianato de un diisocianato orgánico con un peso molecular de 112 a 1.000, preferiblemente 140 a 400. Los diisocianatos preferidos son los representados por la fórmula anterior en que R  
45 representa un grupo hidrocarbonado alifático divalente que tiene de 4 a 18 átomos de carbono, un grupo hidrocarbonado cicloalifático divalente que tiene de 5 a 15 átomos de carbono, un grupo hidrocarbonado aralifático divalente que tiene de 7 a 15 átomos de carbono o un grupo hidrocarbonado aromático divalente que tiene 6 a 15 átomos de carbono.

- 5 Ejemplos de diisocianatos orgánicos adecuados incluyen: diisocianato de 1,4-tetrametileno, diisocianato de 1,6-hexametileno, diisocianato de 2,2,4-trimetil-1,6-hexametileno, diisocianato de 1,12-dodecametileno, 1,3- y 1,4-diisocianato de ciclohexano, 1-isocianato-2-isocianatometilciclopentano, 1-isocianato-3-isocianatometil-3,5,5-trimetilciclohexano (diisocianato de isoforona o IPDI), bis-(4-isocianato-ciclohexil)-metano, 1,3- y 1,4-bis-(isocianatometil)-ciclohexano, bis-(4-iso-cianatociclo-hexil)-metano, 2,4'-diisocianato-diciclohexilmetano, bis-(4-isocianato-3-metilciclohexil)-metano, diisocianato de  $\alpha,\alpha,\alpha',\alpha'$ -tetrametil-1,3- y/o -1,4-xilileno, 1-isocianato-1-metil-4(3)-isocianatometil ciclohexano, diisocianatos de 2,4- y/o 2,6-hexahidro-toluileno, diisocianato de 1,3- y/o 1,4-fenileno, diisocianato de 2,4- y/o 2,6-toluileno, diisocianato de 2,4- y/o 4,4'-difenilmetano y 1,5 diisocianatonaftaleno y mezclas de los mismos.
- 10 También se pueden usar poliisocianatos monoméricos que contienen 3 o más grupos isocianato tales como diisocianato de 4-isocianatometil-1,8-octam-etileno y poliisocianatos aromáticos tales como triisocianato de 4,4',4"-trifenilmetano y polifenil-pocaltileno poliisocianatos obtenidos por fosgenación de condensados de anilina/formaldehído. También son adecuados, aunque menos preferidos, los aductos de poliisocianato preparados a partir de los poliisocianatos monoméricos precedentes y que contienen grupos isocianurato, uretdiona, biuret, uretano, alofanato, iminooxadiazina diona, carbodiimida y/u oxadiazinetrióna.
- 15 Los diisocianatos preferidos incluyen bis-(4-isocianatociclohexil)-metano, diisocianato de 1,6-hexametileno, diisocianato de isoforona, diisocianato de  $\alpha,\alpha,\alpha',\alpha'$ -tetrametil-1,3- y/o -1,4-xilileno, diisocianato de 2,4- y/o 2,6-toluileno y diisocianato de 2,4- y/o 4,4'-difenilmetano. Se prefieren especialmente diisocianato de isoforona, diisocianato de 2,4-toluileno y mezclas de diisocianato de 2,4- y 2,6-toluileno.
- 20 Los polioles adecuados para preparar los polímeros a) son poliéter polioles, en algunos casos polioxiopropileno polioles, en muchos casos dioles, con un peso molecular medio numérico de 3.000 a 20.000, preferiblemente 6.000 a 15.000 y más preferiblemente 8.000 a 12.000. Los poliéteres pueden presentar un grado de insaturación máximo total menor que 0,04 miliequivalentes/g, en algunos casos menor que 0,02 meq/g (meq/g), en otros casos menor que 0,01 meq/g y en algunas situaciones 0,007 meq/g o menos. La cantidad de insaturación variará dependiendo del procedimiento usado para preparar el poliéter así como el peso molecular del poliéter. Dichos poliéter dioles son conocidos y se pueden producir, como ejemplo no limitante, por la propoxilación de moléculas iniciadoras adecuadas. Como otro ejemplo no limitante, se pueden usar cantidades minoritarias (hasta 20% en peso, basado en el peso del polioliol) de óxido de etileno. Si se usa óxido de etileno, se puede usar como el iniciador o para taponar los grupos poli(óxido de propileno). Ejemplos no limitantes de moléculas iniciadoras adecuadas incluyen 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.
- 25 Se conocen procedimientos adecuados para preparar poliéter polioles 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. Se preparan preferiblemente usando cianidas de metal doble como catalizadores.
- 30 Además de los poliéter polioles, también se pueden usar cantidades minoritarias (hasta 20% en peso, basado en el peso del polioliol) de alcoholes dihidricos y trihidricos de bajo peso molecular con un peso molecular 32 a 500. Ejemplos adecuados incluyen etilenglicol, 1,3-butandiol, 1,4-butandiol, 1,6-hexandiol, glicerina o trimetilolpropano. Sin embargo, el uso de alcoholes de bajo peso molecular es menos preferido.
- 35 También es posible según la presente invención usar aminopoliéteres en vez de los poliéter polioles. Los aminopoliéteres se pueden preparar por aminación de los correspondientes poliéter polioles de una manera conocida.
- 40 Cuando se preparan polímeros a) a partir de un diisocianato, un diol y un aspartato silano, el diisocianato se hace reaccionar con el diol en una relación equivalente de grupos isocianato a grupos hidroxilo de aproximadamente 2:1 para formar un prepolímero NCO. Además del aducto 2/1 del diisocianato y diol, también se forman cantidades minoritarias de oligómeros de mayor peso molecular, tales como el aducto 3/2, etc. Cuando se forman estos oligómeros, la mezcla de reacción también contiene una cantidad minoritaria de diisocianato no reaccionado, que se puede eliminar, por ejemplo, por destilación o que puede permanecer en la mezcla de reacción.
- 45 El prepolímero NCO se hace reaccionar después con el aspartato silano en una relación equivalente de grupos isocianato a grupos amino de aproximadamente 1:1. El compuesto intermedio de poliéter uretano resultante a) contiene los productos de reacción de los prepolímeros NCO con los aspartato silanos y opcionalmente los polímeros c), que son los productos de reacción de diisocianatos monoméricos con los aspartato silanos. Los polímeros c) están presentes preferiblemente en una cantidad menor que 2% en peso, más preferiblemente menor que 1% en peso, basado en el peso de poliéter uretano a). Cuando están presentes los polímeros c), están presentes preferiblemente en una cantidad de al menos 0,1% en peso, más preferiblemente al menos 0,5% en peso, basado en el peso del poliéter uretano a).
- 50 De manera similar a los polímeros a), los polímeros b) también contienen uno o más segmentos de poliéter, pero sólo contienen un grupo silano reactivo. Los polímeros b) se pueden preparar por diversos procedimientos. Por ejemplo, se pueden preparar haciendo reaccionar un poliéter de alto peso molecular que contiene un grupo reactivo

de isocianato, preferiblemente un grupo hidroxilo, con un exceso de un poliisocianato, preferiblemente un diisocianato. La cantidad del isocianato y poliéter se elige de manera que el producto resultante contenga un grupo isocianato.

5 Por ejemplo, cuando se hace reaccionar un diisocianato con un monool usando mezclas equimolares de los agentes reaccionantes, el producto resultante contiene un promedio de un grupo isocianato. Además del compuesto intermedio de monoisocianato, que es el aducto 1/1 del monool y diisocianato, la mezcla de reacción también contiene cantidades minoritarias de polímeros no funcionales d), que se forman por la reacción de dos moléculas del monool con un molécula del diisocianato. La mezcla de reacción también puede contener una cantidad minoritaria de diisocianato no reaccionado, que puede retirarse, por ejemplo, por destilación o que puede permanecer en la mezcla de reacción.

Según la presente invención también es posible hacer reaccionar cantidades adicionales del monool con el diisocianato. Cuando la reacción se lleva a cabo de esta manera, se forman cantidades adicionales de polímeros no funcionales d). Estos polímeros quedan en la mezcla de reacción y actúan como Plastificantes durante el uso posterior de los poliéter uretanos curables por humedad según la invención.

15 La mezcla de reacción que contiene el compuesto intermedio de monoisocianato se hace reaccionar con un compuesto que contiene un grupo reactivo isocianato, preferiblemente un grupo -NH y uno o más, preferiblemente un grupo silano reactivo para formar poliéter uretano b). La mezcla de reacción también contiene los polímeros e), que son los productos de reacción de cualquier diisocianato monomérico presente en la mezcla de reacción con los silanos reactivos de isocianato. Los polímeros e) se consideran una parte del poliéter uretano b), incluso aunque contengan dos grupos silano reactivos.

Los polímeros no funcionales d) están presentes preferiblemente en una cantidad menor que 60% en peso, más preferiblemente menor que 30% en peso y lo más preferiblemente menor que 10% en peso, basado en el peso de poliéter uretano b). Cuando están presentes los polímeros d), están presentes preferiblemente en una cantidad de al menos 0,1 % en peso, más preferiblemente al menos 0,5% en peso.

25 Los polímeros e) están presentes preferiblemente en una cantidad menor que 2% en peso, más preferiblemente menor que 1% en peso, basado en el peso del poliéter uretano b). Cuando están presentes los polímeros e), están presentes preferiblemente en una cantidad de al menos 0,1 % en peso y más preferiblemente al menos 0,5% en peso, basado en el peso del poliéter uretano a).

30 Los polímeros b) se pueden preparar también invirtiendo estas etapas y haciendo reaccionar un exceso de un poliisocianato con un silano reactivo con isocianato y haciendo reaccionar después el compuesto intermedio resultante con el poliéter de alto peso molecular. También se formarán mezclas de los polímeros b), d) y e) cuando las etapas del procedimiento se lleven a cabo en este orden.

35 Los poliisocianatos adecuados para preparar los polímeros b) son los expuestos previamente como indicados para preparar los polímeros a). Se prefieren diisocianatos monoméricos. También son adecuados los prepolímeros NCO difuncionales indicados previamente para preparar los polímeros a). Si el prepolímero NCO contiene segmentos de poliéter de alto peso molecular, entonces también se pueden usar monooles de bajo peso molecular para preparar los compuestos intermedios de monoisocianato descritos previamente.

40 Monooles adecuados para preparar los polímeros b) son poliéter monooles con un peso molecular medio numérico de 1.000 a 15.000, preferiblemente 3.000 a 12.000 y más preferiblemente 6.000 a 12.000. Los poliéter monooles se preparan por alcoxilación de compuestos de partida monofuncionales con óxidos de alqueno, 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, basado en el peso del poliéter. Los poliéteres se preparan preferiblemente por el procedimiento de KOH o por catálisis de cianida de metal mixto. El último procedimiento da como resultado productos con un bajo grado de insaturación.

45 En muchos casos, los poliéteres, que pueden ser como ejemplo no limitante poli(óxido de propileno) poliéteres presentan un grado máximo total de insaturación menor que 0,04 miliequivalentes/g (meq/g) en algunos casos menor que 0,02 meq/g, en otros casos menor que 0,01 meq/g y en algunas situaciones 0,007 meq/g o menos. La cantidad de insaturación variará dependiendo del procedimiento usado para preparar el poliéter así como el peso molecular del poliéter. Dichos poliéter monooles son conocidos y se pueden producir, como ejemplo no limitante por los procedimientos indicados previamente para preparar poliéteres, siendo un ejemplo no limitante los polioxipropileno polioles por la propoxilación de moléculas iniciadoras adecuadas. En otro ejemplo no limitante, también se pueden usar cantidades minoritarias (hasta 20% en peso, basado en el peso del poliéter) de óxido de etileno. Como con los poliéteres a-i), si se usa óxido de etileno, se puede usar como el iniciador o para taponar los grupos poli(óxido de propileno).

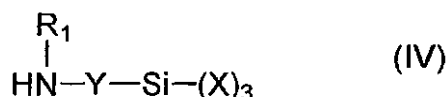
55 Ejemplos de moléculas iniciadoras adecuadas incluyen alcoholes alifáticos, cicloalifáticos y aralifáticos, fenol y fenoles sustituidos, tales como metanol, etanol, los propanoles isoméricos, butanoles, pentanoles y hexanoles, ciclohexanol y compuestos de mayor peso molecular tales como nonilfenol, 2-etilhexanol y una mezcla de alcoholes



primarios, lineales, C<sub>12</sub> a C<sub>15</sub>, (Neodol 25, disponible en Shell). También son adecuados los alcoholes insaturados tales como alcohol alílico y ésteres con funciones hidroxilo tales como acetato de hidroxietilo y acrilato de hidroxietilo. Se prefieren los monohidroxocompuestos de mayor peso molecular, especialmente nonilfenol y mezclas de alcoholes primarios, lineales, C<sub>12</sub> a C<sub>15</sub>.

- 5 También es posible según la presente invención usar monoaminopoliéteres en vez de los poliéter monooles. Estos aminopoliéteres se pueden preparar por aminación de los correspondientes poliéter monooles de manera conocida.

Los silanos reactivos con isocianato adecuados para uso en la preparación de los polímeros b) por los procedimientos precedentes incluyen los que corresponden a la fórmula:

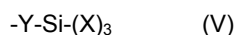


- 10 en la que

X e Y son como se definió previamente y

R<sub>1</sub> representa hidrógeno o un grupo orgánico que es inerte a los grupos isocianato a una temperatura de 100°C o menos, preferiblemente hidrógeno o un grupo alquilo, cicloalquilo o aromático con 1 a 12 átomos de carbono y más preferiblemente un grupo alquilo, cicloalquilo o aromático con 1 a 8 átomos de carbono o R<sub>1</sub> representa un grupo que corresponde a la fórmula V

- 15

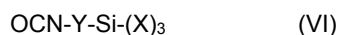


Ejemplos de aminoalquil alcoxisilanos y aminoalquil aciloxisilanos adecuados de fórmula IV, que contienen grupos amino primarios, son los compuestos de fórmula II que se han descrito previamente como adecuados para preparar los aspartato silanos de fórmula I.

- 20 Ejemplos de aminoalquil alcoxisilanos y aminoalquil aciloxisilanos adecuados de fórmula IV, que contienen grupos amino secundarios, incluyen los aspartato silanos descritos previamente que corresponden a la fórmula I y también N-fenilaminopropil-trimetoxisilano (disponible como A-9669 de OSI Corporation), bis-(γ-trimetoxisililpropil)amina (disponible como A-1170 de OSI Corporation), N-ciclohexilaminopropil-trietoxi-silano, N-metilaminopropil-trimetoxisilano, N-butilaminopropil-trimetoxisilano, N-butilaminopropil-triaciloxisilano, 3-(N-etil)amino-2-metilpropil-trimetoxisilano, 4-(N-etil)amino-3,3-dimetilbutil-trimetoxisilano y los correspondientes alquil dietoxi, alquil dimetoxi y alquil diaciloxisilanos, tales como 3-(N-etil)amino-2-metilpropil-metildimetoxisilano.

- 25

También es posible preparar los polímeros b) haciendo reaccionar el poliéter en una etapa con un compuesto que contiene isocianato y grupos alcoxisilano que corresponden a la fórmula VI



- 30 en la que X e Y son como se definió previamente.

Ejemplos de isocianatosilanos adecuados incluyen 3-isocianatopropil-metildimetoxisilano, 3-isocianatopropil-trimetoxisilano y 3-isocianatopropil-trietoxisilano. Se prefiere especialmente 3-isocianatopropil-trimetoxisilano (Silquest Y-5187, disponible en OSI Corporation).

- 35 Cuando los compuestos de fórmula VI se hacen reaccionar con un poliéter monool para preparar los polímeros b), entonces los polímeros c) y d) no se forman.

En vez de usar un aminosilano, también es posible preparar los poliéter uretanos b) usando el hidroxicompuesto obtenido haciendo reaccionar un aminosilano con un carbonato cíclico tal como carbonato de etileno o propileno. El aminosilano también se puede reemplazar con el correspondiente tiosilano o el aducto monofuncional de un isocianatosilano de fórmula VI con un diol o una diamina.

- 40 Según otra realización de la presente invención es posible evitar la necesidad de preparación por separado de un poliéter monool de alto peso molecular convirtiendo el poliéter diol de alto peso molecular en un monool haciéndolo reaccionar con un monoisocianato. Una alternativa más para preparar un poliéter monool es hacer reaccionar un mol de un diol con un cloruro de monoácido. Otro procedimiento para preparar un monool de alto peso molecular es hacer reaccionar un mol de un monool y un mol de un diol con un mol de un diisocianato. Cualquiera o ambos, el monool y el diol, pueden contener segmentos de poliéter de alto peso molecular. Los poliéter monooles obtenidos a partir de estos procedimientos se pueden usar después para preparar los polímeros b) usando los procedimientos descritos previamente.

- 45

Si se usan dos moles de un diisocianato en el último procedimiento, entonces el producto resultante es un monoisocianato que se puede hacer reaccionar con un compuesto reactivo con isocianato que contiene un grupo

alcoxisilano para formar los polímeros b). Otro procedimiento para formar este monoisocianato es hacer reaccionar un prepolímero NCO, tal como los descritos previamente para preparar los polímeros a), con un monoalcohol.

5 Las poliéter monoaminas, que también se han descrito como adecuadas para preparar los polímeros b), se pueden hacer reaccionar de la misma manera que los poliéter monooles. Además, también pueden reaccionar con epoxi silanos para formar los polímeros b).

En otra realización se prepara un poliéter monoool por la alcoxilación de un (met)acrilato de hidroxialquilo. El poliéter monoool resultante se hace reaccionar con un monoisocianato para formar un compuesto intermedio insaturado. Este compuesto intermedio se hace reaccionar después con un aminosilano o un tiosilano para incorporar grupos silano por adición de Michael.

10 Según una realización final de la presente invención es posible preparar los poliéter uretanos a) y b) en una etapa haciendo reaccionar una mezcla de poliéter monooles y poliéter dioles con los diisocianatos. Preferiblemente, está presente un mol de diisocianato por cada equivalente de grupos hidroxilo. El producto resultante contiene una mezcla de prepolímeros NCO, compuestos intermedios de monoisocianato, polímeros no funcionales d) y diisocianato no reaccionado. La mezcla de reacción se hace reaccionar después con el aspartato silano, que se requiere para preparar los poliéter uretanos a), para formar una mezcla de los compuestos intermedios de poliéter uretano a) y b), polímeros no funcionales d) y polímeros c) y e).

20 Cuando los grupos aspartato silano se hacen reaccionar con grupos isocianato para formar los polímeros b), se obtiene un compuesto intermedio de poliéter uretano que contiene grupos urea no cíclica/silano reactivo, terminales. Estos grupos terminales se pueden convertir en grupos urea cíclica /silano reactivo de la misma manera que se describió previamente para los polímeros a). También es posible según la presente invención mezclar los compuestos intermedios de poliéter uretano para los polímeros a) y b) y convertir los grupos urea no cíclica en grupos de urea cíclica al mismo tiempo. Los grupos de urea no cíclica también se pueden convertir en grupos de urea cíclica al mismo tiempo cuando se prepara la mezcla de compuestos intermedios de poliéter uretano en una etapa como se describe en el párrafo precedente.

25 Las composiciones de la presente invención se pueden curar en presencia de agua o humedad para preparar revestimientos, adhesivos o agentes de estanqueidad. Las composiciones curadas por "policondensación de silano" a partir de la hidrólisis de grupos alcoxisilano para formar grupos Si-OH y su posterior reacción con grupos Si-OH o Si-OR para formar grupos siloxano (Si-O-Si).

30 Se pueden usar catalizadores ácidos o bases adecuados para activar la reacción de curado. Los ejemplos incluyen ácidos tales como: ácido paratoluenosulfónico; sales metálicas tales como dilaurato de dibutilestaño; amins terciarias tales como trietilamina o trietilenodiamina y mezclas de estos catalizadores. Los aminoalquil trialcoxi-silanos básicos, de bajo peso molecular previamente divulgados, también aceleran el endurecimiento de los compuestos según la invención.

35 Las composiciones de un componente en general pueden ser sin disolvente o contener hasta 70%, preferiblemente hasta 60% de disolventes orgánicos, basado en el peso de una composición de un componente, dependiendo de la aplicación particular. Los disolventes orgánicos adecuados incluyen los que son conocidos a partir de la química del poliuretano o a partir de la química de revestimiento.

40 Las composiciones también pueden contener aditivos conocidos, tales como agentes de nivelación, agentes humectantes, agentes de control del flujo, agentes contra la descamación, agentes antiespumantes, cargas (tales como yeso, cal, harina, sílice precipitada y/o pirogénica, silicatos de aluminio y ceras de ebullición alta), reguladores de la viscosidad, plastificantes, pigmentos, tintes, absorbedores UV y estabilizantes frente a la degradación térmica y oxidativa.

45 Las composiciones de un componente se pueden usar con cualquier sustrato deseado, tal como madera, plásticos, cuero, papel, textiles, vidrio, cerámica, yeso, masonería, metales y hormigón. Se pueden aplicar por procedimientos estándar, tales como pulverización, revestimiento por esparcido, inundación, fundición, inmersión, compactación con rodillo y extrusión.

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

50 La invención se ilustra además, pero no se desea limitar, por los siguientes ejemplos en que todas las partes y porcentajes son en peso a menos que se especifique de otro modo.

### Ejemplos

#### Preparación de aspartato con funciones silano 1

Se preparó una resina de aspartato según la Patente de EE.UU. 4.364.955. A un matraz de 5 litros provisto de agitador, termopar, entrada de nitrógeno y embudo de adición con condensador se añadieron 1.483 g (8,27

5 equivalentes) de 3-amino-propil-trimetoxisilano (Silquest A-1110, disponible en OSI Corporation). El embudo de adición se usó para admitir 1.423,2 g (8,27 equivalentes) de maleato de dietilo durante un periodo de dos horas. Se mantuvo la temperatura del reactor a 25°C durante la adición. El reactor se mantuvo a 25°C durante unas cinco horas adicionales momento en que se vertió el producto en envases de vidrio y se sellaron en una atmósfera de nitrógeno. Después de una semana el índice de insaturación fue 0,6 indicando que la reacción era ~ 99% completa.

Poliéter diol 1

Un polioxipropileno diol (Acclaim 12200, insaturación = 0,007 meq/g disponible en Bayer Corporation) con una funcionalidad de 2 y un peso equivalente de 5.783.

Poliéter monoool 2

10 Se cargaron 203 g (1,00 eq) de monoool Neodol 25 (disponible en Shell Chemical) en un reactor de acero inoxidable. Se añadió complejo de hexacianocobaltato de cinc y alcohol terc-butílico (0,143 g, preparado como se describe en la Patente de EE.UU. N° 5.482.908) y se calentó la mezcla con agitación a vacío a 130°C durante una hora para retirar trazas de agua del iniciador de monoool. Se introdujo óxido de propileno (8.547 g, 194,2 eq) en el reactor durante 6 horas. Una vez completada la adición de epóxido, se calentó la mezcla a 130° C hasta que tuvo lugar más descenso de la presión. Se arrastró el producto a vacío y después se drenó del reactor. El poliéter resultante tenía un índice de OH de 6,4, un peso equivalente de 8.750, una funcionalidad de 1 y una insaturación menor que meq/g.

Ejemplo 1 - Preparación de Poliuretano con Grupos Terminales Urea Cíclica/Silano Reactivo (STP) 1 in situ a partir de una mezcla diol:monoool 74:26.

20 Un matraz de fondo redondo de 5 litros fue equipado con agitador, entrada de nitrógeno, condensador, calentador y embudo de adición. Al matraz se cargaron 127,9 g (1,15 equivalentes) de diisocianato de isoforona, 2.691,6 g (0,47 eq) del poliéter diol 1, 946,7 g (0,11 eq) de poliéter monoool 2 y 0,78 g de dilaurato de dibutilestaño. La reacción se calentó a 60°C durante 8 horas hasta que el contenido en NCO fue 0,58% (teórico = 0,63%), se añadieron 202,2g (0,55 eq) de aspartato con funciones silano 1 y el matraz se calentó a 60°C durante 1 hora adicional hasta que no quedó NCO como se determinó por un espectro IR. Se añadieron 19,9 g de ácido acético glacial y se elevó la temperatura a 110°C. La mezcla de reacción se mantuvo a 110°C durante tres horas hasta que un espectro IR mostró que el pico de la urea había desaparecido y había parecido un pico de urea cíclica. Se añadieron 19,8 g de vinil trimetoxisilano como eliminador de humedad y se añadieron 9,9 g de hidroxitolueno butilado y 6,1 g de Naugard 445 (disponible en Crompton) como antioxidantes. El producto resultante tenía una viscosidad de 54.000 mPa.s a 25°C.

30 **Ejemplo Comparativo 2** - Preparación de Poliuretano con Grupos Terminales Urea No Cíclica/Silano Reactivo (STP) 2 in situ a partir de una mezcla diol:monoool 74:26

35 Un matraz de fondo redondo de 3 litros fue equipado con agitador, entrada de nitrógeno, condensador, calentador y embudo de adición. Al matraz se cargaron 80,0 g (0,72 eq) de diisocianato de isoforona, 1.680,4 g (0,31 eq) de poliéter diol 1, 591,7 g (0,07 eq) de poliéter monoool 2 y 0,53 g de dilaurato de dibutilestaño. La reacción se calentó a 60°C durante 8 horas hasta que el contenido en NCO fue 0,60% (teórico = 0,62%). Se añadieron 126,4 g (0,34 eq) de aspartato con funciones silano 1 y el matraz se calentó a 60°C durante 1 hora adicional hasta que no quedó NCO como se determinó por un espectro IR. Se añadieron 5,5 g de vinil trimetoxisilano como eliminador de humedad y se añadieron 6,2 g de hidroxitolueno butilado y 3,7 g de Naugard 445 (disponible en Crompton) como antioxidantes. El producto resultante tenía una viscosidad de 34.700 mPa.s a 25°C.

40 Envejecimiento por Calor de Silanos

En botes de acero no revestido en su interior se pusieron 300 g de silano. Se pusieron cuatro botes de cada resina en una estufa a 90°C. Se retiró un bote de cada resina cada semana y se determinaron las viscosidades. La siguiente tabla explica el cambio en la viscosidad durante el periodo de ensayo.

Resina	Perfil de viscosidad, kg/m.s (cps) @ 90°C				
	Inicial	1 semana	2 semanas	3 semanas	4 semanas
STP 1	42,1 (421)	45,4 (454)	50,5 (505)	44,9 (449)	55,1 (551)
STP 2 (Comparación)	54,1 (541)	44,8 (448)	21,0 (210)	---	19,4 (194)

Formulación de Agentes de estanqueidad de Silano

Se formularon los STP en agentes de estanqueidad usando la siguiente formulación y procedimiento típicos. Los STP difuncionales se formularon solos y junto con los STP monofuncionales para demostrar los efectos de estas combinaciones.

5 Procedimiento

Lo siguiente es la formulación de agente de estanqueidad/adhesivo estándar y el procedimiento usado para formular todas las mezclas de diol y diol/ monool. Los valores dados para cada componente de la fórmula son porcentaje en peso del peso total de la fórmula. Se usó un mezclador centrífugo de alta velocidad para mezclar los componentes de la formulación en las etapas dadas más adelante. Cada periodo de mezcla fue de un minuto a una velocidad de 230 rad/s (2.200 rpm).

Etapas 1:

Se cargó en un envase de mezcla seca limpio lo siguiente:

STP (mezcla)	37,5
Plastificante	17,5
Aceleración de Adhesión	0,8
Catalizador	0,1
Desecante	0,5

Se mezclaron los ingredientes durante un minuto a una velocidad de 230 rad/s (2.200 rpm).

15 Etapas 2:

Una porción de la carga se cargó al envase de mezcla.

Carga 23,6

Se mezclaron los ingredientes durante un minuto a una velocidad de 230 rad/s (2.200 rpm).

Etapas 3:

20 Se cargó la carga restante en el envase de mezcla.

Carga 20,0

Se mezclaron los ingredientes durante un minuto a una velocidad de 230 rad/s (2.200 rpm).

Etapas 4:

25 Se raspó el lado del envase de mezcla y se mezclaron los ingredientes durante un minuto adicional a una velocidad de 230 rad/s (2.200 rpm) para incorporar toda carga a la mezcla.

Etapas 5:

Se desgaseó el producto resultante a 50°C y a vacío completo (>28 mm de Hg) durante una hora. El material se usó inmediatamente.

30 Se usó Exxon Jayflex DIDP como el plastificante. Un aminosilano (Silquest A-1120, disponible en OSI Corporation) se usó como activador de la adhesión. Un viniltrimetoxisilano (Silquest A-171, disponible en OSI Corporation) se usó como desecante. La carga usada fue carbonato de calcio precipitado de Specialty Minerals Ultra P Flex (tamaño medio de partícula de 0,07 micrómetros). El catalizador usado fue dilaurato de dibutilestaño.

Curado y ensayo de agentes de estanqueidad de silano

35 Las formulaciones de agente de estanqueidad se fundieron en láminas de polietileno de 0,64 cm (0,25 pulgadas) de espesor y se curaron en condiciones estándar de 20°C, 50% de humedad relativa durante al menos dos semanas antes de ensayo. Se determinaron la resistencia a la tracción, porcentaje de elongación y módulo al 100% según ASTM D-412. Se determinaron las resistencias al desgarro "C" de la boquilla según ASTM D-624. Los resultados se indican en la tabla siguiente.

**Ejemplos 3-12: Propiedades de Tracción para agentes de estanqueidad preparados a partir de STP 1 y STP 2 Comparativo**

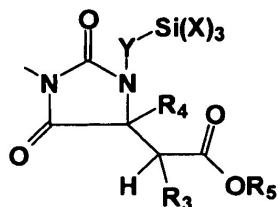
Ejemplo		Porcentaje Elongación (%)	Resistencia Tracción [kPa (psi)]	Módulo al 100% [kPa (psi)]	Resistencia [kN/m (pli)]	Desgarro
Urea cíclica STP 1						
3	Inicial (No Calor)	244	2.130 (309)	1.234 (179)	5,4 (31)	
4	1 s @ 70C	259	2.454 (356)	1.289 (187)	5,4 (31)	
5	1 s @ 90C	256	2.199 (319)	1.227 (178)	5,6 (32)	
6	4 s @ 70C	265	2.358 (342)	1.220 (177)	5,9 (34)	
7	4 s @ 90C	288	2.151 (312)	1.179 (171)	5,6 (32)	
Urea STP 2						
8	Inicial (No Calor)	379	2.144 (311)	993 (144)	4,9 (28)	
9	1 s @ 70C	221	538 (78)	317 (46)	1,2 (7)	
10	1 s @ 90C	10	69 (10)	69 (10)	0,9 (5)	
11	4 s @ 70C	98	303 (44)	269 (39)	1,9 (11)	
12	4 s @ 90C	10	69 (10)	69 (10)	0,9 (5)	

5 Las propiedades del agente de estanqueidad de los ejemplos precedentes demuestran que los poliéter uretanos que contienen grupos urea cíclica/silano reactivo terminales según la invención son más estables al calor que los poliéter uretanos comparativos que contienen grupos urea no cíclica/silano reactivo, terminales.

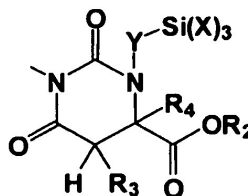
## REIVINDICACIONES

1. Un poliéter uretano curable por humedad, con grupos urea cíclica/silano reactivos terminales y que comprende:

- 5 a) 20 a 100% en peso, basado en el peso de a) y b), de un poliéter uretano que contiene dos o más grupos urea cíclica/silano reactivos terminales y uno o más segmentos de poliéter, en el que los segmentos de poliéter tienen un peso molecular medio numérico de al menos 3.000 y un grado de insaturación menor que 0,04 miliequivalentes/g, a condición de que la suma de los pesos moleculares medios numéricos de todos los segmentos de poliéter por molécula promedie 6.000 a 20.000 y en el que los grupos urea cíclica/silano reactivos terminales corresponden a la fórmula VIII y/o IX.



Fórmula VIII



Fórmula IX

10 en las que

X representa grupos orgánicos idénticos o diferentes que son inertes a grupos isocianato por debajo de 100°C, siempre que al menos dos de estos grupos sean grupos alcoxi o aciloxi,

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

15 R<sub>2</sub> y R<sub>5</sub> son idénticos o diferentes y representan grupos orgánicos que son inertes a grupos isocianato a una temperatura de 100°C o menor y

R<sub>3</sub> y R<sub>4</sub> son idénticos o diferentes y representan hidrógeno o grupos orgánicos que son inertes a los grupos isocianato a una temperatura de 100°C o menor y

20 b) 0 a 80% en peso, basado en el peso de a) y b), de un poliéter uretano que contiene un grupo silano reactivo y uno o más segmentos de poliéter con un peso molecular medio numérico de 1.000 a 15.000.

2. El poliéter uretano según la reivindicación 1, en el que:

X representa grupos alcoxi iguales o diferentes con 1 a 4 átomos de carbono,

Y representa un grupo alquileo lineal que contiene 2 a 4 átomos de carbono o un grupo alquileo ramificado que contiene 5 a 6 átomos de carbono,

R<sub>2</sub> y R<sub>5</sub> son iguales o diferentes y representan grupos alquilo con 1 a 4 átomos de carbono y

25 R<sub>3</sub> y R<sub>4</sub> representan hidrógeno.

3. El poliéter uretano según la reivindicación 1, en el que el grupo silano reactivo del componente b) comprende un grupo urea cíclica/silano reactivo terminal que corresponde a la fórmula VIII o IX.

4. El poliéter uretano según la reivindicación 2, en el que el grupo silano reactivo del componente b) comprende un grupo urea cíclica/silano reactivo terminal que corresponde a la fórmula VIII o IX.

30 5. El poliéter uretano según la reivindicación 1, en el que el poliéter uretano a) está presente en una cantidad de 20 a 90% en peso y el poliéter uretano b) está presente en una cantidad de 10 a 80% en peso, en el que los porcentajes están basados en el peso de a) y b).

6. El poliéter uretano según la reivindicación 2, en el que el poliéter uretano a) está presente en una cantidad de 20 a 90% en peso y el poliéter uretano b) está presente en una cantidad de 10 a 80% en peso, en el que los porcentajes están basados en el peso de a) y b).

7. El poliéter uretano según la reivindicación 3, en el que el poliéter uretano a) está presente en una cantidad de 20 a 90% en peso y el poliéter uretano b) está presente en una cantidad de 10 a 80% en peso, en el que los porcentajes están basados en el peso de a) y b).

40 8. El poliéter uretano según la reivindicación 4, en el que el poliéter uretano a) está presente en una cantidad de 20 a 90% en peso y el poliéter uretano b) está presente en una cantidad de 10 a 80% en peso, en el que los porcentajes están basados en el peso de a) y b).

9. El poliéter uretano según la reivindicación 1, en el que el poliéter uretano a) está presente en una cantidad de 30 a 80% en peso y el poliéter uretano b) está presente en una cantidad de 20 a 70% en peso, en el que los porcentajes están basados en el peso de a) y b).
- 5 10. El poliéter uretano según la reivindicación 2, en el que el poliéter uretano a) está presente en una cantidad de 30 a 80% en peso y el poliéter uretano b) está presente en una cantidad de 20 a 70% en peso, en el que los porcentajes están basados en el peso de a) y b).
11. El poliéter uretano según la reivindicación 3, en el que el poliéter uretano a) está presente en una cantidad de 30 a 80% en peso y el poliéter uretano b) está presente en una cantidad de 20 a 70% en peso, en el que los porcentajes están basados en el peso de a) y b).
- 10 12. El poliéter uretano según la reivindicación 4, en el que el poliéter uretano a) está presente en una cantidad de 30 a 80% en peso y el poliéter uretano b) está presente en una cantidad de 20 a 70% en peso, en el que los porcentajes están basados en el peso de a) y b).
- 15 13. El poliéter uretano según la reivindicación 1, en el que los segmentos de poliéter del poliéter uretano a) tienen un peso molecular medio numérico de al menos 6.000 y los segmentos de poliéter del componente b) tienen un peso molecular medio numérico de 3.000 a 12.000.
14. El poliéter uretano según la reivindicación 2, en el que los segmentos de poliéter del poliéter uretano a) tienen un peso molecular medio numérico de al menos 6.000 y los segmentos de poliéter del componente b) tienen un peso molecular medio numérico de 3.000 a 12.000.
- 20 15. El poliéter uretano según la reivindicación 3, en el que los segmentos de poliéter del poliéter uretano a) tienen un peso molecular medio numérico de al menos 6.000 y los segmentos de poliéter del componente b) tienen un peso molecular medio numérico de 3.000 a 12.000.
16. El poliéter uretano según la reivindicación 4, en el que los segmentos de poliéter del poliéter uretano a) tienen un peso molecular medio numérico de al menos 6.000 y los segmentos de poliéter del componente b) tienen un peso molecular medio numérico de 3.000 a 12.000.
- 25 17. El poliéter uretano según la reivindicación 5, en el que los segmentos de poliéter del poliéter uretano a) tienen un peso molecular medio numérico de al menos 6.000 y los segmentos de poliéter del componente b) tienen un peso molecular medio numérico de 3.000 a 12.000.
18. El poliéter uretano según la reivindicación 6, en el que los segmentos de poliéter del poliéter uretano a) tienen un peso molecular medio numérico de al menos 6.000 y los segmentos de poliéter del componente b) tienen un peso molecular medio numérico de 3.000 a 12.000.
- 30 19. El poliéter uretano según la reivindicación 7, en el que los segmentos de poliéter del poliéter uretano a) tienen un peso molecular medio numérico de al menos 6.000 y los segmentos de poliéter del componente b) tienen un peso molecular medio numérico de 3.000 a 12.000.
20. El poliéter uretano según la reivindicación 8, en el que los segmentos de poliéter del poliéter uretano a) tienen un peso molecular medio numérico de al menos 6.000 y los segmentos de poliéter del componente b) tienen un peso molecular medio numérico de 3.000 a 12.000.
- 35 21. El poliéter uretano según la reivindicación 9, en el que los segmentos de poliéter del poliéter uretano a) tienen un peso molecular medio numérico de al menos 6.000 y los segmentos de poliéter del componente b) tienen un peso molecular medio numérico de 3.000 a 12.000.
22. El poliéter uretano según la reivindicación 10, en el que los segmentos de poliéter del poliéter uretano a) tienen un peso molecular medio numérico de al menos 6.000 y los segmentos de poliéter del componente b) tienen un peso molecular medio numérico de 3.000 a 12.000.
- 40 23. El poliéter uretano según la reivindicación 11, en el que los segmentos de poliéter del poliéter uretano a) tienen un peso molecular medio numérico de al menos 6.000 y los segmentos de poliéter del componente b) tienen un peso molecular medio numérico de 3.000 a 12.000.
- 45 24. El poliéter uretano según la reivindicación 12, en el que los segmentos de poliéter del poliéter uretano a) tienen un peso molecular medio numérico de al menos 6.000 y los segmentos de poliéter del componente b) tienen un peso molecular medio numérico de 3.000 a 12.000.
25. Una composición de agente de estanqueidad, adhesivo o revestimiento que contiene el poliéter uretano con funciones alcoxisilano curable por humedad, según la reivindicación 1.
- 50